

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**DLR** Projektträger

---

**Zuwendungsempfänger:**

cynora GmbH, Hermann-von-Helmholtz-  
Platz 1, 76344 Eggenstein-  
Leopoldshafen

Karlsruher Institut für Technologie KIT,  
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe

**Förderkennzeichen:** 01LY0820A + B

---

**Vorhabensbezeichnung:** cySolar- Neue Organische Solarzellen durch geordnete  
Donor-Akzeptor-Komplexe

---

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.01.2011 – 31.12.2012

---

# Abschlussbericht

## I. Kurze Darstellung zu

### 1. Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Projekts war die Entwicklung eines neuen Solarzellenkonzeptes mit hohem Wirkungsgrad unter Minimierung der Herstellungskosten. Dies sollte unter Verwendung kostengünstiger Materialien in Kombination mit effizienten Herstellungstechnologien erreicht werden.

Die Effizienz einer organischen Solarzelle wird maßgeblich durch folgende Faktoren bestimmt:<sup>[1]</sup>

- Lage der Energieniveaus der organischen Halbleiter
- Morphologie der aktiven Schicht, welche ein Mischsystem aus Donor- und Akzeptorkomponente darstellt
- Ladungsträgermobilität
- Kontakte zwischen der aktiven Schicht und den Elektroden

So sollte eine Erhöhung des Wirkungsgrades durch spektrale Anpassung der optischen Absorption der verwendeten Absorbermaterialien an das Sonnenspektrum erreicht werden, die gleichzeitig eine hohe Ladungsträgermobilität aufweisen, um selbst bei dicken Absorberschichten eine möglichst verlustfreie Extraktion der Ladungsträger zu gewährleisten. Darüber hinaus sollte durch den gezielten Aufbau von Heterostrukturen mit Hilfe der steuerbaren Selbstorganisation der beteiligten organischen Funktionsmoleküle in der Solarzelle die Morphologie des Zellenaufbaus optimiert werden.

Auch wenn sich das Gesamtprojekt durch einen hohen Grad an grundlegenden Arbeiten und dem damit verbundenen hohen technischen Risiko auszeichnete, bot der große und schnell wachsende Markt für erneuerbare Energien hervorragende Chancen für einen Markteintritt mit günstigen und leistungsfähigen Solarzellen. Der Einsatz organischer Halbleiter, anstelle von konventionellen Halbleitern wie Silizium und die potentiell kostengünstige Herstellungsweise, würde einem derartigen neuen Solarzellenkonzept einzigartige Marktchancen bei niedrigen Eintrittsbarrieren bieten.

Die wirtschaftliche Verwertung der Projektergebnisse sollte prinzipiell durch die industriellen Projektpartner erfolgen, wobei unter Berücksichtigung der grundlagennahen Arbeiten die Herstellung eines Prototyps mit hohem Wirkungsgrad gegen Ende der Projektlaufzeit angestrebt wurde.

---

<sup>[1]</sup> J. M. J. Fréchet, B. C. Thompson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.

## **2. Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde**

Das Vorhaben bezog sich auf das Themengebiet „Klimaschutz und Energieeffizienz“ der BMBF-Ausschreibung „KMU-Innovationsoffensive Ressourcen- und Energieeffizienz“, wobei es mit einem neuartigen organischen Solarzellenkonzept eine emissionsmindernde Schlüsselinnovation mit hoher Anwendungsbreite zum Thema hatte. Die cynora GmbH als KMU verfügt dabei sowohl über die Expertise in der Erforschung optoelektronischer Materialien als auch über einen starken Hintergrund in der Synthese derartiger Materialien. Zusammen mit der Expertise der Projektpartner in der Synthese von Fulleren-Derivaten (Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für organische Chemie (IOC), Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse) und in der Herstellung von organischen Solarzellen (Lichttechnisches Institut (LTI) des KIT, Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Ulrich Lemmer) sollten Synergien geschaffen werden, die zu einer schnellen und effizienten Entwicklung neuer Konzepte für organische Solarzellen führen sollten.

## **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt war auf eine Laufzeit von zwei Jahren (01.2011-12.2012) ausgelegt. Die Ziele gliederten sich dabei in die Bereiche „Herstellung neuer Absorbermaterialien“ und „gezielte Herstellung idealer Bulk-Heterostrukturen“.

Durch die Verwendung von Heteroaromaten und chromophoren Gruppen in Polyarylenen und ggf. durch Copolymerisation sollten neue, dem Sonnenlicht spektral angepasste, Absorbermaterialien hergestellt werden. Gegebenenfalls sollte durch Mischung oder Schichtung verschiedener Absorberpolymere eine erhöhte Absorption des Sonnenlichtes erreicht werden. Darüber hinaus sollten diese Absorberpolymere mit koordinierenden Gruppen ausgestattet werden, die eine Selbstorganisation der Polymere unter Bildung geordneter „idealer“ Heterostrukturen erlaubt. Die gewonnenen experimentellen Daten und Erkenntnisse sollten durch theoretische Modellrechnungen zum Verständnis des Ladungstransportes und der Rekombinationskinetik verifiziert werden.

Die gezielte Herstellung von idealen Bulk-Heterostrukturen war der zweite große Arbeitsschwerpunkt dieses Projektes. Ausgehend von substituierten Fullerenen sollten mit Hilfe von Methoden der Supramolekularen Chemie durch steuerbare Selbstorganisation der beteiligten organischen Funktionsmoleküle gezielt dreidimensionale Bulk-Heterostrukturen aufgebaut werden. Diese sollten den bisher verwendeten Zellentypen aufgrund der idealen Anordnung von Donor- und Akzeptorkomponenten in der Solarzelle weitaus überlegen sein.

Schlussendlich war die angestrebte Innovation eine neue Solarzellengeneration mit hohem Wirkungsgrad, die sich durch verbesserte Absorbermaterialien mit hoher Ladungsträgermobilität und einem gezielten Aufbau mit geordneter idealer Heterostruktur auszeichnet.

Die Arbeitsbereiche wurden folgendermaßen aufgeteilt, wobei auf die Arbeiten der Projektpartner nur stichpunktartig eingegangen wird. Es sei hierbei auf die einzelnen Abschnitte der Ergebnisse der Projektpartner verwiesen.

IOC des KIT, AK Bräse: Synthese von Akzeptormolekülen, insbesondere Fulleren-Derivaten, mit funktionalisierten Seitengruppen welche mit komplementären Donormaterialien in Wechselwirkung treten können.

LTI des KIT, AK Lemmer: Optische Charakterisierung der neuen Materialien sowie Herstellung und Optimierung der photoaktiven Bauelemente.

cynora GmbH: Der Schwerpunkt der Arbeiten bei cynora lag in der Herstellung neuer Absorbermaterialien, die eine optimale Anpassung ihrer Absorptionseigenschaften an das solare Spektrum aufweisen sollten. Insbesondere sollte eine verbesserte Absorption im nahen IR-Bereich erreicht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Anbringung von koordinierenden Seitenketten oder Endgruppen an die Polymersysteme, die einen gezielten Aufbau der supramolekularen Strukturen in Kombination mit den im AK Bräse hergestellten Fulleren-Derivaten durch Koordination und Wasserstoffbrückenbindungen erlaubt.

Die Synthese einiger geeigneter Polymersysteme wurde von cynora in Vorarbeiten evaluiert und ausgearbeitet. Im Rahmen dieses Projektes waren zusätzlich weitere Optimierungen und Funktionalisierungen der Polymere zu erarbeiten und die Leistungsfähigkeit dieser neuen Materialien zu demonstrieren und zu verbessern.

Durch diese Konstruktionseinheiten sollte die selbstständige Anordnung photoaktiver Donor- und Akzeptormoleküle unter Ausbildung molekularer Heterostrukturen vom Nanobereich aus realisiert werden, die zur wohlüberlegten funktionellen Architektur niedriger Dimensionalität führt.<sup>[2]</sup> Obwohl durch kovalente Anbindung des Elektronenakzeptors das Problem der Ladungsträgertrennung überwunden werden kann, erscheint eine hohe weitreichende Ordnung zur Verbesserung des Ladungstransports deutlich schwieriger zu realisieren. Aus diesem Grund eignet sich die Ausbildung einer weitreichenden Ordnung durch selbstständige Anordnung der Donor-Akzeptor-Komponenten unter Ausnutzung nicht-kovalenter supermolekularer Wechselwirkungen besonders gut.

Durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen sollten Systeme dargestellt werden, die durch sinnvolle Kombination ihrer Eigenschaften die selbstständige Anordnung ihrer Donor-Akzeptor-Komponenten ermöglichen. Im Hinblick auf Entwicklungs- und Optimierungsmöglichkeiten sollten sich sowohl die Elektronendonator-, als auch die Akzeptorkomponente in wenigen Schritten und hohen Ausbeuten darstellen und an spektroskopische, chemische und elektronische Anforderungen möglichst modular

---

<sup>[2]</sup> (a) E. H. A. Beckers, P. A. van Hal, A. P. H. J. Schenning, A. El-ghayoury, E. Peeters, M. T. Rispen, J. C. Hummelen, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2054. (b) M. Segura, L. Sanchez, J. de Mendoza, N. Martin, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15093. (c) J. M. Haider, M. Chavarot, S. Weidner, I. Sadler, R. M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3912.

anpassen lassen. Diese Synthesestrategien stellten somit eine neuartige und in großem Umfang anwendbare Methodik zur Einführung komplementärer Leitmotive für molekulare Erkennung dar.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde**

Solarzellen waren und sind Elementarbausteine einer nachhaltigen und emissionsfreien Stromerzeugung. Ihr immenses Anwendungspotential lässt sie als Hoffnungsträger einer künftigen Energieversorgung erscheinen.

Gegenstand und Hoffnungsträger von Forschungen waren vor Beginn des Projektes, aber auch noch aktuell, Solarzellen der sogenannten „dritten Generation“. Zu dieser Generation zählen unter anderem auch Solarzellen, die nicht mehr wie bisher auf anorganischen Halbleitern wie Silizium oder Gallium-Arsenid basieren, sondern auf organischen Halbleitern. Diese bestehen aus Kohlenwasserstoffverbindungen, die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Der beste Wirkungsgrad für organische Solarzellen lag zu Beginn des Projekts bei rund 8%, welches hauptsächlich auf die geringe Leerlaufspannung und auf die geringe Leitfähigkeit der organische Halbleiter und der nicht-idealen Anpassung der Absorption der aktiven Schicht an das solare Spektrum zurückzuführen war.

Es waren jedoch bereits eine Vielfalt organischer halbleitender Materialien bekannt, worin sowohl das hohe Potential für eine Steigerung der Effizienz, als auch die Herausforderung in der Identifizierung und Optimierung geeigneter Materialkombinationen gesehen wurde.

Eine besondere Herausforderung, gerade in Bezug auf eine kommerzielle Nutzung von Solarenergie, stellt dabei die notwendige Kostenreduktion dar. Organische Solarzellen bieten dabei insbesondere auf verfahrenstechnischer Seite Vorteile, die die Chance zur enormen Verbilligung des Herstellungsprozesses eröffnen.

Die Funktionsweise einer organischen Solarzelle kann in drei nacheinander ablaufenden Schritten unterteilt werden:

- Generation von Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare) durch Absorption von Licht,
- Generation von freien Ladungsträgern (Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher),
- Transport der Ladungen durch die aktive Schicht der Solarzelle zu den Elektroden.

Der Wirkungsgrad für die drei Prozesse einer organischen Solarzelle wird im Wesentlichen von den Materialeigenschaften der organischen Halbleiter bestimmt.

Das Arbeitsprinzip der organischen Solarzelle beruht auf dem ultraschnellen lichtinduzierten Elektronentransfer in einem sogenannten photoaktiven Donor-Akzeptor-System (Abbildung 1):

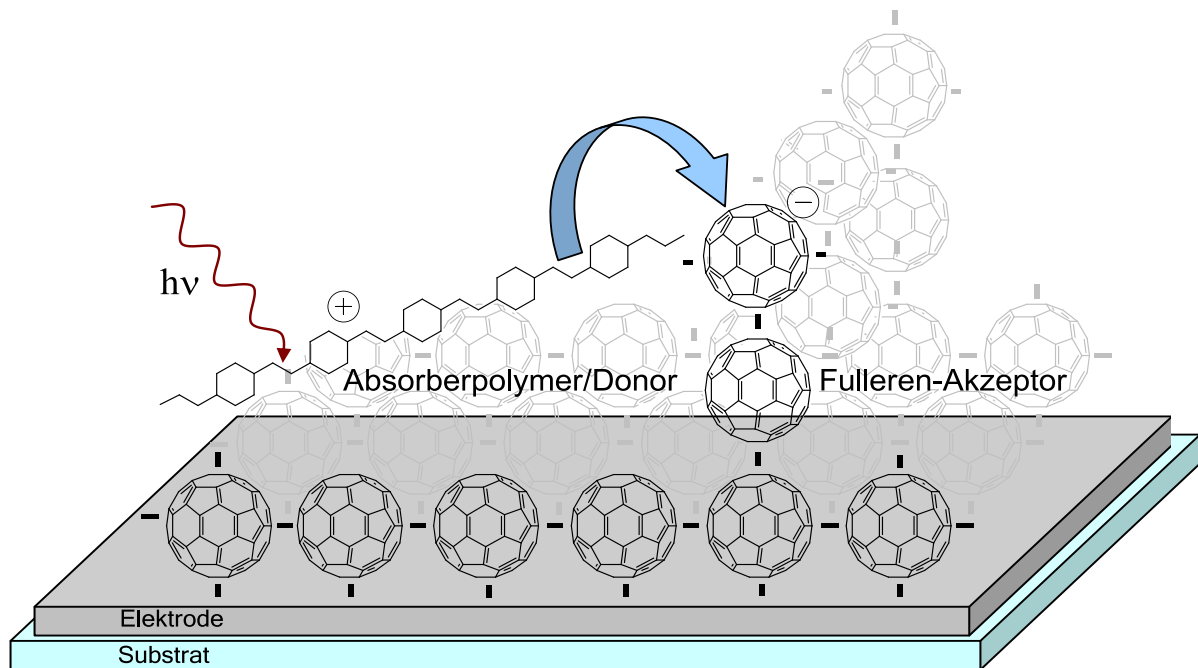


Abbildung 1. Schematische Darstellung des photoinduzierten Ladungstransfers zwischen Absorberpolymer/Donor und Fulleren-Akzeptor.

Der Schlüsselparameter für die effiziente Sammlung von Ladungsträgern in Kunststoff-Solarzellen ist die Beweglichkeit für Löcher und Elektronen in dem interpenetrierenden Netzwerk, welche je nach Material und Morphologie typischerweise zwischen  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  variiert werden kann. Um eine Erhöhung des Kurzschlussstromes in organischen Solarzellen zu erzielen, ist also die Entwicklung von konjugierten Systemen mit hoher Mobilität nötig. Außerdem wirkt eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der Bildung von Raumladungen und der nicht-geminalen Rekombination von Ladungsträgern auf dem Weg zu den Kontakten entgegen.

Als Elektronendonator-Komponente wurden vorrangig konjugierte Polymere wie Poly(3-alkylthiophene) (P3ATs) aufgrund ihrer guten Löslichkeit, Verarbeitungsmöglichkeit und Stabilität zusammen mit PCBM-Fulleren-Derivaten in Polymer-Fulleren Bulk-Heterostrukturen eingesetzt. Das Komposit bestehend aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und PC<sub>60</sub>BM war und ist das meist verwendete und bestuntersuchte Donor/Akzeptorsystem. Die Absorptionsspektren dieser Materialien zeigen jedoch, dass das solare Spektrum nicht vollständig ausgenutzt wird, insbesondere der längerwellige Bereich ab 700 nm kann nicht effektiv absorbiert werden.

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass reine Materialien nur einen schwachen intra- bzw. intermolekularen Ladungstransfer zeigen. Mischt man beide Materialien

(Donor und Akzeptor) in ein Komposit, zeigt sich ein starkes Ladungstransfersignal, welches auf eine effiziente Erzeugung von freien Ladungsträgern hinweist. Zwei Konzepte zur Ladungstrennung hatten sich dabei bewährt:

### Bilayer-Heterostruktur

Durch sorgsames Aufbringen der photoaktiven Komponente als zwei separate Schichten, bestehend aus reinem Donor- bzw. reinem Akzeptor-Material können geordnete molekulare Schichten mit hohen Ladungsträgermobilitäten erzeugt werden. Diese Anordnung erlaubt eine einfache selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten. Der Nachteil der Zweischichtstruktur ist die Limitierung der Ladungsträgergenerierung auf einen dünnen Bereich an der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorschicht (Abbildung 2).



Abbildung 2. Vergleich Bilayer-Heterostruktur (links) und Bulk-Heterostruktur (rechts).

### Bulk-Heterostruktur

Bei der Bulk-Heterostruktur bilden die beiden Halbleitermaterialien ein statistisches, homogenes Donor-Akzeptor-Gemisch mit einer maximalen Verteilung der Grenzfläche über das gesamte Volumen der aktiven Schicht, so dass die Ladungsträgergenerierung im gesamten Volumen stattfinden kann. Eine Herausforderung für hohe Wirkungsgrade liegt dabei u.a. an der Ausbildung einer passenden Morphologie, da aufgrund der statistischen Durchmischung vergleichsweise wenige durchgehende Transportpfade sowohl für Elektronen, als auch für Löcher zu ihren jeweiligen Kontakten vorhanden sind und somit eine selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten erschwert wird. Zusätzlich resultiert hieraus eine deutliche Verschlechterung der Transporteigenschaften für die Ladungsträger.

Bei Antragsstellung lagen die Rekorde einer Polymersolarzelle bei einer Effizienz von 8,13%<sup>[3]</sup> während der Wirkungsgrad für eine Bilayer-Heterostruktur bis auf 5,8%<sup>[4]</sup>

<sup>[3]</sup> Solarmer Pressemitteilung, 27.07.2010.

<sup>[4]</sup> J. Xue, S. Uchida, P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5757.

gesteigert werden konnte. Die Kombination zweier Zellen mit unterschiedlichen Absorptionsspektren führte zu einer Erweiterung des Absorptionsbereiches und somit zu einer Erhöhung der Gesamteffizienz dieser sogenannten Tandempolymerzelle auf 7,7%.<sup>[5]</sup> Neben der technisch aufwendigen Realisierung durch Stapeln mehrerer optisch dünner Zellen bestand jedoch weiterhin das Problem der geringen Ladungsträgermobilität im statistisch verteilten Donor-Akzeptorkomposit.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Gesamtvorhaben wurde von der cynora GmbH koordiniert. Die Zusammenarbeit mit anderen Stellen sah vor, dass aufgrund der langjährigen Erfahrung und besonderer Expertise im den Bereichen der katalytischen und kombinatorischen Chemie, die Synthesestrategien und die Darstellungen der Donormoleküle durch die cynora geleistet wird. Die vollständige spektroskopische Untersuchung, sowie die Anbindung an die Akzeptormoleküle sollte in Zusammenarbeit mit dem AK Bräse (IOC des KIT) erfolgen. Durch die enge Anbindung zum Centrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN) sowie zum Institut für Nanotechnologie besteht hier, neben der analytischen Ausstattung, die Expertise zur Darstellung und Funktionalisierung der Akzeptorstrukturen, sowie die Anbindung der Donormoleküle über Ankergruppen. Die dargestellten Donor-Akzeptor-Materialien sollten im AK Lemmer (LTI des KIT) optoelektronisch untersucht und im Technologie-Labor des Institutes zu photovoltaischen Bauteilen umgesetzt und charakterisiert werden (Abbildung 3).

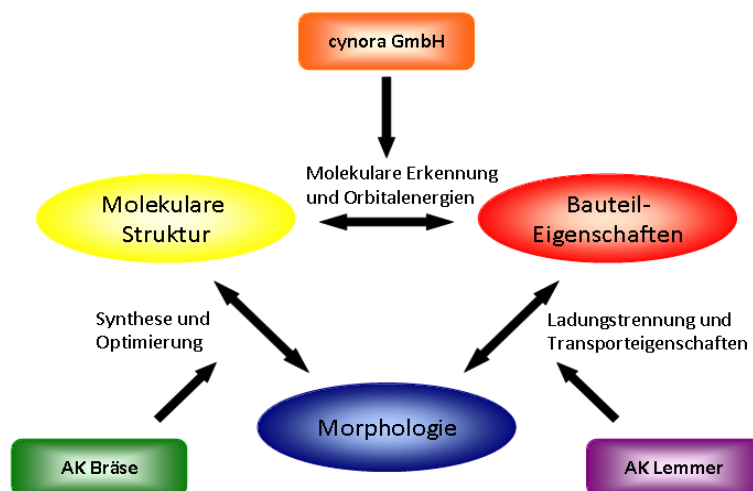


Abbildung 3. Kooperationspartner und Forschungsfelder.

<sup>[5]</sup> Heliatek Pressemitteilung, 09.04. 2010.



## II. Eingehende Darstellung

### 1. Erzielte Ergebnisse

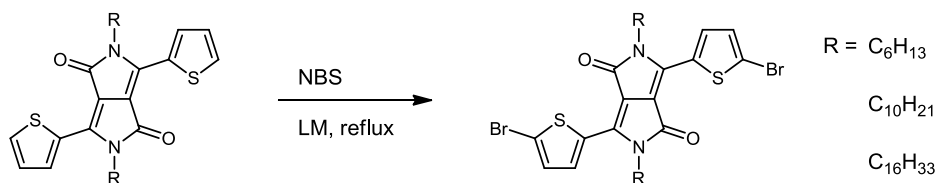
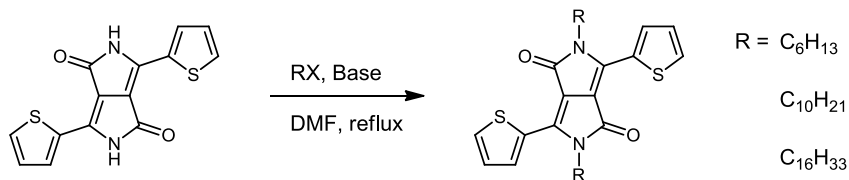
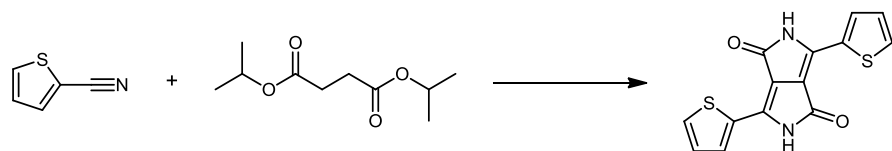
#### 1.1. Ergebnisse des ZE cynora GmbH

##### Suche und Synthese von Donormolekülen

Zu Beginn des Projektes lag das Hauptaugenmerk auf der Suche nach geeigneten Donormolekülen. Aufgrund ihrer bekannt guten Eigenschaften als Absorbermaterialien über einen großen Spektralbereich und ihrer modularen Anpassungsmöglichkeiten für verschiedene Flüssigprozessierungsverfahren wurden Polymere auf Basis von Diketopyrrolopyrrol-Monomeren (DPP) als erste erfolgsversprechende Kandidaten ausgewählt.

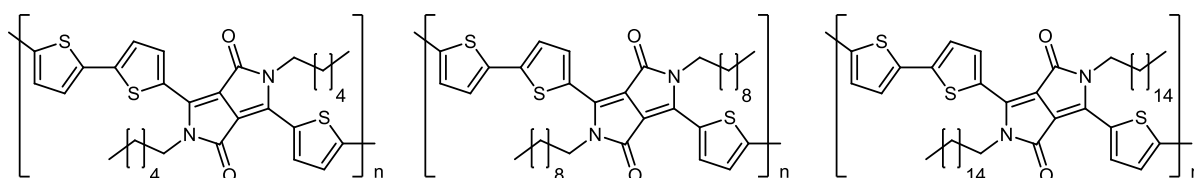
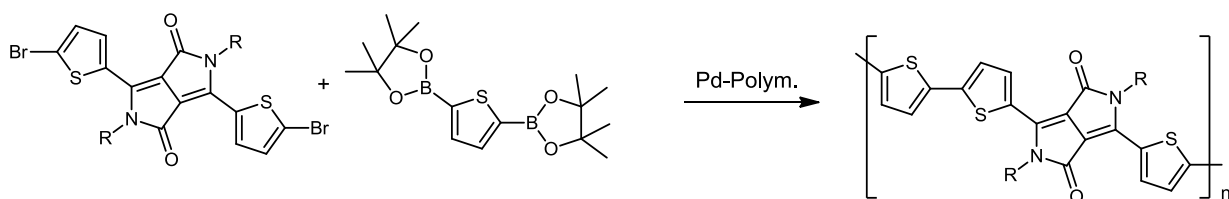
Das DPP-Grundgerüst bietet die Möglichkeit, unterschiedliche organische Substituenten über die zwei Stickstoffatome einzuführen und somit verschiedene Erkennungsmodelle und –gruppen zur molekularen Selbstanordnung (im folgenden Wechselwirkungen genannt) mit entsprechend komplementären Fulleren-Einheiten zu untersuchen. Folglich wurden für erste Experimente zu Wechselwirkungen über van-der-Waals-Kräfte die Pyrrolopyrrol-Stickstoffatome mit unterschiedlich langen linearen Alkylketten substituiert, um Aussagen über den Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Erkennungsmodell und der sich daraus ergebenden räumlichen Anordnung und Morphologie mit entsprechend alkylierten Fulleren-Derivaten zu erhalten. Das Ziel hierbei war es eine Art parallele Anordnung der hydrophoben Alkylketten zueinander und somit die Ausbildung einer molekularen Ordnung der Donor-Akzeptor-Komponenten zu erreichen.

Die Synthese der entsprechenden Pyrrolopyrrol-Monomere mit drei verschiedenen Alkylketten (C6, C10, C16) konnte im Verlauf der ersten Hälfte der Projektphase in verbesserter Ausbeute und größerem Maßstab durchgeführt werden, so dass für die Optimierungsversuche der entsprechenden Copolymerisationsreaktionen ausreichende Materialmengen zur Verfügung standen (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Diketopyrrolopyrrol-Monomere.

Durch optimierte Suzuki-Polymerisationsbedingungen konnten sechs unterschiedliche Polymere erhalten werden ( $C_6$ ,  $C_{10}$  und  $C_{16}$ , jeweils in 20.000 und 50.000 g/mol Molekulargewicht), von denen jedoch nur vier weiter aufgereinigt werden konnten und aufgrund von Vorversuchen zu Verarbeitungsmöglichkeiten zwei für entsprechende Untersuchungen am LTI zum Testen der photophysikalischen und Prozessiereigenschaften zur Verfügung gestellt wurden:  $C_6$  (Hexyl-PDPPP3T) und  $C_{10}$  (Decyl-PDPPP3T), jeweils in 50.000 g/mol Molekulargewicht (Schema 2).



$M_W = \text{ca. } 50.000 \text{ g/mol}$

$M_W = \text{ca. } 20.000 \text{ g/mol}$

$M_W = \text{ca. } 50.000 \text{ g/mol}$

$M_W = \text{ca. } 20.000 \text{ g/mol}$

$M_W = \text{ca. } 50.000 \text{ g/mol}$

$M_W = \text{ca. } 20.000 \text{ g/mol}$

Schema 2. Polykondensationsreaktionen von Dibrom-DPP-Monomeren mit Thiophen-diboronsäureester.

Die zur Herstellung OSC-tauglicher Polymere notwendigen Reinigungsschritte erwiesen sich dabei als sehr aufwändig und verlustbehaftet, da sich der negative Einfluss der linearen Alkylketten im Vergleich zu der von Janssen et al.<sup>[6]</sup> verwendeten verzweigten 2-Hexyldecyl-Rest auf die Löslichkeit der Polymere stark bemerkbar machte. Schon eine geringe Variation in der Kettenlänge der Polymerstränge führte dazu, dass die erhaltenen Polymere nicht nach dem aus der Literatur beschriebenen Protokoll aufgearbeitet werden konnten, da sie sich nach dem Ausfällen aus Methanol als teilweise schwer bis unlöslich in Chloroform erwiesen und so alternative Bedingungen gewählt werden mussten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der photophysikalischen und Prozessiereigenschaften durch den Kooperationspartner LTI für Hexyl-PDPP3T und Decyl-PDPP3T werden in dessen Abschnitt der Ergebnisse detailliert aufgeführt und bewertet. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich bezüglich des Absorptionsverhaltens für beide Polymere eine prinzipielle Eignung als low-bandgap-Materialien mit einer bevorzugten Absorption im Wellenlängenbereich von 600-900 nm ergibt, die Absorptionsstärke in Lösung jedoch im Vergleich zum etablierten P3HT und entsprechend verzweigten 2-Hexyldecyl-PDPP3Ts deutlich geringer ist. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als dass entsprechende DPPs in Form kleiner Moleküle keine Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens als Funktion der Länge und Grad der Verzweigung der Alkylsubstituenten in Lösung aufweisen.<sup>[7]</sup> Als Grund für dieses unerwartete Verhalten kann die geringe Löslichkeit der Polymere angeführt werden, wodurch bspw. von dem schwerlöslicheren Hexyl-PDPP3T nur stark verdünnte Lösungen mit PC<sub>61</sub>BM vermessen werden konnten, und somit die Absorptionsintensitäten der unterschiedlichen Polymere nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Um eine differenziertere Aussage bezüglich der Leistungsfähigkeit der PDPP3Ts treffen zu können wurden am LTI eingehende Untersuchungen durch Herstellung entsprechender OSC-Bauteile und Messung der I/U-Kennlinien durchgeführt; die Ergebnisse dieser Experimente werden im entsprechenden Abschnitt detailliert aufgeführt. Im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Solarzellen aus 2-Hexyldecyl-PDPP3T mit einem Wirkungsgrad von 3,8% fallen die niedrigeren Wirkungsgrade von  $\eta = 0,25/0,61\%$  auf, die in erster Linie auf die geringen Kurzschlussstromstärken zurückzuführen sind. Verantwortlich hierfür scheint eine geringere Ladungsträgermobilität zu sein, worauf morphologische Untersuchungen der BHJ-Schicht einen Hinweis geben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen war zunächst geplant, die Löslichkeit dieser Polymere zu erhöhen um zum einen die Verarbeitbarkeit gewährleisten und zum anderen weiterhin das Motiv der molekularen Selbsterkennung über hydrophobe Wechselwirkungen weiterverfolgen und untersuchen zu können. In dieser Zeit wurde ein Artikel von Fréchet et al. veröffentlicht, der den Einfluss einer Substitution von

---

<sup>[6]</sup> J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.

<sup>[7]</sup> A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543.

Thiophen- durch Furan-einheiten auf die Löslichkeit derartiger Polymere behandelt (Abbildung 4).<sup>[8]</sup>

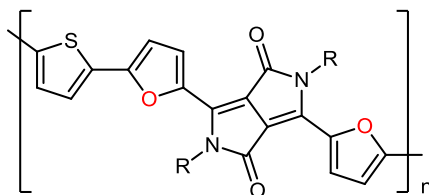


Abbildung 4: DPP-Polymer mit Furan-Einheiten.<sup>[8]</sup>

Hier konnte gezeigt werden, dass der Ersatz einiger Thiopheneinheiten durch Furan-einheiten zu einer deutlich besseren Löslichkeit führte, so dass in diesen Fällen auch lineare Alkylreste für eine akzeptable Löslichkeit der Polymere ausreichend sein können. In Kombination mit PC<sub>71</sub>BM konnte sogar ein Wirkungsgrad von bis zu 6,5% erreicht werden, welche höher ist als dies mit verzweigten Alkylresten möglich ist, was durch verbesserte Stapelung und einer damit verbundenen höheren Leitfähigkeit des Polymers zu erklären ist.

Hierauf aufbauend wurde versucht, derartige Furan-enthaltene DPP-Polymere herzustellen, um evaluieren zu können, ob eine weitere Verbesserung der Effizienz im Vergleich zu der zitierten Referenz durch die besprochenen van-der-Waals-Wechselwirkungen mit komplementären Fulleren-Derivaten möglich ist.

Es traten hierbei jedoch synthetische Schwierigkeiten auf, so dass die Literatursynthese zunächst nicht reproduziert werden konnte. Im Laufe der Versuche diese Synthesesequenz zu optimieren, ergaben analytische Untersuchungen der entsprechenden Fulleren-Derivate von Seiten des IOC, dass diese nur eine unzureichende Reinheit besäßen. In Absprache mit den anderen Projektpartnern wurde daher beschlossen, Arbeiten an diesem Erkennungsmotiv zurückzustellen, bis entsprechende Fulleren-Derivate in ausreichender Reinheit zur Verfügung gestellt werden können. Bis zum Projektende konnte dieses Problem jedoch nicht gelöst werden, so dass keine weiteren Arbeiten in Bezug hierauf unternommen wurden.

### Pseudorotaxane

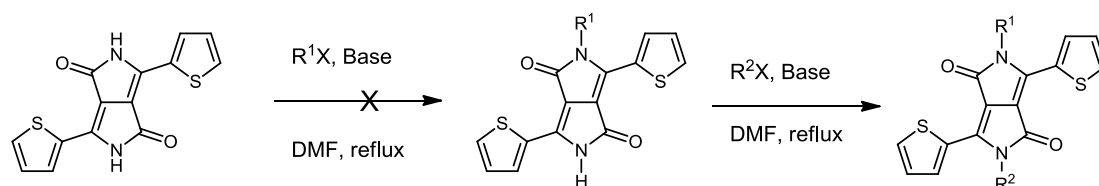
Als alternatives Erkennungsmotiv zwischen Donor- und Akzeptorkomponente sollten sogenannte Pseudorotaxane getestet werden. Hierbei handelt es sich um die Wechselwirkung eines quartären Stickstoff-Atoms mit einem cyclischen Polyether (Kronenether). Da das Know-how bei der Synthese von Kronenether-substituierten Fullerenen in der Arbeitsgruppe von Prof. Bräse bereits vorhanden war, sollte die

<sup>[8]</sup> Yiu, A. T., Beaujuge, P. M., Lee, O. P., Woo, C. H., Toney, M. F., Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2180–2185.

Donor-Komponente, deren Synthese in unseren Aufgabenbereich fiel, entsprechend mit quartären Stickstoffverbindungen substituiert werden.

Die Planung sah vor, dass vor Einbindung einer solchen Funktionalität in ein Polymer, zunächst mittels NMR-Experimenten Aussagen zu Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen zueinander getroffen werden sollten. Da bei diesen NMR-Experimenten nur verlässliche Aussagen getroffen werden können, wenn es sich um bimolekulare Wechselwirkungen handelt, mussten hierfür monomere Bausteine mit entsprechend jeweils nur einer Funktionalität synthetisiert werden.

Auch hier wurden zunächst DPP-Polymere als Zielmoleküle angesehen. Daher sollte für die Untersuchungen zur Wechselwirkung DPP-Monomere synthetisiert werden, die genau einmal eine derartige Funktionalität aufweisen. Synthetisch sollte ausgehend von dem unsubstituierten Monomer zunächst monoalkyliert werden um anschließend die für die Wechselwirkung zuständige Funktionalität über den zweiten Stickstoff einzuführen. Der Versuch einer derartigen Synthese gelang jedoch nicht, da scheinbar die zweite Alkylierung auf Grund der viel höheren Löslichkeit des Zwischenproduktes im Vergleich zum Edukt deutlich schneller ist (Schema 3).



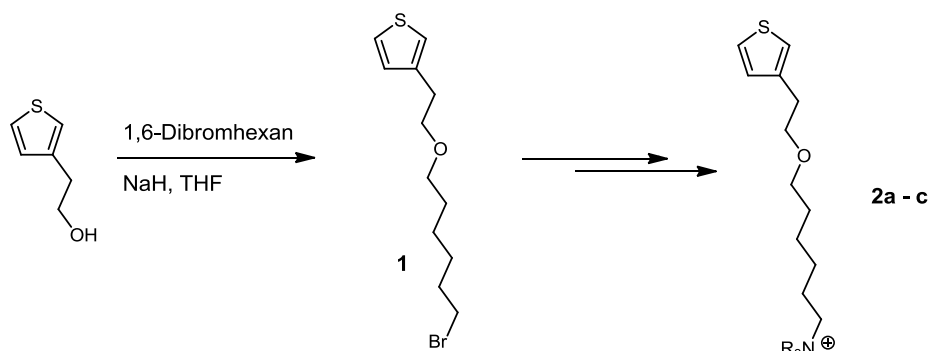
Schema 3. Nicht erfolgreiche Syntheseroute zu unsymmetrisch substituierten DPP-Monomer.

Durch die bis hierhin aufgetretenen Probleme, sowohl in der Substitution des DPP-Kern, als auch in der Herstellung und Handhabung dieser DPP-Polymere, wurde in Übereinstimmung mit den Projektpartnern entschieden, den Effekt der Selbsterkennung zunächst an einem einfacheren System zu testen und im Falle eines positiven Effektes dies auf ein Hochleistungspolymer zu übertragen.

Für die Wechselwirkungsstudien sollten daher monofunktionalisierte Thiophenderivate synthetisiert werden. Derartige Monomere würden im späteren Verlauf die Möglichkeit bieten diese Funktionalität zunächst in ein Thiophen-(Co)polymer einzubauen. Die gleichen Monomere könnten aber auch in Hochleistungspolymeren eingebaut werden.

Für die NMR-Experimente, die vom IOC durchgeführt wurden, wurde als gemeinsames Intermediat Thiophen **1** synthetisiert. Dieses wurde in Folgereaktionen mit verschiedenen Stickstoff-Nukleophilen umgesetzt. Schließlich musste noch das Gegenion Bromid durch ein nicht koordinierendes Gegenion ausgetauscht werden.

Hierzu wurde mit dem entsprechenden Salz umgesetzt so dass **2a-c** erhalten werden konnten (Schema 4).

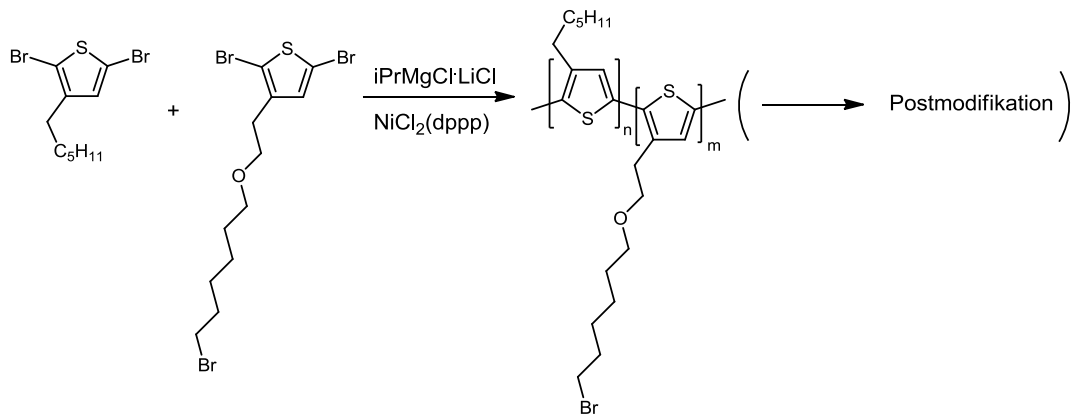


Schema 4. Synthese von mit quartären Stickstoff-substituierten Thiophen **2a-c**.

**2a** und **2b** wurden im Folgenden vom IOC zusammen sowohl mit Kronenethern ohne Fulleren als Vergleichssystem als auch mit den entsprechenden Fulleren-Konjugaten getestet. Das substituierte Derivat **2c**, dessen Strukturmotiv aus synthetischer Sicht, gerade in einer polymeranalogen Reaktion, interessant wäre, konnte mangels ausreichender Mengen an Fulleren-Derivaten im Laufe der Projektphase jedoch nicht auf seine Eignung getestet werden.

In diesen Untersuchungen, auf die im entsprechenden Abschnitt der Projektpartner näher eingegangen wird, konnten Wechselwirkungen dieser Funktionalitäten nachgewiesen werden. Es war auffallend, dass in der Regel die Fulleren-Kronenether-Addukte im Vergleich zu den reinen Kronenethern ohne Fulleren-Einheiten eine stärkere Wechselwirkung zeigten. Dies könnte auf eine vorkoordinierende  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Thiophen und dem Fullerenengerüst zurückzuführen sein.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten P3HT analoge Polymere synthetisiert werden, die zu einem gewissen Anteil die zuvor besprochenen quartären Stickstoffverbindungen tragen sollten. Dabei erschien es sinnvoll diese Funktionalitäten erst im Anschluss an die Polymerisation in einer polymeranalogen Reaktion durchzuführen. Hierfür wurden die im Folgenden beschriebenen Polymere unter (für die Synthese von Polythiophenen) typischen Bedingungen, synthetisiert (Schema 5).



Schema 5. Synthese Polythiophen-Copolymeren.

Diese Synthese erlaubt es zum einen relativ einfach unterschiedliche Anteile an funktionalisiertem Monomer in ein statistisches Copolymer einzubauen, als auch gezielt Block-Copolymere durch sukzessive Zugabe der Monomere herzustellen. So wurden statistische Polymere mit einer Comonomerkonzentration von 2% bzw. 10%, sowie ein block-Copolymer mit einer Gesamt-Comonomerkonzentration von 5% synthetisiert. Durch Umsetzung dieser Polymere mit Stickstoff-Nukleophilen war es so möglich, die Polymere mit den gewünschten Funktionalitäten zu erhalten (Abbildung 5, Tabelle 1).

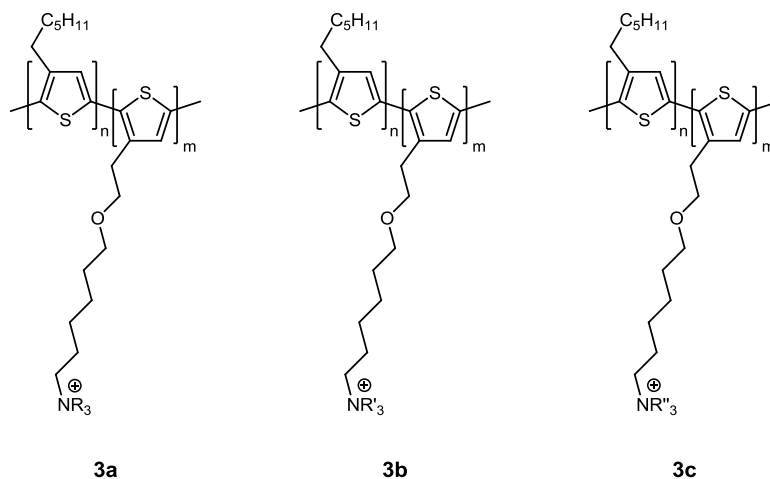


Abbildung 5. Synthetisierte Thiophen-Copolymere mit geladenen Seitengruppen.

Tabelle 1. Synthetisierte Thiophen-Copolymere mit geladenen Seitengruppen.

Anteil Comonomer	3a	3b	3c
2%	-	+	+
10%	-	+	+
5% (block)	+	+	+

Bei der Aufreinigung der Polymere stellte sich heraus, dass diese geladenen Seitengruppen, allen voran diejenigen mit R'-Substituenten (**3b**), eine im Vergleich zu P3HT deutlich geringere Löslichkeit in allen getesteten Lösungsmitteln zeigten. Diese Probleme könnten zum einen durch eine Verringerung der Comonomer-Konzentration der funktionalisierten Thiopheneinheiten als auch durch andere Gegenionen vermindert werden. Ausführliche Studien hierzu konnten jedoch in der Projektlaufzeit nicht mehr abgeschlossen werden.

Aus diesem Grund wurde sich von Seiten des LTI auf die Untersuchung des Polymers **3a** mit einem statistischen Einbau des funktionalisierten Monomers in Höhe von 10% konzentriert, welches eine noch vergleichsweise gute Löslichkeit zeigte. Die Ergebnisse, auf die im entsprechenden Abschnitt der Projektpartner näher eingegangen wird, zeigten, dass bei Verwendung dieses Polymers zusammen mit reinem PC<sub>61</sub>BM zwar eine verminderte Effizienz zu beobachten war, jedoch bestand die Hoffnung, dass bei Zumischung des komplementären Fulleren mit einer Kronenethereinheit eine Überkompensation stattfinden könnte. Interessanterweise zeigten derartige Testzellen mit unterschiedlichem Anteil an Kronenether-Fulleren zu PC<sub>61</sub>BM eine nahezu isolatorische Kennlinie. Dies ist insoweit bemerkenswert, da die Kronenether-Fulleren/PC<sub>61</sub>BM-Mischungen zusammen mit reinem P3HT nicht-vernachlässigbare Effizienzen aufweisen, während das funktionalisierte Polythiophen **3a** mit reinem PC<sub>61</sub>BM ein ähnliches, stark von Rekombination geprägtes Verhalten wie mit Fulleren-Kronenether zeigten. Dieser Umstand ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es in der Zelle zwischen der organischen Salzeinheit und der Kronenetherfunktionalität zu einer Wechselwirkung kommen muss. Scheinbar führt diese Wechselwirkung in dem betrachteten Fall jedoch zum Gegenteil des erwünschten Effekts. Gründe hierfür können vielschichtig sein:

- deutliche Verringerung der Kristallinität der P3HT-Phase, welche essentiell für die Leistungsfähigkeit dieses Polymers ist,
- negativer Einfluss auf die Größe der Domänen,
- negativer Einfluss auf die Anordnung der Domänen und damit verbundenen schlechtem Ladungstransport.

Lösungen für diese Probleme könnten eine Variation des organischen Salzanteils im Polymer, sowohl in Bezug auf das Gesamtverhältnis als auch in Bezug auf die

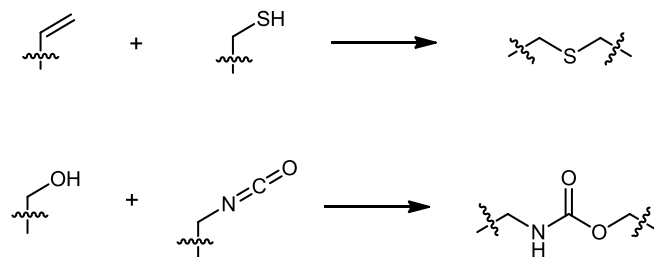


Lokalisierung (Block-Copolymer) liefern. Nicht zuletzt könnte die Übertragung auf ein Polymer, bei welchem die Kristallinität einen weniger entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit hat Erfolg versprechen. Innerhalb der Projektlaufzeit war es jedoch nicht mehr möglich, derartige Untersuchungen durchzuführen.

### Alternative Erkennungsmotive

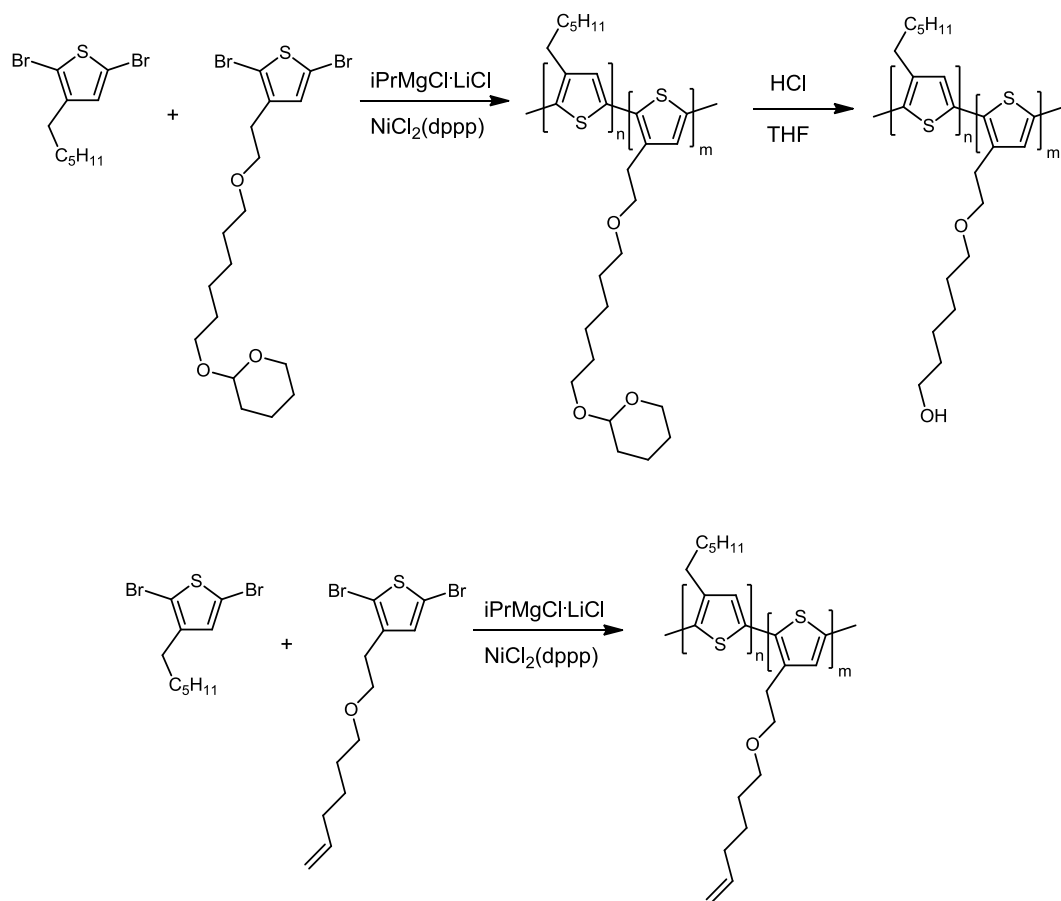
Neben den bisher besprochenen Erkennungsmotiven war in Abstimmung mit den Projektpartnern ebenfalls geplant, kovalente Verbindungen zwischen den Donor- und dem Akzeptormaterial herzustellen. Dies sollte in einer solchen Form durchgeführt werden, die ermöglicht, dass sich diese Verknüpfung erst bei der Prozessierung der Solarzelle bildet. Hierfür war es notwendig, derartige Reaktionen auszuwählen, bei denen weder ein Abspaltungsprodukt entsteht noch ein Katalysator oder Initiator benötigt wird, da derartige Fremdverbindungen in der Regel einen negativen Einfluss auf die Zelleffizienz haben.

Als aussichtsreiche Reaktionen wurde zum einen die Thiol-Click-Reaktion (Reaktion eines Thiols mit einem Alken unter Bildung eines Thioethers) und die Bildung eines Carbamats durch Reaktion eines Isocyanats mit einem Alkohol ausgewählt (Schema 6).



Schema 6. Thiol-Click-Reaktion (oben) und Carbamat-Bildung (unten).

In Absprache mit dem IOC sollten von cynora entsprechende Polymere mit zum einen Alkohol-Funktionalitäten und zum anderen Olefin-Funktionalitäten hergestellt werden, während das IOC die Synthese der komplementären Fulleren-Derivate in Angriff nahm. Hierbei wurde von uns der gleiche Ansatz wie in der Synthese der Alkylbromid-substituierten Thiophen-Copolymere verfolgt. Die entsprechenden Polymere konnte ohne weitere Probleme zur Verfügung gestellt werden (Schema 7), jedoch gelang es dem IOC im Rahmen der Projektlaufzeit aufgrund synthetischer Schwierigkeiten nicht die komplementären Fulleren-Derivate zu synthetisieren, so dass zu diesem Konzept keine Ergebnisse erhalten werden konnten.



Schema 7. Synthese von Alkohol- und Alken-substituierten Polythiophen-Copolymeren.

## Platin Doppelkomplexsalze

Als Alternative zu Donorverbindungen auf Polymerbasis wurde in der ersten Projekthälfte die Herstellung sog. Doppelkomplexsalze untersucht, die durch Verwendung von Platin(II)-Ionen als Zentralmetall und verschiedenen organischen Liganden die Ausbildung eindimensionaler Pt-Pt-Ketten zur Realisierung kolumnarer Strukturen erlauben (Abbildung 6).

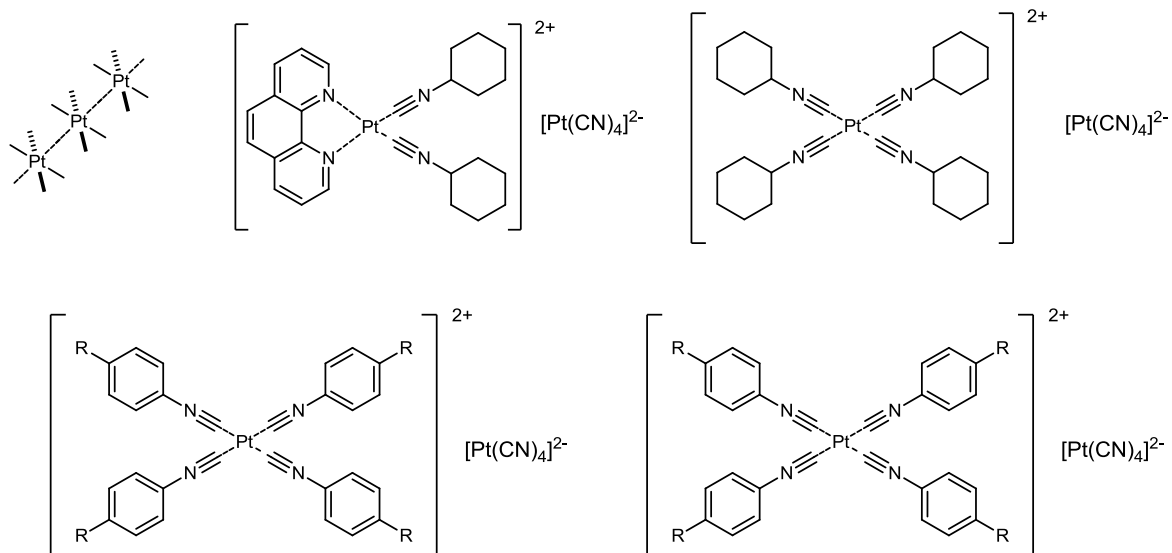
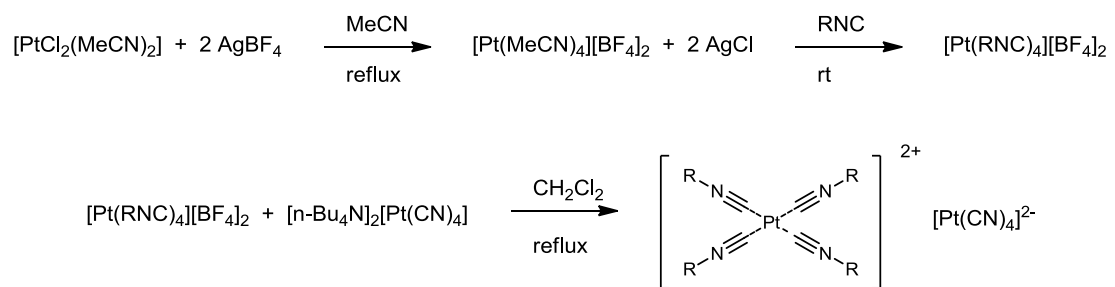


Abbildung 6. Verschiedene Pt-Doppelkomplexsalze.

In diese geordneten Säulenstrukturen sollten entsprechend substituierte Fulleren-Derivate eingebracht werden, wobei durch den vorgegebenen säulenartigen Aufbau der Pt-Komplexe eine molekulare Überstruktur aufgebaut werden sollte. Durch Variation der organischen Liganden, die sich idealerweise quadratisch-planar um das Zentralion gruppieren sollten, könnten die für die sehr guten Absorptionseigenschaften dieser Komplexe verantwortlichen MLCT-Übergänge moduliert und somit die Absorption über einen gewissen Wellenlängenbereich geändert und angepasst werden. Zusätzliche Substituenten in der Peripherie der Liganden würden eine Feineinstellung der Metall-Metall-Abstände erlauben, wobei durch kurze Pt-Pt-Bindungslängen die Absorption in den roten Spektralbereich verschoben werden könnte. Als geeignete Liganden für die zweifach positiv geladenen Pt-Komplexe wurden hauptsächlich Isonitrile identifiziert, die im organischen Rest variiert wurden, die zweifach negativ geladene Pt-Verbindung wurde aus vier Cyanoliganden aufgebaut. Die Synthese wurden aufgrund der recht hohen Eduktpreise in kleinem Labormaßstab durchgeführt, wobei in den meisten Fällen die entsprechenden Doppelkomplexsalze erhalten werden konnten, sich in einigen Fällen aber auch große Schwierigkeiten im Bereich der Aufreinigung, Löslichkeit und Stabilität sowohl der Liganden als auch daraus hergestellter Pt-Verbindungen ergaben (Schema 8).

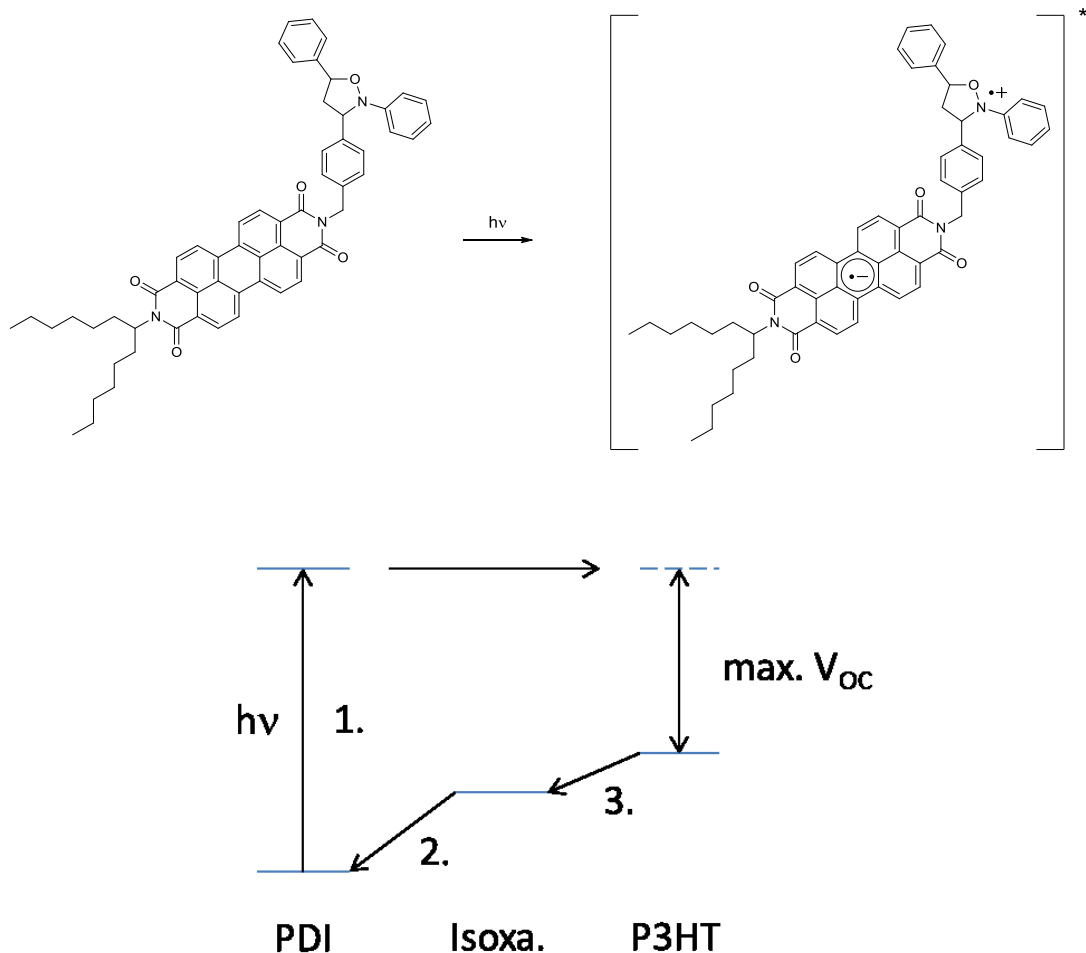


Schema 8. Synthese der Doppelkomplexsalze.

Demnach musste relativ viel Arbeit und Zeit in die Optimierung der Synthesen und Aufreinigungsschritte zur Darstellung entsprechend geeigneter Materialien investiert werden. Daher wurde dieser Teil des Projektes einerseits durch die hohen synthetischen Schwierigkeiten, aber auch durch die hohen Eduktpreise, welche kontraproduktiv für die Anwendung in kommerziell verwertbaren Solarzellen sind, im weiteren Projektverlauf nicht weiterverfolgt.

## Isoxazolidin-substituierte Perylendiimide

Zu Beginn des zweiten Projekt-Halbjahres wurde begonnen, ausgehend von einem Patent welches sich in Besitz der cynora befindet,<sup>[9]</sup> spezielle Perylen-Derivate auf ihre Eignung als alternative Elektronenakzeptoren in organischen Solarzellen zu untersuchen. Gegenstand dieses Patents ist die lichtgetriebene Trennung von Ladungen in organischen Molekülen, im speziellen in durch Isoxazolidin-substituierten Perylendiimiden PDIs.



Schema 9: Elektronischer Grundzustand und erster elektronisch angeregter Zustand der Isoxazolidin-Perylen-Einheit und schematischer Ablauf der Elektronenüberträge.

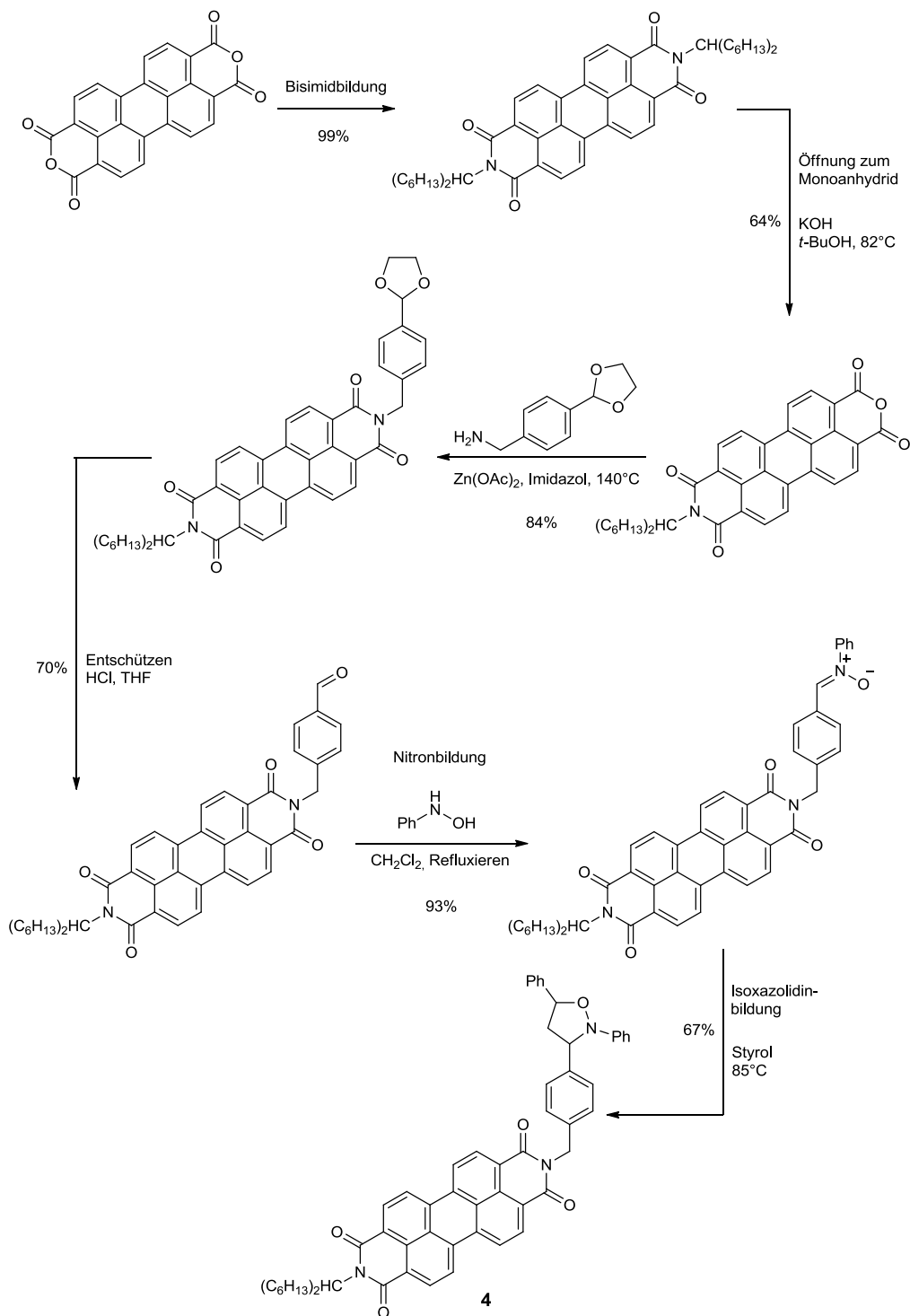
Die Anregung des Perylendiimid-Grundkörpers durch Licht (Schema 9 (1.)) führt zu einer Anregung des Moleküls, in deren Folge ein Elektron des Isoxazolidin-Stickstoffs auf die Perylendiimid-Einheit übertragen wird (2.), so dass es zu einer intramolekularen Ladungstrennung kommt. Es war zu vermuten, dass diese Ladungstrennung, welche eine höhere Lebensdauer als ein „normaler“ angeregter Zustand besitzt zu einer effektiveren intermolekularen Ladungstrennung

<sup>[9]</sup> Systeme zur lichtgetriebenen Trennung von Ladungen (WO 2010/057669)

(Elektronenübertrag vom Donorpolymer auf den Akzeptor, in diesem Fall den Stickstoff des Isoxazolidins) führt (3.).

Zunächst war geplant, dieses Konzept mit der Idee der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorkomponente zu kombinieren. Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass eine lineare Alkylkette nicht ausreicht um eine akzeptable Löslichkeit des Perylendiimids zu erhalten.

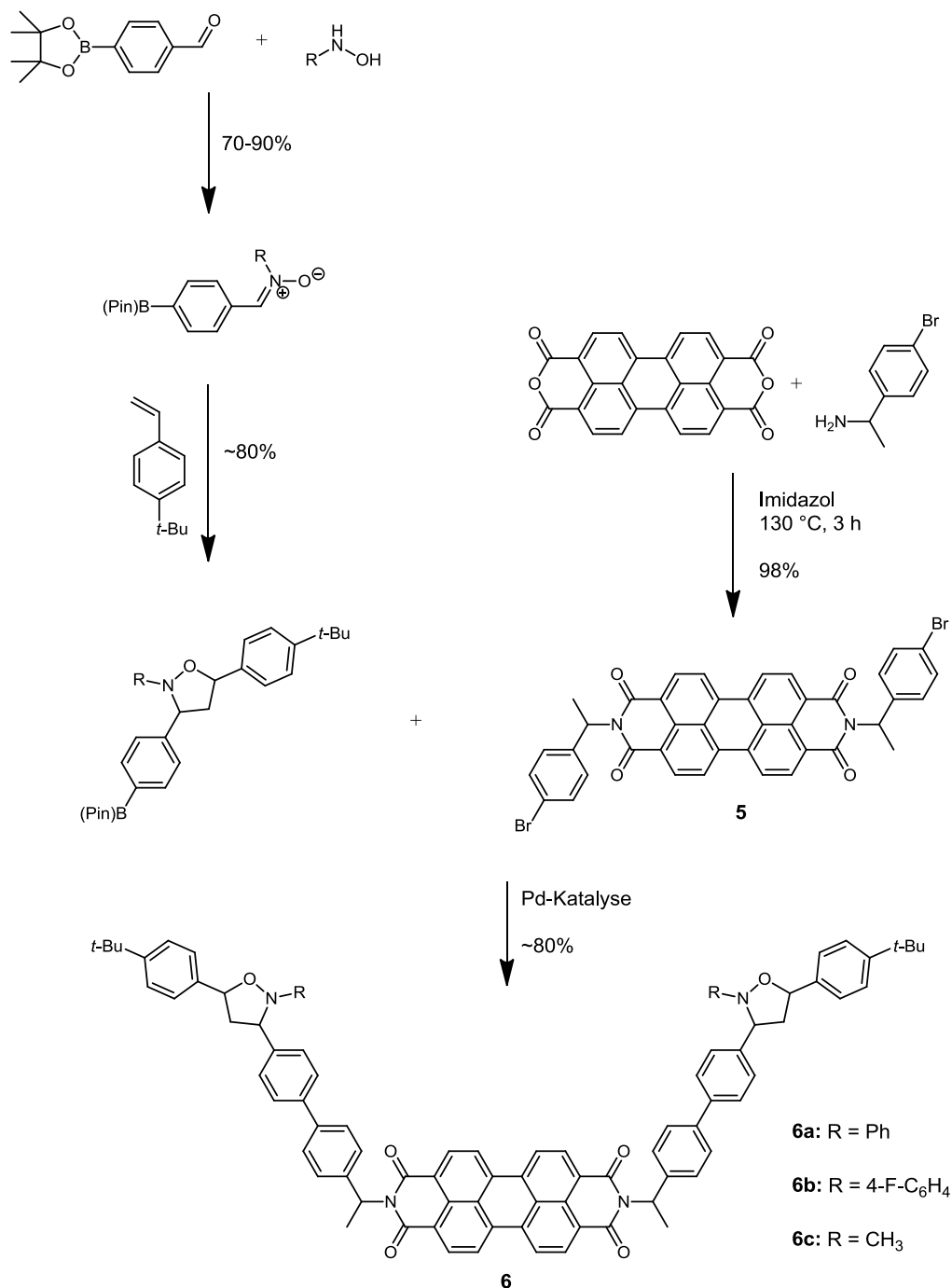
Im Folgenden wurde daher zunächst PDI **4** analog der beschriebenen Syntheseroute hergestellt (Schema 10). Hierzu wurde nach erfolgter Darstellung des symmetrischen Perylentetracarbonsäurediimids eine Imidfunktionalität wieder zum Anhydrid geöffnet. Daraus wird schließlich, unter Verwendung von an der Aldehyd-Funktion geschütztem *p*-(Aminomethyl)benzaldehyd als Amin-Komponente, ein unsymmetrisches PDI dargestellt. Schließlich kann nach Abspaltung der Schutzgruppe die Nitronbildung durch Kondensation des Aldehyds mit Phenylhydroxylamin erfolgen. Im letzten Schritt geht das Nitron mit einem Olefin (Styrol) eine [3+2]-Cycloaddition ein, wodurch sich das Isoxazolidin (als Diastereomerenmischung) bildet.



Schema 10. Syntheseroute des Isoxazolidin-Perylen-Derivats **4**.

Untersuchungen seitens des LTI zeigten jedoch, dass die Verwendung von **4** zu annähernd keiner Effizienz führt. Mögliche Ursachen hierfür können einerseits zu geringe Lebensdauern des ladungstrennten Zustands, andererseits ungünstige Energieniveaus der beteiligten Orbitale sein (siehe hierzu Abbildung 9)

Da die zuvor gezeigte Synthese sehr aufwendig ist, wurde für die folgenden Untersuchungen zu den Perylendiimid-Derivaten eine neue Syntheseroute entwickelt. Hierbei wurde ein symmetrisch substituiertes Perylendiimid über den in Schema 11 gezeigten Weg aufgebaut.



Schema 11. Alternative Syntheseroute zu symmetrischem Perylendiimid.

Die Besonderheit dieser Synthesesequenz ist, dass die Molekülteile konvergent aufgebaut werden können und diese erst am Ende durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung miteinander verknüpft werden. Hierbei war es sehr überraschend,



dass diese Kreuzkupplung in einer überaus hohen Ausbeute realisiert werden konnte, obwohl PDI **5** nahezu unlöslich war und zudem, nach unserem Wissen, kein Beispiel für eine derartige Kreuzkupplung eines Isoxazolidins bekannt ist.

Das erhaltene PDI **6a** zeigte eine sehr gute Löslichkeit, obwohl in diesem Falle nicht, wie sonst bei derartigen Molekülen üblich, ein Imid-Stickstoff durch einen großen verzweigten Alkylrest, wie auch bei **4** (Schema 10), substituiert ist.

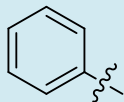
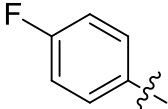

Zunächst wurde PDI **6a** (R = Ph) mit der Überlegung synthetisiert, dass durch den größeren Spacer zwischen dem Perylen-Grundkörper und der Isoxazolidin-Einheit eine optimierte Ladungstrennung und einer damit verbundenen Erhöhung der Effizienz in einer Solarzelle nach dem vorgestellten Konzept erreicht werden kann. Wie dem entsprechenden Abschnitt der Projektpartner detailliert zu entnehmen ist, führte diese Änderung jedoch nicht zu einer Verbesserung. Als Erklärung für dieses Ergebnis wurde vermutet, dass die energetische Lage zwischen dem HOMO (highest occupied molecular orbital) des Isoxazolidins und dem HOMO des p-leitenden Polymers (P3HT) derart ungünstig sind (zu geringer energetischer Abstand der Orbitale oder HOMO des Isoxazolidins liegt höher als das des P3HTs), dass eine Elektronenübertragung energetisch ungünstig ist (vgl. Schema 9).

Um dieses Problem zu umgehen schienen zwei Optionen denkbar:

- Verwendung eines p-Leiters mit einem höherliegenden HOMO; dies würde jedoch zu einer geringeren maximalen Leerlaufspannung führen,
- Absenkung des HOMO-Levels des Isoxazolidins.

Aufgrund des beschriebenen Nachteils der ersten Möglichkeit, sollte die Lage des Isoxazolidin-HOMO durch Variation des N-Substituenten erreicht werden. Hierfür wurden zunächst quantenmechanische Berechnungen unternommen, die die Verwendung von p-Fluorphenyl und Methyl als aussichtsreiche Substituenten bestätigten. Die Synthese gelang in diesen Fällen analog wie zuvor beschrieben. Die Untersuchung der HOMO-Energielagen dieser Moleküle mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestätigte den zuvor berechneten Trend der Orbitalabsenkung (Tabelle 2).

Tabelle 2. Mittels CV gemessene und mit B3LYP berechnete HOMO-Energien der Isoxazolidine in Abhängigkeit des Stickstoffsubstituenten.

Substituent am N	$E_{\text{HOMO}}$ (CV)	$E_{\text{HOMO}}$ (B3LYP)
	-5,44 eV	-5,31 eV
	-5,57 eV	-5,36 eV
$\text{H}_3\text{C}$ 	-5,97 eV	-5,81 eV

In der Tat zeigte PDI **6b** ( $R = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$ ) im Vergleich zu den zuvor besprochenen PDIs eine verbesserte Kennlinie; vor allem konnte die Generierung einer zu erwartenden Leerlaufspannung beobachtet werden, auch wenn nur ein maximaler Wirkungsgrad von ca. 0,02% erhalten werden konnte. Dies ist vermutlich auf eine schlechte Extraktion der Ladungsträger zurückzuführen, das ein bekanntes Problem bei der Verwendung von PDI als Elektronenakzeptoren in Organischen Solarzellen darstellt, welches wir hofften durch den vorgestellten Ansatz lösen zu können. Mit PDI **6c** ( $R = \text{CH}_3$ ) konnte indes keine weitere Verbesserung erreicht werden.

Die Arbeiten hierzu wurden im dritten Halbjahr der Projektphase eingestellt, da keine weitere Aussicht bestand, mit Hilfe dieses Ansatzes ein kommerziell verwertbares Konzept zu entwickeln.

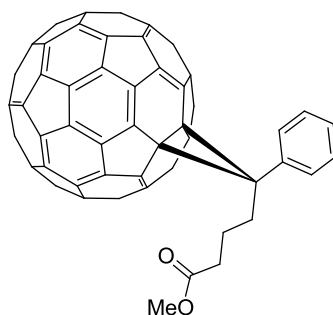
## 1.2. Ergebnisse des ZE Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Arbeitskreise Prof. Stefan Bräse und Prof. Ulrich Lemmer

### 1.2.1. Ergebnisse des Arbeitskreises Prof. Stefan Bräse

Die Aufgabe des Arbeitskreises Prof. Stefan Bräse lag im Design und der Synthese neuartiger Fulleren-Derivate, die als Akzeptor-Materialien in organischen Solarzellen eingesetzt werden sollen.

Hierbei lag der Fokus insbesondere auf

- einer Erhöhung der Löslichkeit bereits verwendeter Fulleren-Derivate wie dem Mono-Addukt PCBM (Abbildung 7). Die oftmals geringe Löslichkeit der eingesetzten Fulleren-Addukte in industrie-relevanten Lösungsmitteln erschwert deren Prozessierbarkeit erheblich.



PCBM

Abbildung 7: PCBM Mono-Addukt.

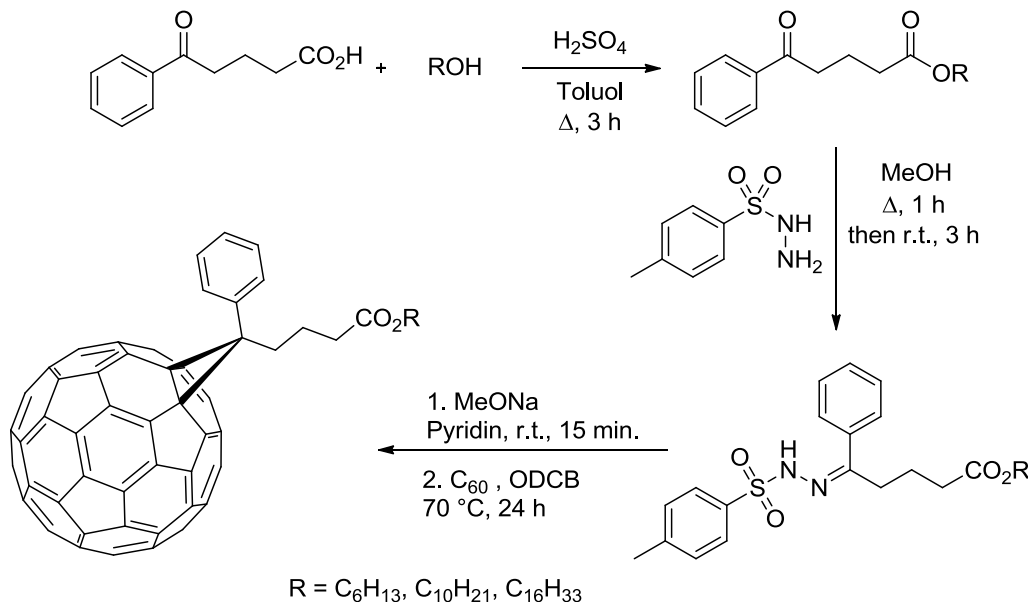
- einer Verbesserung der Akzeptor-Eigenschaften durch Verwendung neuartiger Fulleren-Strukturen, wie z. B. bis-Fulleren-Addukten und Fulleren-Dimeren.
- einer Verbesserung der Bulk-Heterostruktur durch eine Selbstorganisation mit dem entsprechenden Donor-Polymer-Material. Dies stellt das größte Arbeitspaket des Arbeitskreises Bräse dar. Auf die Hintergründe wurde bereits im Vorfeld genauer eingegangen. Im Folgenden werden ausschließlich die Arbeitsschritte und die erhaltenen Ergebnisse beschrieben.

Oftmals sind die Übergänge zwischen den drei aufgelisteten Bereichen fließend oder sie beeinflussen sich gegenseitig, so dass das gesamte Unterprojekt eher einem systemischen Ansatz gleicht. In der Tat geht eine erhöhte Löslichkeit oft mit einer verbesserten Bulk-Heterostruktur einher, die wiederum in einer höheren Effizienz des gesamten Bauteiles endet.

Die Ergebnisse sind nicht wie in den Zwischenberichten chronologisch aufgeführt, sondern sind nach einem logischen Aufbau beschrieben.

## Verbesserung der Löslichkeit existierender Fulleren-Addukte

In diesem Zusammenhang wurde das Referenz-Mono-Addukt PCBM (Abbildung 7) mit unterschiedlich langen Alkylketten versehen (Schema 12). Dies sollte nicht nur zu einer erhöhten Löslichkeit der Fulleren-Derivate in unpolaren Lösungsmitteln führen, sondern gleichzeitig eine über van-der-Waals Wechselwirkungen gesteuerte Selbstorganisation mit dem entsprechenden Polymer-Material erzielen.

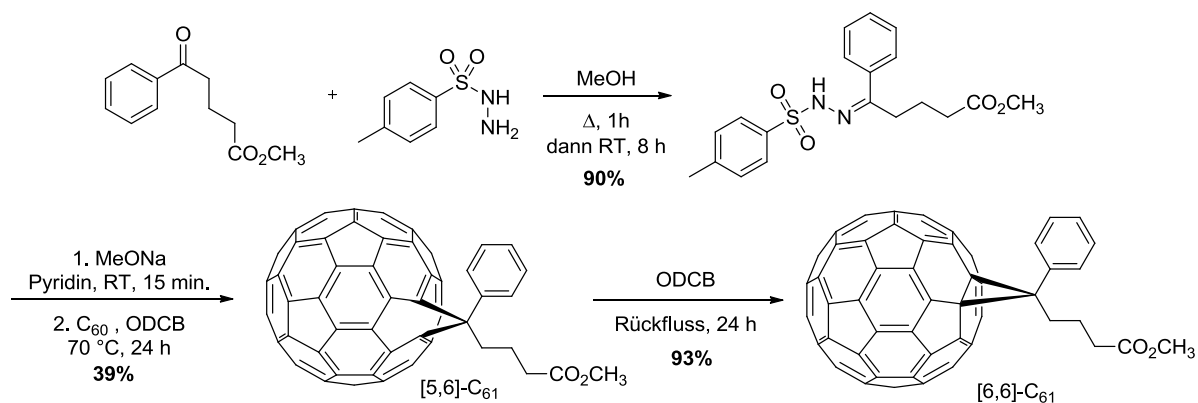


Schema 12: Synthese von lipophilen PCBM Derivaten.

Es wurden insgesamt drei PCBM Derivate mit unterschiedlich langen Ketten in einer dreistufigen Synthese im 100 mg Maßstab in guter bis sehr guter Gesamtausbeute hergestellt und an die Arbeitsgruppe Lemmer sowie die cynora GmbH weitergereicht. Auf die Ergebnisse mit diesen neuartigen Fulleren-Addukten wird in den entsprechenden Abschnitten näher eingegangen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Akzeptormaterialien etwas schlechtere bis gleich gute photo-physikalische Eigenschaften aufweisen als das PCBM Referenz-Material. Zudem ergaben NMR-Untersuchungen keine schlüssigen Ergebnisse in Bezug auf die Selbstorganisation der Bulk-Heterostruktur mit den neuen Fulleren-Strukturen.

Um auszuschließen, dass Verunreinigungen der Fulleren-Derivate für die teils un schlüssigen Ergebnisse verantwortlich sind, wurde eigens eine spezielle Fulleren-HPLC Säule angeschafft. Messungen an dieser Säule ergaben, dass einige der neuen Fulleren-Akzeptoren zum Teil stark verunreinigt waren. Da es nicht möglich war, die fettigen Fulleren-Ester in Reinform zu erhalten, wurden diese nicht weiter untersucht.

Das Thema Verunreinigungen spielte auch bei dem bekannten Standard PCBM eine Rolle. Obwohl dessen Synthese in der Literatur beschrieben ist (Schema 13), kam es hier zu einem unerwarteten Ergebnis, dem nachgegangen wurde.

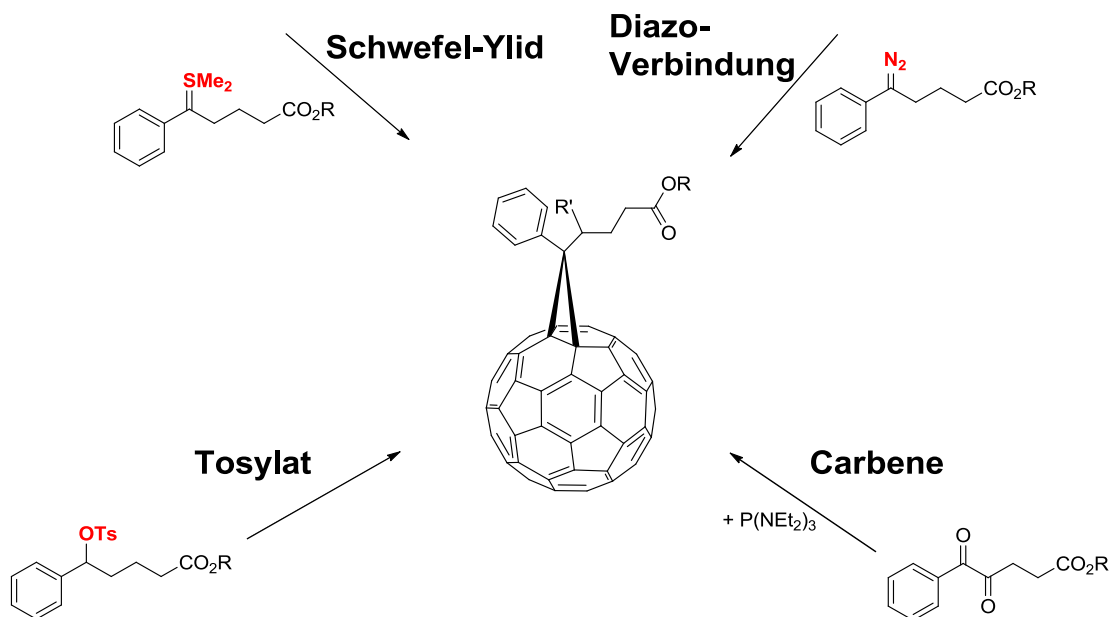


Schema 13: Synthese des PCBM [6,6]-C<sub>61</sub>.

Bei der Synthese dieser Verbindung entstand ein Nebenprodukt, das nicht von dem PCBM abgetrennt werden konnte. Durch geringfügige Änderungen der Synthesevorschrift konnte das PCBM schließlich als Reinstoff erhalten werden. Da das Nebenprodukt jedoch nicht in der Literatur erwähnt wird, wurde dieser Problematik größere Aufmerksamkeit geschenkt. Es wäre denkbar, dass das Nebenprodukt immer in kleinen Spuren während der PCBM-Synthese entsteht und auch eine Aktivität als Akzeptor-Material aufweist, die bis jetzt noch nicht beschrieben wurde.

Das Nebenprodukt konnte bisher jedoch noch nicht identifiziert werden. Alle Versuche, diese als Reinstoff zu erhalten, blieben erfolglos. Es wird vermutet, dass es sich um eine instabile Verbindung handelt, die weiterreagiert und/oder sich zersetzt. Dies war durch die standardmäßig durchgeführte Analytik nicht zu erkennen und wurde erst durch die spezielle Fulleren-HPLC Säule ersichtlich. Die systematische Reinheitsuntersuchung aller im Arbeitskreis Bräse hergestellten Fullerene ergab, dass die Derivate, die über einen bestimmten Reaktionsmechanismus, die sogenannte Bingel-Reaktion, hergestellt wurden, in der Regel eine Reinheit deutlich über 96% aufwiesen. PCBM und seine Derivate reagieren über einen anderen Mechanismus erst zum [5,6]-Addukt, das dann entweder thermisch oder photochemisch in das [6,6]-Addukt überführt wird. Hierbei entstehen Nebenprodukte, die nur durch spezielle HPLC-Aufreinigung abgetrennt werden können oder generell unabtrennbar sind. Bei einer Synthese im großen Maßstab bildet dieser teure Aufreinigungsschritt somit das Nadelöhr und ist auch für den hohen Preis von PCBM mitverantwortlich.

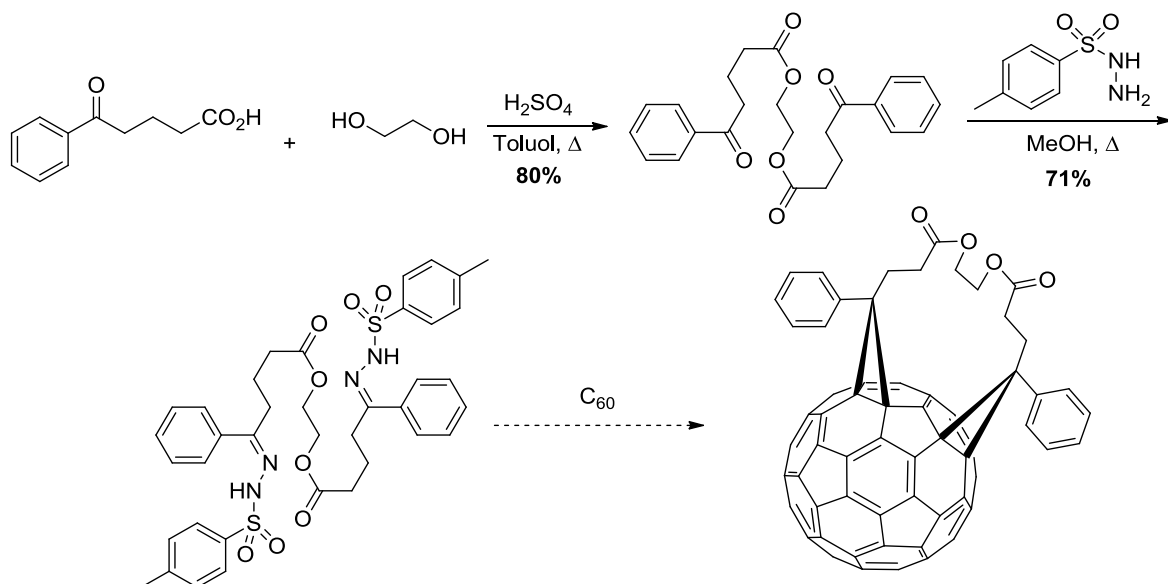
Um PCBM und seine Derivate ohne HPLC-Aufreinigung in guter Reinheit herstellen zu können, wurde somit nach Alternativen gesucht (Schema 14).



Schema 14: Überlegungen zur Herstellung von PCBM und seinen Derivaten.

Es wurden Versuche mit Schwefel-Yliden, Diazo-Verbindungen und Tosylaten durchgeführt. Die eingesetzten Schwefel-Ylide zeigten sich als zu unreaktiv. Auch über die Tosylate konnte kein Fulleren-Addukt erhalten werden. Lediglich die Diazo-Verbindungen führten zu den gewünschten Derivaten. Die Reaktivität der Carbene, ausgehend von den Dicarbonylen, konnten im Zeitrahmen des Projektes nicht mehr getestet werden. Zusammenfassend wird die weitere Erforschung dieser vier Syntheserouten jedoch als sehr aussichtsreich angesehen.

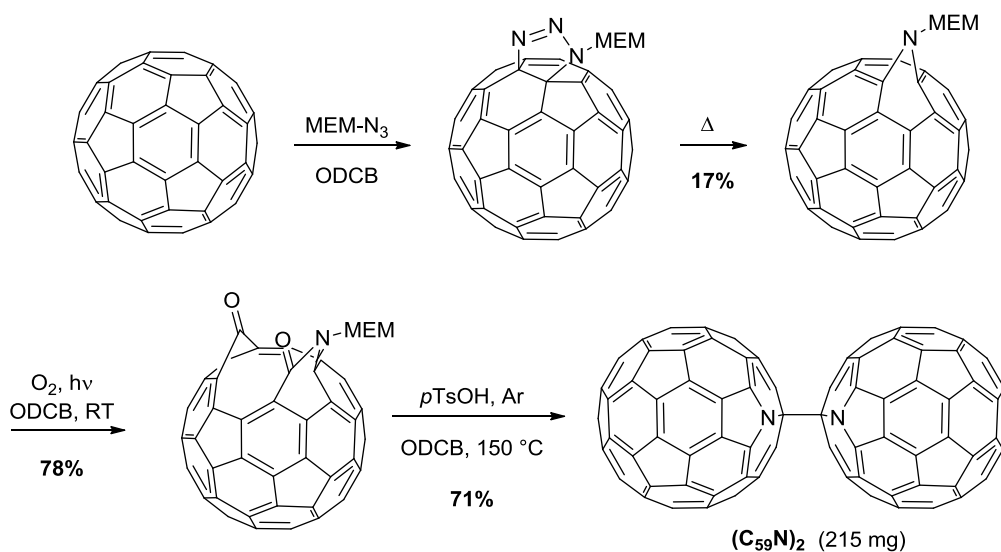
### Verwendung neuartige Fulleren-Akzeptoren



Schema 15: Geplante regio-selektive Synthese von einem bis-PCBM-Addukt.

Neben PCBM und seinen Derivaten wurde auch eine Synthese entwickelt um regio-selektiv ein neues bis-PCBM Derivat herzustellen (Schema 15). Hierzu wurde ein bis-Hydrazonsulfonat über zwei Stufen in guten Ausbeuten hergestellt. Die Anbindung an das Fulleren konnte jedoch im Zeitrahmen dieses Projektes nicht erreicht werden.

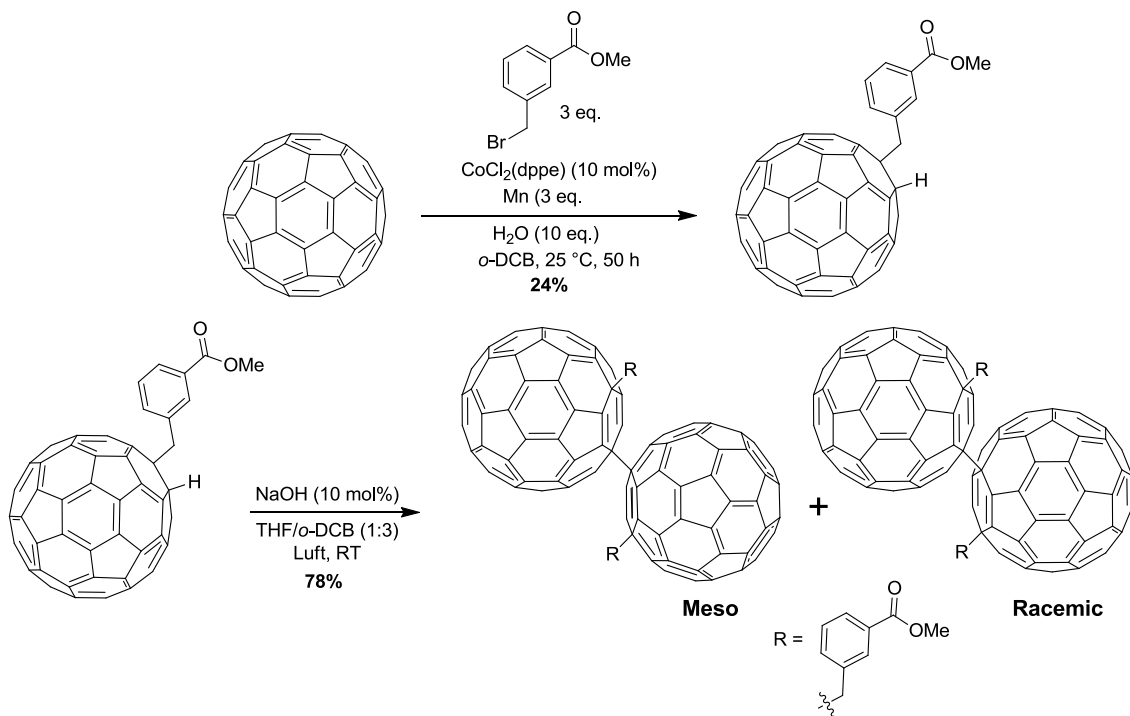
Als potenzielles Akzeptor-Material wurden weiterhin auch Fulleren-Dimere getestet.  $(C_{59}N)_2$  wurde in einer vierstufigen Synthese im 200 mg Maßstab hergestellt (Schema 16). Die Partner erwarten, dass die Dimerisierung des Fulleren-Moleküls eine gewisse Grundordnung in die Fulleren-Organisation in der später applizierte Schicht hineinbringt.



Schema 16: Synthese von  $(C_{59}N)_2$  als PCBM Ersatz.

Dieses Fulleren-Dimer wurde an die Arbeitsgruppe „Organische Photovoltaik“ am Lichttechnischen Institut übergeben. Die weitere Verarbeitung des Fulleren-Dimers zeigte sich jedoch schwierig, da es nur schlecht in den für die Herstellung üblichen Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol löslich ist ( $\sim 1$  mg/mL, üblicherweise werden Lösungskonzentrationen von ca. 40 mg/mL benötigt). Daher wird derzeit daran gearbeitet, einen Prozess zu entwickeln, der eine Solarzellenherstellung auch aus gering konzentrierten Lösungen erlaubt. Außerdem diskutieren die Partner die Möglichkeiten einer Funktionalisierung des Dimers, um die Löslichkeit zu erhöhen.

Des Weiteren wurde auch ein Fulleren-Dimer das dem PCBM ähnelt, hergestellt (Schema 17). Dieses wurde in einer Reinheit von über 90% erhalten und wird dem Arbeitskreis Lemmer für Messungen zur Verfügung gestellt.

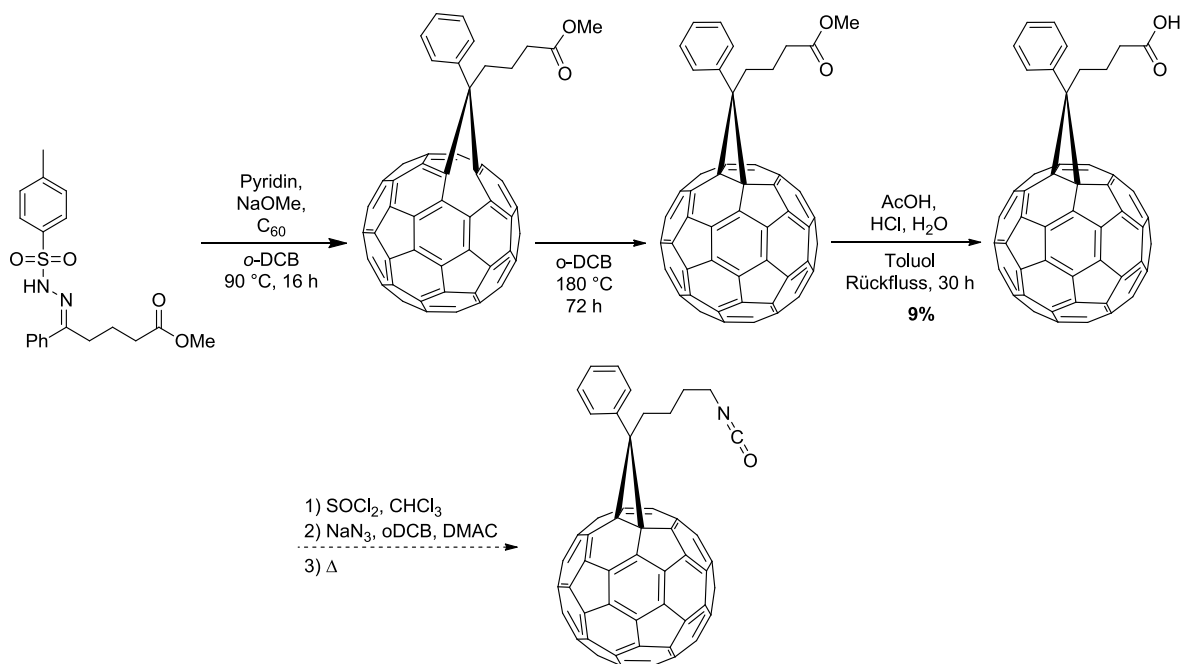


Schema 17: Synthese eines Fulleren-Dimers.

Selbstorganisation der Bulk-Heterostruktur durch Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Donor und Akzeptor.

Es wurde eine Synthese entwickelt, um ein Fulleren-Isocyanat herzustellen (Schema 18). Hier war das Ziel, das Donor-Polymer mit Alkohol-Funktionen auszustatten. Die entsprechenden Polymere wurden von der cynora GmbH hergestellt. Die Fulleren-Isocyanante sollten spontan mit den Alkoholen reagieren und sich das Ganze so in einer selbstorganisierten Bulk-Heterostruktur zusammenfinden.





Schema 18: Synthese eines Fulleren-Isocyanats.

Der entsprechende Vorläufer des Isocyanates, die Carbonsäure, wurde erhalten, jedoch in sehr geringer Ausbeute. Der zeitliche Rahmen des Projektes lies eine Optimierung dieses Schrittes sowie die Umwandlung in das Isocyanat nicht zu.

### Selbstorganisation der Bulk-Heterostruktur durch Pseudo-Rotaxan Ausbildung

Da erste Versuche eine Selbstorganisation der Bulk-Heterostruktur durch van-der-Waals Wechselwirkungen hervorzurufen nicht zielführend waren, wurde in einem zweiten Ansatz versucht dies über stärkere Wechselkräfte wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zu erreichen. Abbildung 8 zeigt einige Beispiele von Kronenether-quaternären Stickstoff-Komplexen, die zum Ausbau von supramolekularen Architekturen geeignet sind.

Das denkbar einfachste System zur Selbstorganisation über Pseudo-Rotaxan-Ausbildung enthält entweder einen Kronenether oder ein organisches Salz am Fulleren und das entsprechenden Gegenstück am Polymer.

Wir haben in einer ersten Phase Fulleren-Addukte hergestellt und auf ihre komplexbildenden Eigenschaften untersucht.

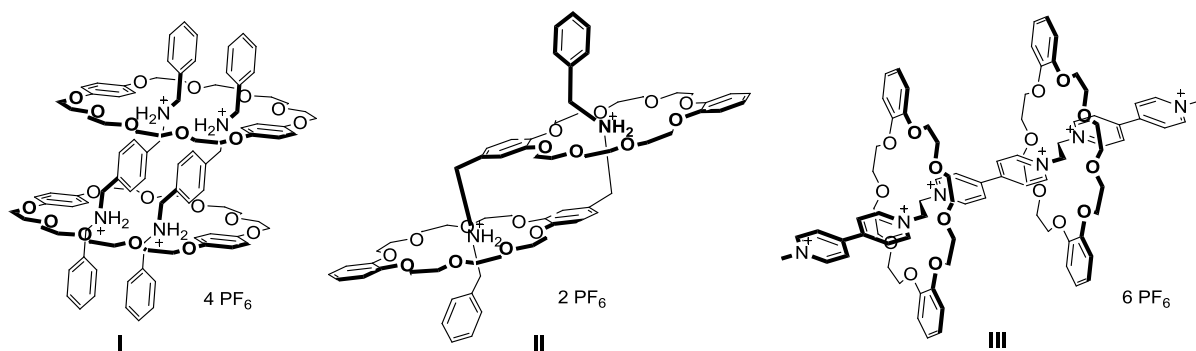


Abbildung 8: Beispiele geeigneter Pseudo-Rotaxan-Komplexe zum Aufbau von supramolekularen Netzwerken.

Hierzu wurden in einem erheblichen synthetischen Aufwand die verschiedenen Fulleren-Addukte hergestellt. Diese ging einher mit einem nicht unerheblichen Zeit-, Personal- und Finanzaufwand.

Eine systematische Studie der Komplexierungseigenschaften wurde unter großem Aufwand erst an den Kronenethern- und organischen Salz-Modellsystemen durchgeführt und anschließend mit den entsprechenden Fulleren-Derivaten und organischen Salzen, die eine geeignete Donor-Einheit beinhalten, wiederholt. Letztere Kombination sollte sehr gute Aufschlüsse über das Verhalten der verschiedenen Pseudo-Rotaxan-Paare in einer Bulk-Heterostruktur liefern.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass das Paar 3m und L die größte Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$  aufweisen. Dies ist somit die vielversprechendste Kombination, andere ähnliche gute werden jedoch noch weiter auf ihre Komplexierungseigenschaften untersucht. Hierzu werden im Moment einige Fulleren-Addukte im großen Maßstab hergestellt und die aufgeführten organischen-Salze in Donorpolymere einbaut. Somit sollte die Erstellung eines Proof-of-Principle in einer echten Bulk-Heterostruktur möglich sein.

Diese sehr vielversprechenden Ergebnisse sind aktueller Gegenstand einer Schutzrechtsanmeldung. Des Weiteren ist geplant diese danach in wissenschaftlichen Fachzeitschriften zu veröffentlichen.

Tabelle 3: Komplexbildungsversuche mit der maximalen und minimalen Verschiebung im NMR.

Kronen-Ether	Kation	Lösungsmittel	Komplex (J/N)	Shift max	Shift min
<b>2</b>	<b>J</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,004	0,001
<b>2</b>	<b>K</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,003	
<b>2</b>	<b>L</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,009	
			J		
<b>2m</b>	<b>J</b>	CDCl <sub>3</sub>	J	0,024	
<b>2m</b>	<b>L</b>	CDCl <sub>3</sub> / CD <sub>3</sub> CN (2/1)	J	0,038	
<b>3</b>	<b>J</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,006	
<b>3</b>	<b>K</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,001	
<b>3</b>	<b>L</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,007	
<b>3m</b>	<b>J</b>	CDCl <sub>3</sub>	J	0,002	
<b>3m</b>	<b>L</b>	CDCl <sub>3</sub> / CD <sub>3</sub> CN (2/1)	J	0,113	
<b>4</b>	<b>J</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,006	0,005
<b>4</b>	<b>K</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,001	
<b>4</b>	<b>L</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,038	
<b>4m</b>	<b>J</b>	CDCl <sub>3</sub>	J	0,044	
<b>4m</b>	<b>L</b>	CDCl <sub>3</sub> / CD <sub>3</sub> CN (2/1)	J	0,031	
<b>5</b>	<b>J</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,003	0,001
<b>5</b>	<b>K</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,001	
<b>5</b>	<b>L</b>	CD <sub>3</sub> CN	J	0,022	
<b>5m</b>	<b>J</b>	CDCl <sub>3</sub>	J	0,020	
<b>5m</b>	<b>L</b>	CDCl <sub>3</sub> / CD <sub>3</sub> CN (2/1)	J	0,026	

### 1.2.2. Ergebnisse des Arbeitskreises Prof. Ulrich Lemmer

Ziel der Arbeitsgruppe „Organische Photovoltaik“ am Lichttechnischen Institut (LTI) ist die Herstellung und optoelektronische Charakterisierung von organischen Bulk-Heterojunction Solarzellen aus Polymeren und Fullerenen, in denen die Komponenten durch gezielte Koordination eine für den Betrieb der Solarzelle günstige Morphologie ausbilden. Hierzu wurden seitens des Industriepartners cynora Polymere und seitens des Chemiepartners, AK Bräse, Fullerene mit unterschiedlichen Erkennungsmotiven synthetisiert. Bevor die jeweiligen Materialien sinnvoll miteinander kombiniert werden können, wurden sie zunächst getrennt voneinander charakterisiert und auf ihre Eignung getestet.

#### Thermisch induzierte Selbstordnung von Molekülen

Da die Herstellung von Solarzellen naturgemäß der Synthese nachgelagert ist, wurden in der Arbeitsgruppe „Organische Photovoltaik“ am Lichttechnischen Institut bis zum Eintreffen der ersten Materialien der Chemie-Partner Selbstorganisations-Mechanismen für organische Bulk-Heterojunction Solarzellen untersucht. Diese Selbstorganisations-Prozesse fanden später Eingang in die Verarbeitung neuer Materialien.

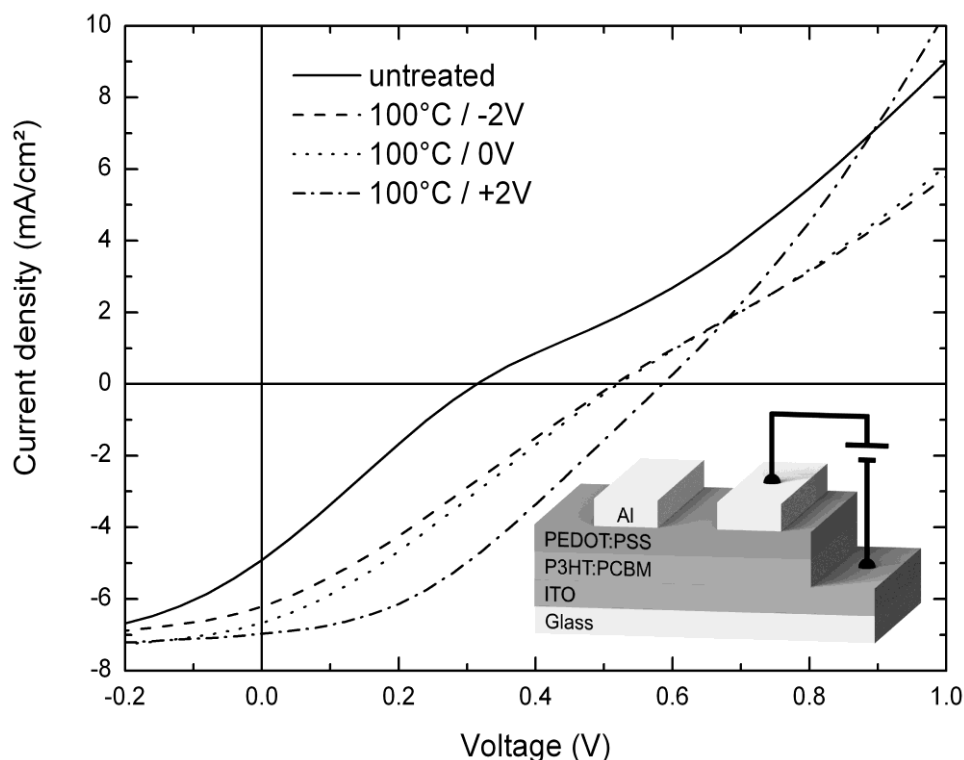


Abbildung 9: Einfluss einer externen Spannung während der thermischen Nachbehandlung auf die  $jU$ -Kennlinie einer organischen Bulk-Heterojunction Solarzelle.

Es ist dabei seit vielen Jahren bekannt, dass sich die Durchmischung der Donor- und Akzeptor-Phasen durch eine geeignete thermische Behandlung der aktiven

Schichten beeinflussen lässt. Im Rahmen dieses Projekt wurde dieser bekannte Prozessschritt nun durch das Anlegen einer elektrischen Spannung unterstützt.

Wie Abbildung 9 zeigt, ist die Leerlaufspannung der Solarzelle signifikant größer, wenn eine Spannung in Vorwärtsrichtung angelegt wird. Eine denkbare Erklärung unter Berücksichtigung der Oberflächenenergien der beteiligten Materialien ist die Bildung einer Fulleren-Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen der ITO-Kathode und der aktiven Schicht, die die Extraktion von Löchern in die Kathode verhindert und somit zu einer geringeren Ladungsträger-Rekombination und daher zu einem verbesserten Füllfaktor der Solarzelle führt. Interessanterweise lässt sich der Solarzellen-Strom durch einer alternierende extern angelegte Spannung bei der thermischen Behandlung zwischen zwei Werten hin und her schalten. Dieser Effekt könnte auf eine reversible Umordnung der Polymere in der aktiven Schicht in Abhängigkeit der externen Spannung beim Ausheizen der Solarzellen hin deuten. Diese Arbeiten dienen als Hinweis für die grundlegende Machbarkeit von Selbstorganisation auch in bereits applizierten Absorberschichten.

#### Diketopyrrolopyrrol-Polymer-Derivate

Als erstes erfolgsversprechendes Erkennungsmotiv wurden zu Projektbeginn Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich langen Alkylseitenketten von Donator- und Akzeptormolekülen ausgewählt, da diese Seitengruppen bereits zur Steigerung der Löslichkeit von Materialien in organischen Absorbergemischen verwendet werden und somit keine zusätzlichen Struktur motive entwickelt werden müssten. Als Donatormaterial kamen zuerst Diketopyrrolopyrrol-Polymer-Derivate (PDPP3T) zum Einsatz, da aus der Literatur hohe Wirkungsgrade bekannt sind und eine Anbindung von Alkylseitenketten an die Stickstoffatome der DPP-Einheiten aussichtsreich erschien.

Wie aus Abbildung 10 ersichtlich ist die Absorption der Diketopyrrolopyrrol-Polymer-Derivate (600-900 nm) mit längerer Alkylkette bei gleicher Absorberschichtdicke deutlich größer. Dies lässt sich auf eine erhöhte Löslichkeit des Polymers mit steigender Alkylkettenlänge zurückführen. Es stellte sich dabei aber heraus, dass die Löslichkeit nicht ausreicht, um eine Schichtbildung zu gewährleisten, die eine gezielte Beeinflussung der morphologischen Eigenschaften zulässt.

Nach eingehender Klärung der Lösungs-Eigenschaften, wurde eine geeignete Solarzellen-Architektur und Prozessierung entwickelt. Abbildung 11 zeigt die jU-Kennlinien der entsprechenden Solarzellen. Um die moderaten Wirkungsgrade ( $\eta < 1\%$ ) der Solarzellen weiter zu erhöhen, war das Ersetzen von Thiopheneinheiten durch Furaneinheiten angedacht. Da die Synthese nicht erfolgreich war, konnten keine weiteren Steigerungen des Wirkungsgrads im Projektzeitraum erzielt werden.

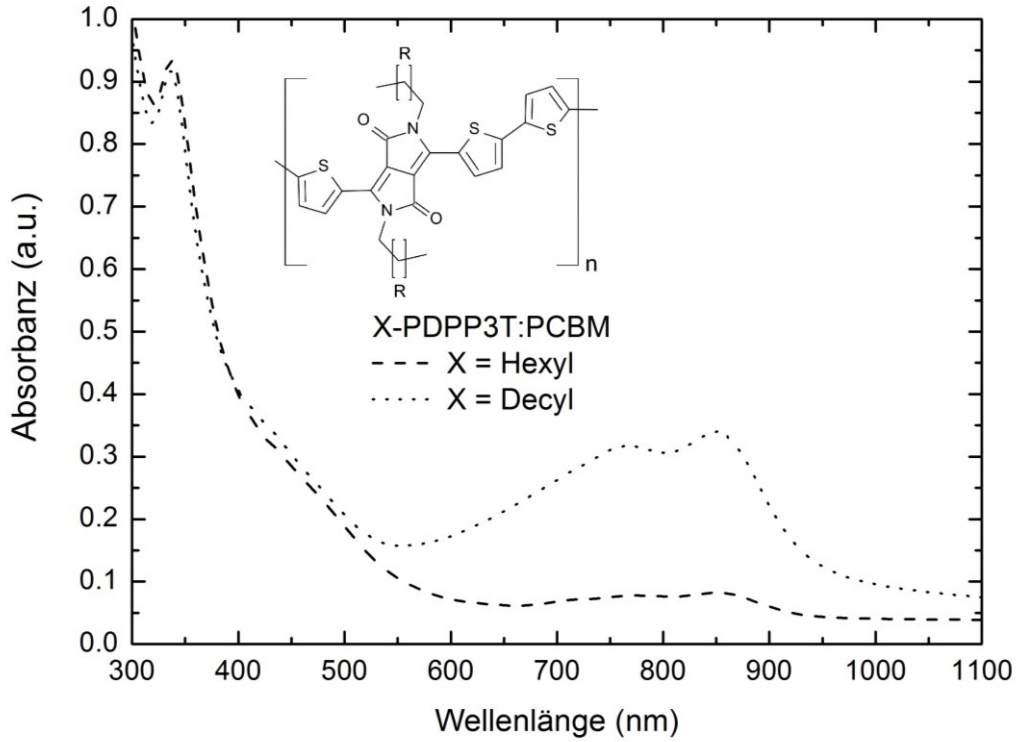


Abbildung 10: Absorptionsspektren der Diketopyrrolopyrrol-Polymere (PDPP3T):PCBM Absorberschichten.

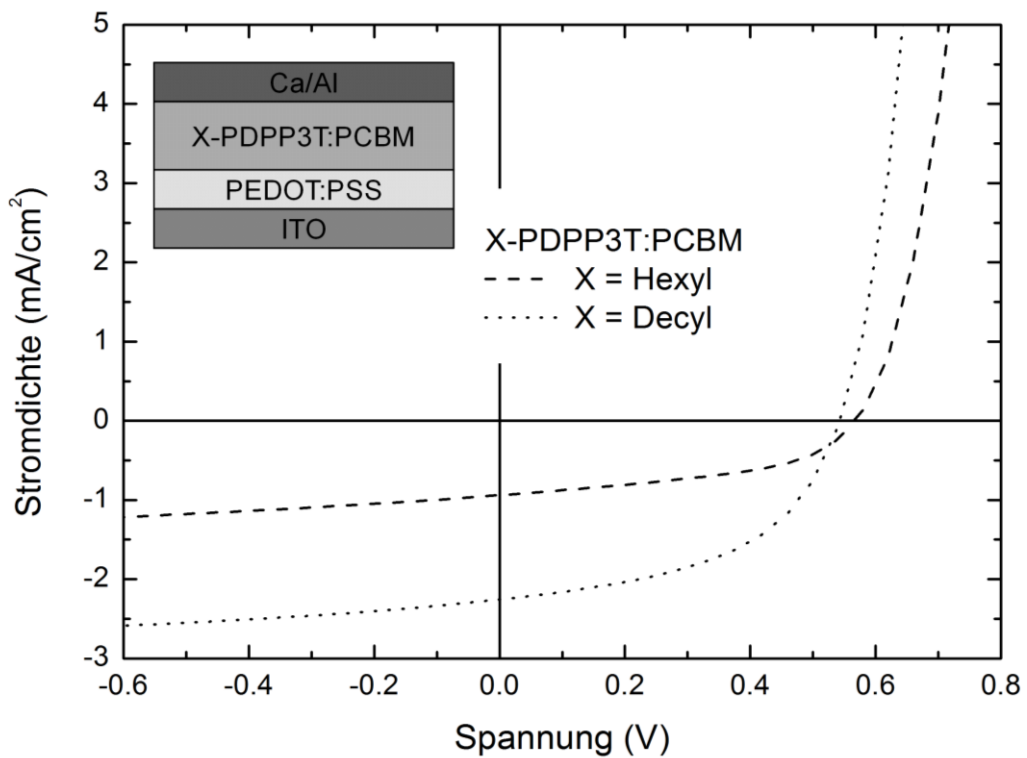


Abbildung 11:  $jV$ -Kennlinien organischen Bulk-Heterojunction Solarzellen mit unterschiedlichen PDPP3T-Derivaten.

## PCBM-Derivate mit unterschiedlich langen Alkylketten

Die von der Arbeitsgruppe Bräse synthetisierten PCBM-Derivate mit unterschiedlich langen Alkyl-Estern (PCBR) zur gezielten Beeinflussung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit angrenzenden Donator-Molekülen, wurden auf ihre optoelektronischen Eigenschaften im Vergleich zum käuflich erhältlichen [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butylsäure-Methylester (PCBM) untersucht und in organische Bulk-Heterojunction Solarzellen in Kombination mit dem Literatur-bekanntem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) eingebaut.

Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, dass mit steigender Alkylkettenlänge der Alkyl-Ester die Leerlaufspannung abnimmt, aber für große Kettenlängen saturiert bzw. sogar wieder leicht ansteigt. Alle Fulleren-Derivate zeigen die gleiche photoinduzierte Ladungsträgergeneration, wie aus dem angleichenden Strom für große Rückwärtsspannungen ersichtlich ist. Jedoch ist die Ladungstrennung unterschiedlich effizient, wie man an den davon abweichenden Kurzschlussstromdichten ablesen kann. Grundsätzlich ist mit zunehmender Alkylkettenlänge eine Zunahme des Serienwiderstandes zu beobachten, wodurch der Füllfaktor und damit die Effizienz der Solarzellen sinken.

Eine denkbare Erklärung ist die isolierende Wirkung der längeren Alkylketten und damit verringerte Hopping- und Dissoziations-Wahrscheinlichkeiten der freien Ladungsträger, wodurch sich eine erhöhte Rekombination und eine geringere Mobilität der Ladungsträger einstellen. Auch eine unterschiedliche Reinheit der Fulleren-Derivate kam als Erklärung für das elektronische Verhalten in Frage. Mit einer speziellen Fulleren-HPCL Säule konnten nachträglich tatsächlich, mit der Standardanalytik nicht erkennbare, Verunreinigungen der Derivate entdeckt werden. Der Grad der Verunreinigungen der einzelnen Derivate korrelierte dabei genau mit der jeweiligen Rekombinationsneigung der zugehörigen Absorberschichten.

Die Absorptionsspektren der verschiedenen Fulleren-Derivate zeigten keine Unterschiede. Morphologische Unterschiede der Absorberschichten in Abhängigkeit der PCBM-Derivate konnten anhand von Rasterkraft-, hochauflösenden Transmissionselektronen- und Raster-Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen weder auf mikro- noch auf makroskopischer Ebene festgestellt werden. Die intermolekularen Zwischenräume im Absorbergemisch scheinen also ausreichend zu sein, um den Einfluss der Alkylketten nicht auch in einer Änderung der räumlichen Abstände der Moleküle zueinander sichtbar werden zu lassen.

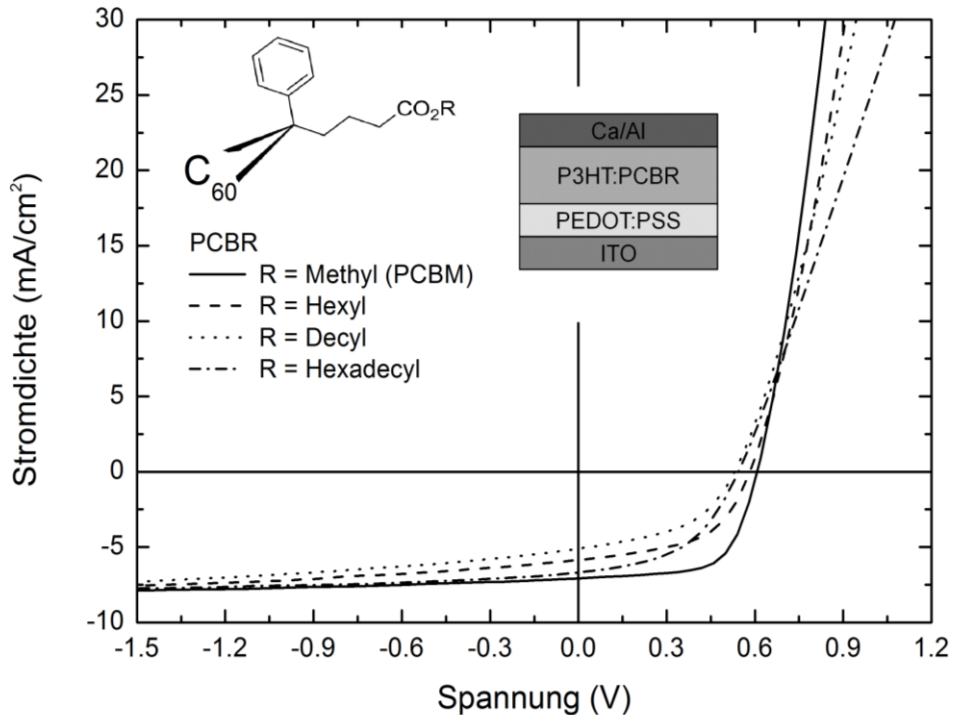


Abbildung 12: Einfluss der Alkylkettenlänge des Fulleren-Derivats (PCBR) auf die jU-Kennlinie einer organischen Bulk-Heterojunction Solarzelle.

### Isoxazolidin-substituierte Perylendiimide als Akzeptor

Da sich die Herstellung reiner Fulleren-Derivate mit Alkyl-Estern als kostspielig und zu aufwändig herausstellte, regte die cynora den Einsatz alternativer Akzeptoreinheiten auf Basis von Isoxazolidin-substituierten Perylendiimiden (PDI) an. Diese können potentiell kostengünstig und großtechnisch synthetisiert werden. Derzeit leiden einfach zu synthetisierende Perylen-Derivate aber an zu stark lokalisierten elektronischen Ladungsträgerzuständen und der Ausbildung von intermolekularen Fallenzuständen, die eine effiziente Ladungsträgerdissoziation behindern.

Zur Projektlaufzeit wurden Isoxazolidin-substituierte Perylendiimide mit unterschiedlichen Seitengruppen und Substituenten am Stickstoff des Isoxazolidin untersucht. In Abbildung 13 sind die Kennlinien der optimierten Solarzellen verschiedener Perylen-Derivate dargestellt.

Alle Absorber mit Perylen-Derivaten weisen Leerlaufspannungen, die mit PCBM vergleichbar sind, auf. Damit sind sie grundsätzlich für den Einsatz als Akzeptor geeignet.

Eine nennenswerte Ladungsträgerdissoziation tritt aber nur unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf, wie aus dem linearen Anstieg der Stromdichte mit der Spannung in Sperrrichtung ersichtlich ist. Dieses Verhalten ist nur in den Kennlinien unter Beleuchtung zu sehen und Kurzschlüsse können somit als Ursache



ausgeschlossen werden. Durch Variation der Prozessparameter und unter Zugabe von Additiven konnte eine geringe Verbesserung des Kurzschlussstroms einzelner Perylen-Derivate (Derivat **4** und **6a**) erreicht werden. Derivat **6b** mit p-Fluorphenyl-Substituenten zeigt einen deutlich verringerten Serienwiderstand gegenüber anderen Perylen-Derivate, was auf einen Einfluss des Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften hinweist. Es konnten für alle Perylen-Derivate Wirkungsgrade  $\eta$  der Solarzellen bis zu 0,1% erzielt werden, weshalb der Einsatz dieser Akzeptormoleküle für den weiteren Verlauf des Projekts verworfen wurde.

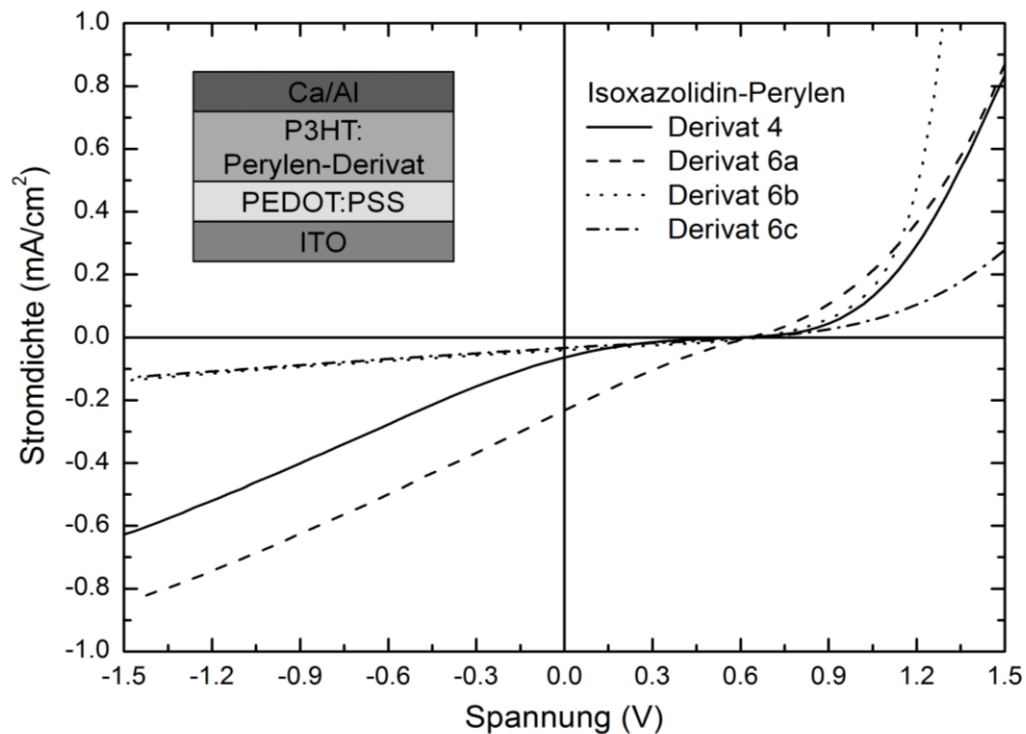


Abbildung 13: jU-Kennlinien der jeweils optimierten Solarzellen mit Isoxazolidin-Perylen-Derivaten als Akzeptor. Auch durch den Austausch des Stickstoffsubstituenten und die damit verbundene Änderung des Isoxazolidin-HOMO, konnte keine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades ( $\eta < 0,1\%$ ) erreicht werden.

### Fulleren- Kronenether

Nachdem sich die Aufreinigung der Fulleren-Derivate mit unterschiedlichen Alkylseitengruppen als äußerst schwierig und kostspielig herausgestellt hatte, wurde auf die bereits vorhandenen Kenntnisse des AK Bräse auf dem Feld der Kronenether zurückgegriffen. Es wurden unterschiedliche Kronenether-Addukte bereitgestellt, die mit organischen Salzen-substituierten Donorpolymeren der cynora Pseudorotaxane ausbilden sollen. Die Aufreinigung dieser Fulleren-Derivate ließ sich im Gegensatz zu den Fulleren-Derivaten mit unterschiedlichen Alkylseitenketten mit vertretbarem Aufwand durchführen.

In Abbildung 14 sind die jU-Kennlinien verschiedener Fulleren-Kronenether abgebildet. Trotz der großen Ähnlichkeit und identischer Absorptionseigenschaften

zeigen sie deutliche Unterschiede beim Einsatz als Akzeptor. Alle C<sub>60</sub>-Kronenether zeigen eine verminderte Löslichkeit in Dichlorbenzol bei Raumtemperatur im Vergleich zu PCBM. Dennoch ist die Applikation von ausreichenden Absorberschichtdicken (> 50 nm) aus der Lösung möglich. Solarzellen aus Fulleren-Kronenethern C<sub>60</sub>-2m und C<sub>60</sub>-4m zeigen sehr hohe Serienwiderstände bis hin zu einem Abknicken der Kennlinie, was als Zeichen für eine isolierende Grenzschicht gedeutet werden kann. Dahingegen ist dieses Verhalten nur gering ausgeprägt für C<sub>60</sub>-3m. Die geringere Ladungsträgergeneration im Vergleich zu PCBM ist möglicherweise auf eine stärkere Agglomeration der Fulleren-Kronenether wegen der schlechteren Löslichkeit und daraus resultierend einer ungünstigeren Morphologie der Absorberschicht zurückzuführen. Wahrscheinlich neigen die Kronenether ab einer bestimmten Anzahl von Bindegliedern dazu, sich um das C<sub>60</sub> herum anzulagern und wirken dadurch isolierend.

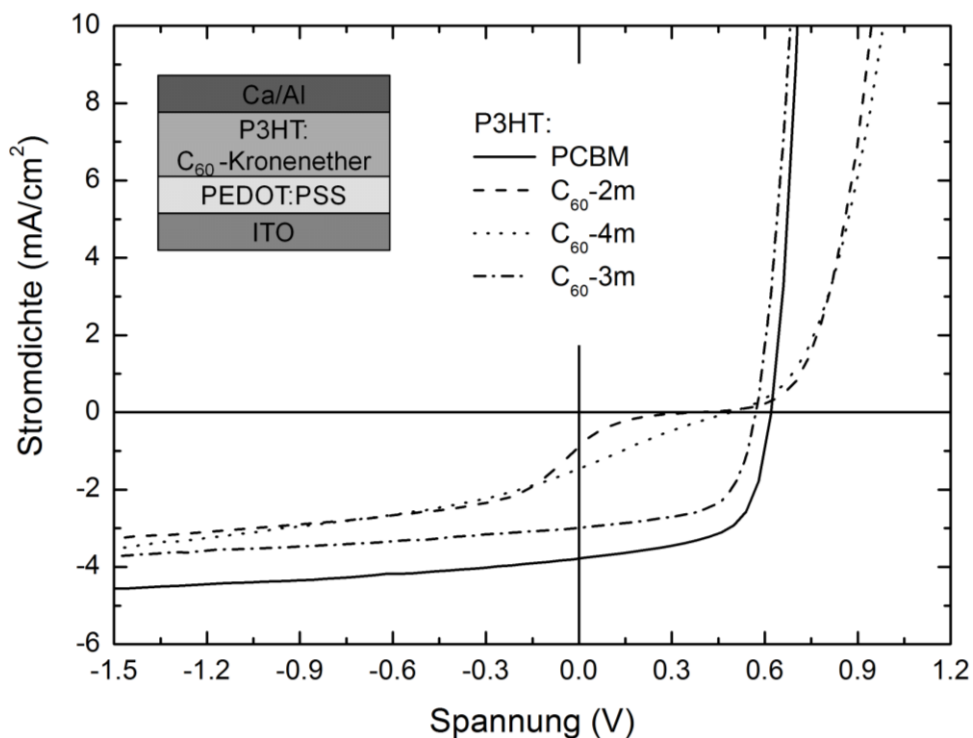


Abbildung 14: Einfluss der unterschiedlichen Fulleren-Kronenether auf die jU-Kennlinien organischer Bulk-Heterojunction Solarzellen. PCBM dient dabei als Referenz-Akzeptor. Alle Absorberschichten haben vergleichbare Schichtdicken.

### P3HT-Derivate

Da neue Diketopyrrolopyrrol-Polymer-Derivate zusätzliche, aufwändige synthetische Anstrengungen bedürft hätten, wurden von der cynora Derivate von bekannten Polymeren für weitere Selbstorganisations-Untersuchungen hergestellt. Die Synthese

ist aus der Literatur bekannt, so dass schnelle Anpassungen für die Zwecke der Selbstorganisation mit modifizierten Akzeptoreinheiten im Rahmen des Projektzeitraums realisiert werden konnten. Die synthetisierten Polymere sollten als Referenz und für die weitere Synthese funktionalisierter P3HT-Derivate verwendet werden. Es konnten Wirkungsgrade  $\eta$  der Solarzellen von bis zu 3,7% mit P3HT-Derivaten der cynora hergestellt werden, was auf demselben Niveau des käuflich erwerblichen P3HT liegt. Bei „P3HT-cySolar“ handelt es sich um P3HT mit einer höheren Regioregularität (RR = 94%) als bei der kommerziell erhältlichen P3HT-Referenz (RR = 91%), während bei „Alkenyl-P3HT“ statistisch verteilt 10% der Hexyl- durch Alkenyl-Seitengruppen ersetzt wurden (siehe Darstellung in Abbildung 15).

Solarzellen mit P3HT-cySolar (Abbildung 15) weisen im Vergleich zur P3HT-Referenz eine höhere Kurzschlussstromdichte bei gleichzeitiger Abnahme der Leerlaufspannung auf. Dies ist auf eine erhöhte Kristallisation des P3HT-cySolar zurückzuführen, die auch an den ausgeprägten vibronischen Anregungsmaxima bei 550 und 600nm im Absorptionsspektrum der aktiven Schicht ersichtlich werden (Abbildung 16). Dadurch wird das HOMO des P3HT angehoben und die maximal erreichbare Leerlaufspannung verringert. Sowohl P3HT-cySolar als auch das Alkenyl-P3HT zeigen eine leichte Rotverschiebung des bei ca. 500nm liegenden P3HT Hauptmaximums, was auf eine erhöhte Konjugationslänge der P3HT-Hauptkette hindeutet. Dies hat zur Folge, dass die Mobilität der Ladungsträger in der aktiven Schicht zunimmt und erklärt somit auch den geringeren Serienwiderstand der damit hergestellten Solarzellen.

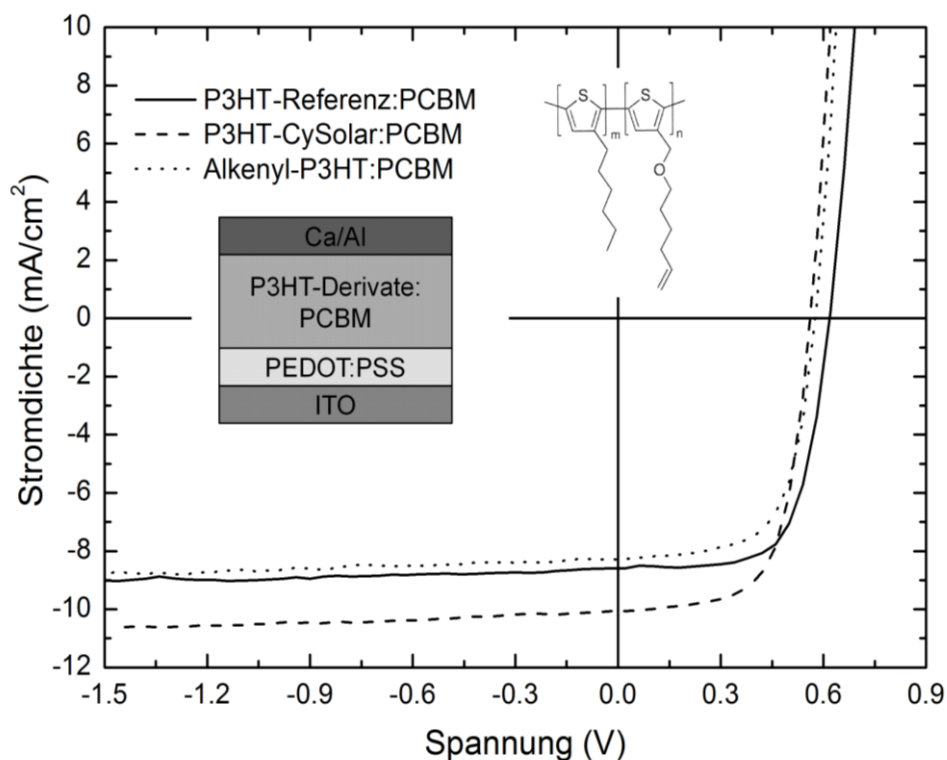


Abbildung 15: jU-Kennlinien organischen Bulk-Heterojunction Solarzellen mit unterschiedlichen P3HT-Derivaten.

Die dennoch geringere Kurzschlussstromdichte des Alkenyl-P3HT kann mit einer unzureichenden Durchmischung mit PCBM erklärt werden. Dies lässt sich aus den stark unterschiedlichen Intensitäten des PCBM-Maximums bei 335nm im Vergleich zum Alkenyl-P3HT-Maximum ableiten. Die Alkenyl-Seitengruppen beeinflussen möglicherweise ohne geeignete funktionale Gruppe am Fulleren die Morphologie der aktiven Schicht ungünstig. Zur Projektlaufzeit konnten die zugehörigen Fulleren-Derivate aber nicht mehr hergestellt werden, weshalb weitere Untersuchungen zunächst zurückgestellt wurden. Für P3HT-cySolar ist dagegen eine für gute Ladungsträgergeneration typische Angleichung der Maxima im Absorptionsspektrum zu erkennen.

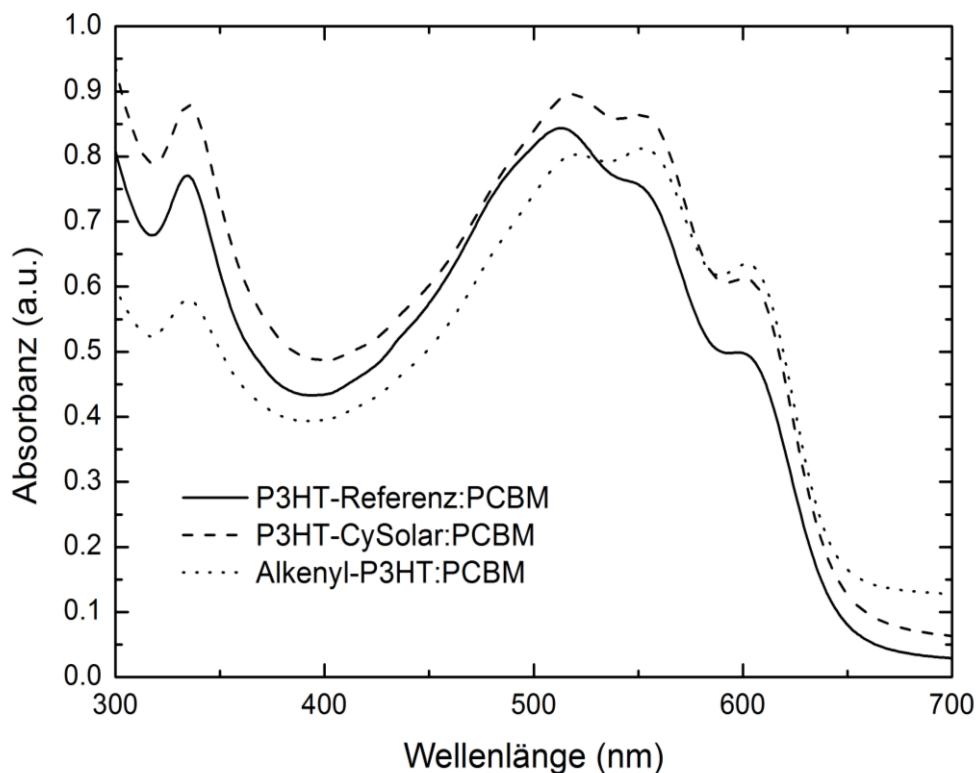


Abbildung 16: Absorptionsspektren der P3HT-Derivat:PCBM-Absorberschichten. Sowohl auf der Akzeptor- als auch der Donorseite sind vielversprechende Ansätze entwickelt worden, die im nächsten Schritt dann zusammen den Weg zu einer günstigen Schichtmorphologie ebnen können.

Es wurden deshalb gegen Projektende von der cynora passende Seitengruppen an die P3HT-Hauptkette zur Komplexierung mit Fulleren-Kronenethern substituiert. Diese wurden am LTI auf ihre Einsatzmöglichkeit in der Bulk-Heterojunction von Absorbern in organischen Solarzellen hin überprüft.

#### Komplexierungsuntersuchungen von substituiertem P3HT und Fulleren-Kronenethern

Von den gegen Projektende bereitgestellten P3HT-Derivaten mit geladenen Seitengruppen (Thiophen-Copolymere **3a**, **3b**, **3c**), konnte nur das Polythiophen **3a** mit einem 10% statistisch verteilten Seitenkettenanteil in für Absorberschichten nutzbaren Konzentrationen gelöst werden. Die Untersuchung beschränkte sich deshalb vorerst auf das laut Vorstudien der AK Bräse mit den größten Verschiebungen im NMR verbundene Paar aus organischem Salz und Fulleren-Kronenether C<sub>60</sub>-4m.

Da nur ein geringer Anteil der P3HT-Derivat-Seitenketten organische Salzanteile beinhaltet, wurden verschiedene Beimischungen von Fulleren-Kronenether in einer PCBM Lösung getestet. Als Vergleichsexperiment wurden identische Beimischungen von C<sub>60</sub>-4m in Verbindung mit P3HT ohne organisches Salz in Absorberschichten untersucht. Wie aus Abbildung 17 ersichtlich, zeigt sich mit steigender Beimischung eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung einer isolierenden Phase. Die reduzierte maximale Stromdichte ist wahrscheinlich auf die gleichzeitig mit höherer Beimischung leicht abnehmende Absorberschichtdicke und bereits zuvor beobachtete höhere Agglomerationsneigung der Fulleren-Kronenether zurückzuführen.

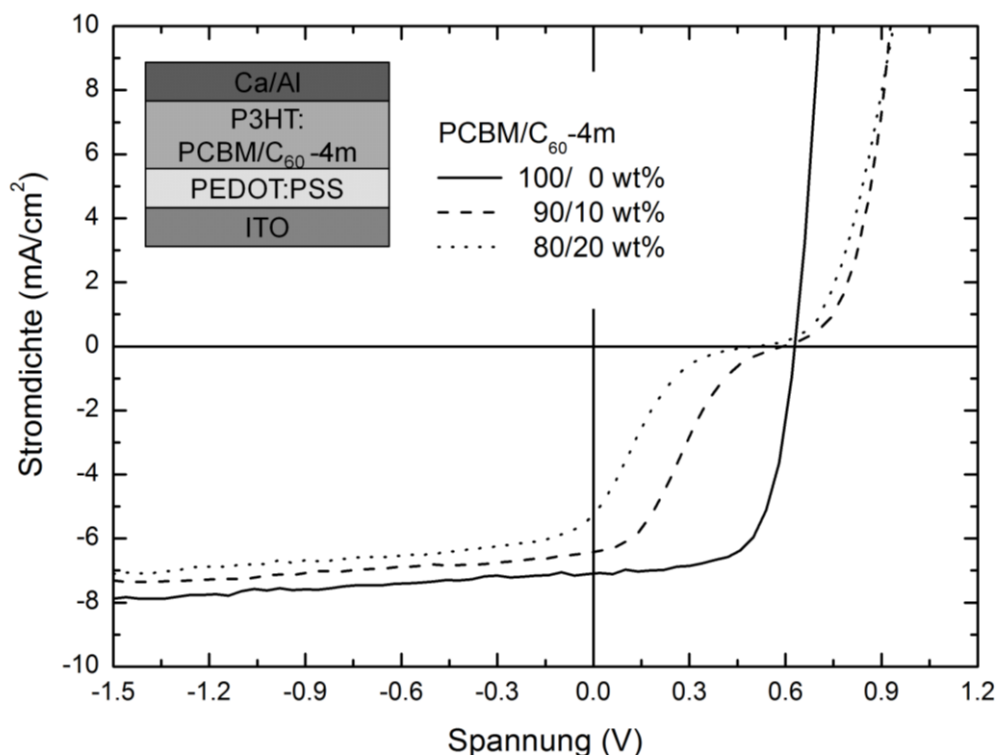


Abbildung 17: jU-Kennlinie von organischen Solarzellen mit unterschiedlichen Beimischungskonzentrationen des Fulleren-Kronenether C<sub>60</sub>-4m.

Als nächster Schritt wurde das Experiment mit dem Polythiophen **3a** wiederholt (Abbildung 18). Sowohl ohne als auch mit Beimischungen von C<sub>60</sub>-4m konnte ein starkes Rekombinationsverhalten in den Absorberschichten festgestellt werden, das relativ unabhängig von der Beimischungsmenge zu sein scheint. Lediglich eine

geringe Abnahme der Leerlaufspannung mit zunehmendem C<sub>60</sub>-4m Anteil lässt sich beobachten, was mit vorherigen Experimenten im Einklang ist. Dies weist auf ein möglicherweise leicht niedrigeres LUMO-Niveau der Fulleren-Kronenether im Vergleich zu PCBM hin.

Die geladenen Seitengruppen und die im Absorber wahrscheinlich noch vorhandenen Gegenionen scheinen eine Vielzahl von Rekombinationszentren und abschirmenden Raumladungen entstehen zu lassen. Weiterhin lässt die deutlich höhere Leerlaufspannung von über 760mV gegenüber ca. 600mV von Polythiophenen mit ausschließlich Hexylseitenketten und PCBM auf eine stark veränderte coulombische Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptormolekülen schließen. Weitere Untersuchungen mit anderen Gegenionen und organischen Salzanteilen waren im Projektzeitraum nicht mehr möglich.

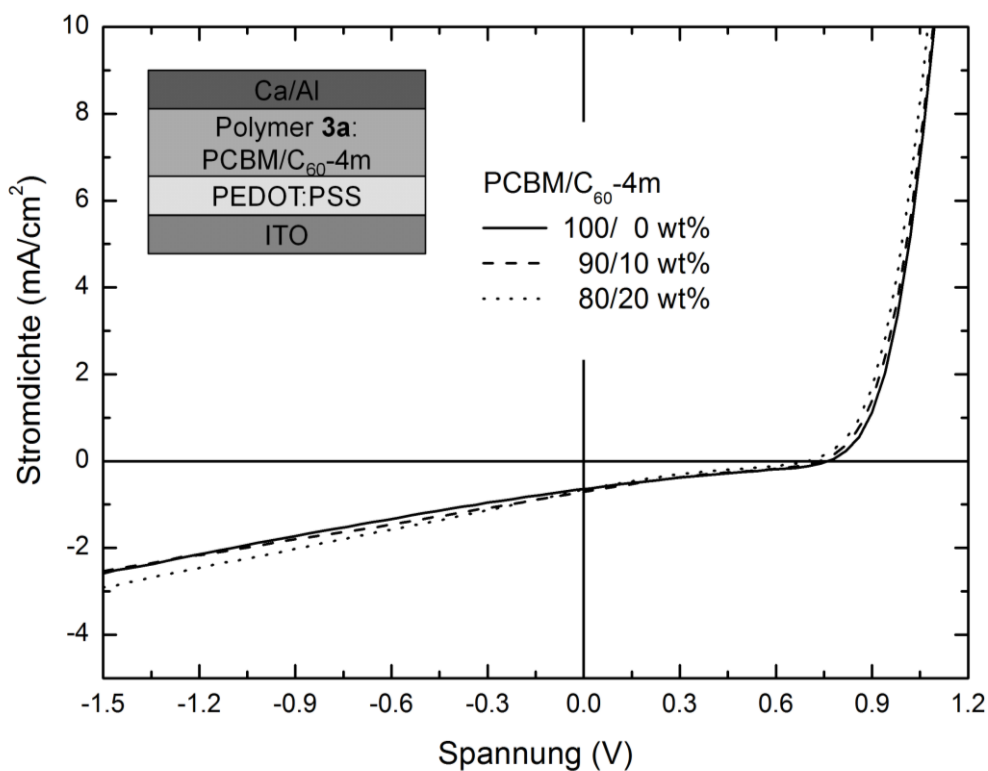


Abbildung 18: jU-Kennlinie der Solarzellen mit dem potentiell zu Komplexierung fähigen Systems aus Polymer **3a** und Beimischungen des Fulleren-Kronenether C<sub>60</sub>-4m.

Die Absorbanz der Absorberschichten mit unterschiedlichen Beimischungen von C<sub>60</sub>-4m (Abbildung 19) bestätigt aber einen positiven Einfluss auf die Kristallinität der P3HT-Derivat-Phase, wie aus der Rotverschiebung der Absorbanz mit zunehmender C<sub>60</sub>-4m-Anteil ersichtlich ist und kann als indirekter Hinweis auf eine vorteilhafte Interaktion der Pseudorotaxan-Paare gewertet werden. Auch hier sind weitere Untersuchungen nötig, die aufgrund der beschränkten Materialmengen und Projektzeit nicht mehr innerhalb des Projektzeitraums durchgeführt werden konnten.

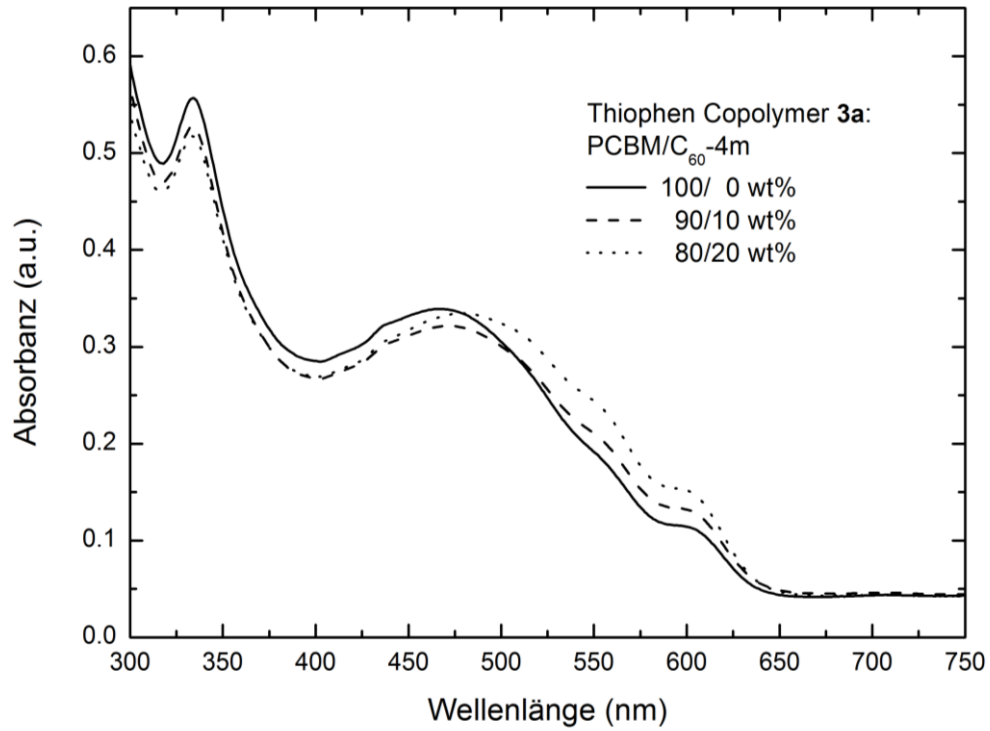


Abbildung 19: Absorbanz der Absorberschichten mit verschiedenen Beimischungsmengen des Fulleren-Kronenether C<sub>60</sub>-4m zum Thiophen Copolymer **3a**. Mit zunehmender Fulleren-Kronenether Beimischung nimmt die zunächst unterdrückte Kristallinität des Polymers wieder zu.

## **Zusammenfassung in Bezug auf die Arbeitspakete und Meilensteine**

In dem Projekt konnten die ersten drei Arbeitspakete (AP 1-3), die Suche und Synthese von Donormolekülen, die Suche und Synthese von Akzeptormolekülen und die Suche und Synthese von Spacermolekülen erfolgreich abgeschlossen werden. Es wurden sowohl sogenannte low-bandgap Polymere als auch die in der Literatur sehr detailliert untersuchten Polythiophenderivate mit entsprechenden Gruppen zur molekularen Selbsterkennung modifiziert und zusammen mit den komplementären Fulleren-Derivaten dem Projektpartner zur photophysikalischen Untersuchungen übergeben. Hierbei wurde auch der erste Meilenstein erreicht, indem gezeigt wurde, dass Polymere und Fullerene mit derartigen Erkennungsmotiven in funktionierenden Organischen Solarzellen eingesetzt werden können, auch wenn auf Grund mangelnder Löslichkeit der getesteten DPP-Polymere eine verminderte Effizienz zu literaturbekanntem System erreicht wurde. Die Optimierung der Donor-, Akzeptor- und Spacermoleküle (AP 4 und 5), sowie deren Anpassung zum Aufbau geordneter Netzwerke durch molekulare Erkennung (AP 6) führte zur Synthese von p-leitenden Polymeren, welche aromatische kationische Stickstoffsubstituenten trugen, und entsprechende Fulleren-Derivate mit Kronenether-Einheiten. Gleichzeitig erfolgte die Synthese von niedermolekularen Modellsystemen (AP 8) um die schwerer zu verfolgenden Reaktionen an den Polymeren und Fullerenen zu optimieren. Die generelle Eignung dieser Materialien konnte dadurch gezeigt werden, dass diese Moleküle in Verbindung mit Standard-Akzeptormaterialien (PC<sub>61</sub>BM) Solarzellen mit akzeptablen Effizienzen bilden können. Auch wenn mit komplementären Fulleren-Derivaten die Effizienz dieser Solarzellen einbricht, sehen wir dies zwar als zu lösende Herausforderung an, es lieferte jedoch einen scheinbar indirekten Beweis für eine Wechselwirkung zwischen den Materialien. Daher sehen wir auch den zweiten Meilenstein als erreicht an, der die Identifizierung eines optimierten Materials vorsah. Die Anpassung der Donormoleküle an das solare Spektrum (AP 10) wurde nur mit untergeordneter Priorität bearbeitet, da zum einen mit denen zu Beginn verwendeten DPP-Polymere bereits ein guter Kandidat ausgewählt war, zum anderen war es zunächst wichtiger ein gutes Selbsterkennungsmotiv zu finden, wobei wir davon ausgegangen sind, dass ein erfolgsversprechendes Motiv sich mit moderatem Aufwand auf eines der vielen bekannten Hochleistungspolymere übertragen lassen könnte. Die physikalischen Untersuchungen und Bauteilherstellung begannen gleichzeitig zu den synthetischen Arbeiten mit der Untersuchung der Modellsysteme sowie der tatsächlichen Donor- und Akzeptormoleküle. Neben der optischen Charakterisierung (AP 11) erfolgte von allen aussichtsreichen Materialien eine eingehende optoelektronische Charakterisierung (AP 12) durch Herstellung und Testung der entsprechenden Bauteile (AP 13) auf Transporteigenschaften und Effizienz (AP 17). Abgerundet und über die ganze Projektlaufzeit begleitet wurden die physikalischen Charakterisierungsmethoden durch Modellrechnungen zum Verständnis des Ladungstransportes und der Rekombinationskinetik (AP 16). Aufbauend auf den ersten Ergebnissen der optoelektronischen Charakterisierung erfolgte dann parallel zur Synthese der optimierten Materialien das OSZ-Prototyping und Bewertung der Bauteile (AP 14), um die Ergebnisse der physikalischen



Messungen unter realen Bedingungen zu verifizieren. Der dritte Meilenstein konnte indes im Laufe der Projektphase nicht abgeschlossen werden, da sich die Untersuchungen zu den entsprechenden Kompositmaterialien bis zum Ende der Projektlaufzeit hinzogen und die bis dahin erhaltenen Ergebnisse den Bau eines Prototyps auch zielführend erscheinen ließen. Aus diesem Grund wurde auch das Upscaling der optimierten Materialien (AP 7) nicht bearbeitet, obwohl bereits bei der Materialauswahl und der gewählten Syntheseroute ein derartiger Schritt schon mit eingeplant wurde.

### **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die von der cynora GmbH geleisteten Arbeiten wurden stets auf Ihre Notwendigkeit und Angemessenheit überprüft. Die Förderung von exzellenter wissenschaftlicher Forschung und Entwicklung durch den Steuerzahler gebieten einen zielführenden Einsatz von Arbeitsleistungen und Material.

Die cynora GmbH war und ist sich dieser Verantwortung bewusst und hat über die gesamte Projektlaufzeit sehr zeit- und materialeffizient gearbeitet. So wurden Syntheserouten, zu jeder Zeit hinsichtlich des Aufwandes und des Materialeinsatzes kontrolliert und optimiert. Reaktionsschritte mit geringen Ausbeuten oder kapitalintensiven Edukten wurden, wenn möglich, vermieden und nur die aussichtsreichsten Materialien zur Testung an den universitären Partner (LTI) weitergegeben. Somit sehen wir alle durchgeführten Arbeiten als notwendig und angemessen an.

Die oben aufgeführten Grundsätze der exzellenten wissenschaftlichen Forschung und Entwicklung treffen auch auf das KIT zu. Die Arbeitskreise von Stefan Bräse und Ulrich Lemmer sind national und international in ihren Forschungsgebieten anerkannt. Die Studierenden, die während ihrer Bachelor-, Master- und Doktorarbeit an den verschiedenen Forschungsprojekten arbeiten, erhalten eine erstklassige wissenschaftliche Ausbildung, bei der Innovation, Effizienz aber auch verantwortungsbewusster Umgang mit Ressourcen und Finanzen erlernt werden.

### **4. voraussichtlicher Nutzen**

Die organische Photovoltaik hat sich in den letzten Jahren rasanter entwickelt als jede andere Photovoltaik-Technik zuvor. Mit Rekordwirkungsgraden von 12% (Firma Heliatak) ist eines der großen Ziele der organischen Photovoltaik in greifbare Nähe gerutscht – nämlich konkurrenzfähige Wirkungsgrade.

OPV-Module haben bereits erfolgreich mit Nischenanwendungen wie Handyladetaschen einen Zugang zum Markt gefunden. Um in Zukunft auch den Markt der großflächigen Energieversorgung bedienen zu können, muss in künftigen Projekten vor allem auch die Stabilität der Bauelemente ein wichtiges

Forschungskriterium sein. So wird insbesondere die auch in diesem Projekt untersuchte molekulare Anordnung der Donor- und Akzeptor-Phasen in der Bulk-Heterojunction eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der Stabilität der Licht-absorbierenden Schicht spielen. Dabei ist heute noch nicht absehbar, welche OPV-Technologie (Polymer-basierte flüssigprozessierte Bulk-Heterojunctions oder gedampfte Small-Molecule bilayer-Strukturen) sich schließlich am Markt durchsetzen wird. Manche Experten gehen sogar davon aus, dass sich verschiedene Technologien für unterschiedliche Anwendungsfelder durchsetzen werden.

Das Projekt cySolar war für das gesamte Konsortium aus wissenschaftlicher Sicht erfolgreich, da alle geplanten Verbindungen hergestellt und teilweise die Synthesebedingungen und Ausbeuten der Reaktion wie bspw. an den Perylendiimiden gezeigt deutlich verbessert werden konnten. Auch alle weiteren Materialklassen konnten synthetisiert werden, die Eigenschaften der Materialien waren in den meisten Fällen jedoch für eine direkte Verwertung nicht ausreichend gut genug. Dennoch konnten alle beteiligten Partner viele wertvolle Erkenntnisse über die Anordnung von Molekülen im 2-Phasen-System gewinnen, die sie in künftigen Projekten weiter verwenden und vertiefen können. In jedem Fall weisen die Forschungsansätze in diesem Projekt in die richtige Richtung: Eine molekulare Ordnung wird auch künftig eine große Rolle bei der Herstellung von stabilen und hoch-effizienten organischen Solarzellen spielen.

Wir sind daher optimistisch, dass aufbauend auf den im Projekt erhaltenen Ergebnissen weitere Verbesserungen zu erwarten sind, die in Kombination mit Fortschritten an anderer Stelle einen Baustein für den Durchbruch Organischer Solarzellen darstellen können.

Die Verwertung der Projektergebnisse soll durch den industriellen Projektpartner cynora GmbH ggf. unter (beratender) Unterstützung durch Einbeziehung eines Solarzellenherstellers erfolgen. Eine solche Einbeziehung war innerhalb der Projektlaufzeit aufgrund des frühen Entwicklungsstadiums der neuen Materialien und Konzepte jedoch noch nicht möglich. Verschiedene mögliche Partner haben ihre prinzipielle Bereitschaft gezeigt, bei fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der Materialien und Konzepte aktiv unterstützend tätig zu sein. Alternativ wäre eine Rolle als Projektpaten denkbar, die von verschiedenen Firmen übernommen werden könnte.

Für die mögliche Verwertung der Projektergebnisse existieren zum jetzigen Zeitpunkt zwei Szenarien. Das erste Szenario besteht darin, dass zur Verwertung der neuen Technologie eine Kooperation mit einem etablierten Solarzellenhersteller eingegangen wird (z.B., aber nicht notwendigerweise, mit dem Projektpaten). In diesem Fall wird sichergestellt, dass Kontakte zu relevanten Solarzellenkunden zustande kommen und Marketing, Vertrieb und Kontakte des Partners genutzt werden können. Die cynora GmbH kann in einer solchen Konstellation Teile der Weiterentwicklung der Technologie vorantreiben, während der Partner Vermarktung, evtl. Produktion der Materialien und die Herstellung der Solarzellen selbst übernimmt.

Darüber hinaus bzw. ergänzend kann in einem zweiten Szenario die Verwertung der Projektergebnisse auf mehreren anderen Ebenen betrieben werden:

- Patente/Lizenzen: Soweit neue Verfahren oder Produkte entwickelt werden können, sollen diese auch zum Patent angemeldet werden. Im Erfolgsfall würden diese Patente einen komplett neuen Zugang zu aktiven OPV-Materialien beschreiben, was in diesem stark durch Patentanmeldungen abgesicherten Feld wichtig zur Erlangung einer eigenen IP-Situation ist. Es bietet sich somit die Gelegenheit zu Lizenzverhandlungen und eventuellem Lizenzausstausch, falls der Zugang zu von anderen Parteien patentierten Technologien notwendig werden sollte.
- Kundenspezifische Know-How-Transfers und Auftrags-F+E-Projekte: Der Ausbau der Technologie „OPV-Kompositmaterialien“ kann von der cynora GmbH auch in kundenspezifischen F+E-Auftragsprojekten weitergeführt werden. Dabei kann die cynora GmbH unter anderem mit Hilfe des in diesem Projekt erarbeiteten Know-Hows kundenspezifische Probleme bei der Herstellung oder Optimierung von klassischen OPV-Systemen bearbeiten.
- Verkauf von OPV-Kompositmaterialien: Diese können Kunden u.a. für Forschungszwecke bereitgestellt werden. Da es sich bei den Materialien um gänzlich neue Konzepte handelt muss davon ausgegangen werden, dass eine Markteinführung im großen Maßstab noch einige Zeit und weitere Entwicklung dauern wird. So ist beabsichtigt, bei fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der Materialien erste Labormengen der entwickelten OPV-Kompositmaterialien selber herzustellen und z.B. über Chemikalienhändler wie Aldrich und/oder Spezialisten für optoelektronische Materialien wie Polyera oder American Dye Source für Forschungszwecke bereitzustellen. Dem schließt sich nach dem Upscaling die Herstellung von größeren Mengen der Materialien an.

Für Europas größte öffentliche Forschungs- und Lehranstalt ist es ein Muss, sich mit innovativen und aktuellen Forschungsthemen zu beschäftigen. Das KIT zählt seit einiger Zeit den Megatrend Energie zu seinen Hauptforschungszielen. Ein extrem wichtiger Punkt bei Forschungsprojekten ist eine gute Balance zwischen Grundlagen- und angewandter Forschung. Dies ist in der Regel am effektivsten, wenn eine öffentliche Forschungseinrichtung wie das KIT mit industriellen Partnern zusammenarbeitet. Große Unternehmen haben hier oft das Finanzvolumen solche Kooperationen größtenteils alleine stemmen zu können. Es ist jedoch auch extrem wichtig, die Zusammenarbeit mit kleinen, mittelständigen Unternehmen zu suchen, die den Globalplayern in Punkto Innovation in nichts nachstehen, im Gegenteil. Diese Unternehmen sind oft sehr nahe am Puls der Zeit und oftmals viel reaktiver in ihren Entscheidungsstrukturen als Großunternehmen. Eine Zusammenarbeit mit solchen

oftmals sehr vielversprechenden Unternehmen kommt jedoch oft bedingt durch finanzielle Aspekte nicht zustande.

Beiden Arbeitskreisen von Stefan Bräse und Ulrich Lemmer hat das Projekt ermöglicht ihre Forschungsaktivitäten auf einem sehr aktuellen und wirtschaftlich sehr vielversprechenden Thema weiter auszubauen. Des Weiteren ermöglichte das Projekt einen Brückenschlag zwischen Grundlagenforschung und Anwendungstechnik und erlaubte den beiden KIT Gruppen ihre Industriekontakte weiter auszubauen, zu vertiefen und ihr Netzwerk auszubauen.

Den KIT Studenten und Doktoranden, die an dem Projekt mitgearbeitet haben, wurde die Möglichkeit geboten, einen ersten Einblick in die industrielle Forschung zu gewinnen. Dies ist für spätere potentielle industrielle Arbeitgeber oftmals entscheidend, sollten mehrere Hochschulabgänger für einen Einstiegsposten in einer Firma in Frage kommen.

Nachdem alle schutzrechtlichen Aspekte abgeschlossen sind, werden beide Arbeitsgruppen wissenschaftliche Artikel mit den im Projekt erzielten Ergebnissen veröffentlichen und so auch Ihre Sichtbarkeit gegenüber ihren Kollegen im Hochschulumfeld steigern. Dies zieht in der Regel eine Erhöhung der Bewerbungsrate ausländischer hochqualifizierter Studierender und Forscher mit sich, die ihr Studium und ihre Ausbildung an einer hoch angesehenen Hochschule weiterführen möchten.

#### **5. während der Durchführung des Vorhabens durch den ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.**

Während der Projektlaufzeit ist uns kein Fortschritt auf dem Forschungsgebiet bekannt geworden, der einen negativen Einfluss auf die Ziele des Projektes gehabt hätte.

Im Bereich der Erforschung von Materialien für Organische Solarzellen hingegen gibt es eine unzählige Menge an publizierten Ergebnissen, die die unterschiedlichsten Bereiche von der Synthese neuer Absorbermoleküle bis hin zu Lichteinkopplungs-Strukturen für Organischen Solarzellen umfassen. Eine gezielte Synthese von speziell auf die Selbstorganisation ausgerichteten Molekülpaaren, wie sie im Rahmen dieses Projekts erforscht wurden, insbesondere die Anwendung von Pseudorotaxanen auf Organische Solarzellen, wurden dabei unserer Kenntnis nach aber nicht berührt.

## **6. Erfolgte und geplante Veröffentlichung des Ergebnisses**

Zum aktuellen Zeitpunkt sind noch keine Ergebnisse der Arbeit veröffentlicht worden. Die Einreichung eines Patents ist jedoch bereits in Vorbereitung. Weitere Patente werden in Betracht gezogen, benötigen aber eventuell noch weitere Arbeiten über das Projektende hinaus. Zusätzlich ist geplant, die Ergebnisse des Vorhaben nach Patentierung, bzw. Prüfung der Patentierfähigkeit in wissenschaftlichen Journalen in Form von 2-3 Veröffentlichungen zu publizieren.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Schlussbericht	
3a. Titel des Berichts KMU-innovativ - Verbundvorhaben Klimaschutz: Neue Organische Solarzellen durch geordnete Donor-Akzeptor-Komplexe		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Baumann, Thomas; Danz, Michael Muller, Thierry; Czolk, Jens; Colsmann, Alexander	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum	
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	7. Form der Publikation	
	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) cynora GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen; Karlsruher Institut für Technologie KIT, Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe	10. Förderkennzeichen *) 01LY0820A + B	
	11a. Seitenzahl Bericht 53	
	11b. Seitenzahl Publikation	
	12. Literaturangaben 9	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	14. Tabellen 3	
	15. Abbildungen 37	
	16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) --		
18. Kurzfassung Organische Solarzellen haben das Potential, Nischenmärkte, besonders im Rahmen der Suche nach alternativen Energiequellen, zu adressieren, auch wenn es momentan noch immer gewisse Probleme im Bereich der Kosten, Effizienz und Stabilität der entsprechenden Bauteile gibt. Ziel des Vorhabens war daher die Entwicklung eines neuen Solarzellenkonzeptes mit hohem Wirkungsgrad unter Minimierung der Herstellungskosten. Dies sollte unter Verwendung kostengünstiger Materialien in Kombination mit effizienten Herstellungstechnologien erreicht werden. Durch Anpassung der beteiligten Materialien an das solare Spektrum und den gezielten Aufbau von Heterostrukturen mit Hilfe der steuerbaren Selbstorganisation der beteiligten organischen Funktionsmoleküle in der Solarzelle, wodurch eine optimierte Morphologie der aktiven Schicht erhalten werden könnte, sollte dieses Konzept realisiert werden., Das Projekt erfolgte in Kooperation mit dem Institut für organische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (AK Bräse), die sich für die Synthese der Akzeptormaterialien verantwortlich zeigten und dem Lichttechnischen Institut des KIT (AK Lemmer), die für die Verarbeitung und photophysikalischen Untersuchungen der funktionalen Materialien zuständig waren. Im Rahmen des Projektes konnten sowohl neue Polymerklassen und Fulleren-Derivate, als auch aussichtreiche Wechselwirkungsmotive zwischen diesen beiden Materialsystemen identifiziert werden, die die Möglichkeit bieten könnten, neuartige Solarzellentypen zu bauen, wobei sich unter Verwendung des Prinzip der intermolekularen Wechselwirkungen verbesserte Bulk-Heterostrukturen gezielter aufbauen lassen sollten. Es konnte bewiesen werden, dass entsprechend substituierte Fulleren-Derivate in Präsenz von komplementären Donormolekülen zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausbilden und somit prinzipiell zu einem strukturierten Aufbau über steuerbare Selbstorganisation geeignet sind. Zu den wesentlichen gesammelten Erfahrungen zählt vorrangig der Beweis, dass Donator- und Akzeptor-Materialien durch Selbsterkennung über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer steuerbaren und geordneten Bulk-Heterostruktur führen können und so die Effizienz der organischen Solarzellen erheblich steigern sollten.		
19. Schlagwörter organische Solarzellen (OSC), organische Photovoltaik (OPV), Supramolekulare Chemie, Polythiophen, organische Halbleitermaterialien, Fulleren, ideale Bulk-Heterostruktur, Molekulare Erkennung, geordnete dreidimensionale Netzwerke		
20. Verlag --	21. Preis --	

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Final report	
3a. Report Title KMU-innovativ - Verbundvorhaben Klimaschutz: New Organic Solar Cells by Self-Organized Donor-Acceptor-Complexes		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Baumann, Thomas; Danz, Michael Muller, Thierry; Czolk, Jens; Colsmann, Alexander	5. End of Project 31.12.2012	
	6. Publication Date	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	7. Form of Publication	
	9. Originator's Report No.	
8. Performing Organization(s) (Name, Address) cynora GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Karlsruher Institut für Technologie KIT, Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe	10. Reference No. 01LY0820A + B	
	11a. No. of Pages Report 53	
	11b. No. of Pages Publication	
	12. No. of References 9	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	14. No. of Tables 3	
	15. No. of Figures 37	
	16. Supplementary Notes --	
17. Presented at (Title, Place, Date) --		
18. Abstract Organic solar cells may have the potential to address niche markets, especially in the context of searching alternative energy sources. Nevertheless one must keep in mind, that there are still certain problems considering costs, efficiencies and stability of the devices. The major task of this project was therefore the development of a new solar cell concept with high efficiency and reduction of fabrication costs. This should be achieved with the usage of cost-effective materials in combination with efficient fabrication technologies. By means of the adjustment of the appropriate materials to the solar spectrum together with the controlled development of heterostructures by the help of directed self-assembly of the involved organic functionalized molecules in the solar cell (which allows for an optimized morphology), the major goal of this concept should be realised. The project was carried out in cooperation with the institute of organic chemistry at the Karlsruhe Institute of Technology (group of Prof. Bräse), who were responsible for the synthesis of the acceptor components and the Light Technology Institute of the KIT (group of Prof. Lemmer), who were responsible for processing and photophysical investigations of the functional materials. Several new classes of polymers and fullerene derivatives as well as promising motifs for the interaction of these materials could be identified within the context of the project. This would offer the opportunity to develop novel types of solar cells, which, by using the principle of intermolecular interactions, could lead to the possibility of building optimized bulk-hetero structures. It could be demonstrated, that appropriate substituted fullerene derivatives could form intermolecular interactions in the presence of complementary donor molecules, which is suitable for structured organization via directed self-assembly in principle. One of the most important acquired knowledge was the evidence, that donor and acceptor materials could lead to a development of a controllable and structured bulk hetero structure by means of self recognition via hydrogen bonding and thus allowing for an increasing efficiency of organic solar cells.		
19. Keywords Organic solar cells (OSC), organic photovoltaic (OPV), supramolecular chemistry, polythiophene, organic semiconductors, fullerene, ideal bulk-heterojunction, molecular recognition, ordered three-dimensional networks		
20. Publisher --	21. Price --	