

# Synthese von Thiophenfluiden auf Basis von BiEDOT für die gedruckte Thermoelektrik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) – Universitätsbereich  
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Silas M. Aslan

aus Erlenbach am Main

---

KIT-Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Korreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 2018

<b><u>1. EINLEITUNG</u></b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. ORGANISCHE ELEKTRONIK</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. LEITFÄHIGE POLYMERE</b> .....	<b>2</b>
1.2.1. ELEKTRISCH LEITFÄHIGE POLYMERE – KURZÜBERBLICK .....	2
1.2.2. POLY(3,4-ETHYLENDIOXYTHIOPHEN) – PEDOT .....	4
1.2.3. PEDOT HEUTE .....	6
1.2.4. SIEBDRUCKFÄHIGES PEDOT:PSS.....	10
<b>1.3. DRUCKTECHNOLOGIEN</b> .....	<b>11</b>
1.3.1. SIEBDRUCKVERFAHREN.....	12
<b>1.4. THERMOELEKTRIK</b> .....	<b>14</b>
1.4.1. DER ZT-WERT .....	15
1.4.2. THERMOELEKTRISCHER GENERATOR.....	17
1.4.3. DRUCKBARER THERMOELEKTRISCHER GENERATOR .....	19
1.4.4. FLÜSSIGPROZESSIERBARE THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN .....	20
1.4.5. PEDOT IN DER THERMOELEKTRIK .....	25
<b>1.5. VORARBEITEN ZU PEDOT</b> .....	<b>27</b>
1.5.1. DAS EDOT DIMER – BIEDOT.....	28
1.5.2. PEDOT:Tos AUS BIEDOT .....	28
<b><u>2. ZIELSETZUNG</u></b> .....	<b>31</b>
<b><u>3. DURCHFÜHRUNG UND DISKUSSION</u></b> .....	<b>33</b>
<b>3.1. KONZEPT ZUR OPTIMIERUNG DER BIEDOT-POLYMERISATION</b> .....	<b>33</b>
3.1.1. SEPARATIONSMETHODE .....	34
3.1.2. CHARAKTERISIERUNGSMETHODE .....	35
<b>3.2. OPTIMIERUNG DER THERMOELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PEDOT:Tos</b> .....	<b>37</b>
3.2.1. ALTERNATIVES LÖSUNGSMITTELSYSTEM.....	37
3.2.2. ALTERNATIVE OXIDATIONSMITTEL UND ADDITIVE .....	41
3.2.3. EINFLUSS VON FORMIATEN .....	43
3.2.4. EINFLUSS VON BASEN .....	49
3.2.5. EINFLUSS VON AMIDEN UND DERIVATEN .....	52
3.2.6. GIWAX, POLMIC UND AFM UNTERSUCHUNGEN AN PEDOT:Tos .....	57
<b>3.3. SKALIERUNG DER SYNTHESSEN VON BIEDOT UND PEDOT:Tos</b> .....	<b>60</b>
3.3.1. SKALIERUNG DER SYNTHESE VON BIEDOT .....	60
3.3.2. SKALIERUNG DER POLYMERISATION VON PEDOT:Tos.....	62
<b>3.4. FORMULIERUNG VON PEDOT:Tos UND ROTATIVER SIEBDRUCK</b> .....	<b>66</b>
3.4.1. FORMULIERUNGSADDITIV POLYETHYLENOXID.....	67
3.4.2. PEDOT:Tos FORMULIERUNGEN IM ROTATIVEN SIEBDRUCK .....	68



3.4.3. OTEG FOLIENDRUCK MIT PEDOT:TOS .....	71
<b>3.5. POLYMERISATION VON BIEDOT-DERIVATEN.....</b>	<b>72</b>
<b>3.6. FESTPHASENPOLYMERISATION VON BIEDOT-FILMEN .....</b>	<b>75</b>
<b><u>4. ZUSAMMENFASSUNG &amp; AUSBLICK.....</u></b>	<b><u>77</u></b>
<b><u>5. EXPERIMENTAL PART.....</u></b>	<b><u>80</u></b>
<b>5.1. REAGENTS AND MATERIALS .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2. SAMPLE PREPARATION AND CHARACTERIZATION .....</b>	<b>80</b>
5.2.1. SAMPLE PREPARATION .....	80
5.2.2. CHARACTERISATION .....	80
<b>5.3. INSTRUMENTATION .....</b>	<b>80</b>
5.3.1. NMR-SPECTROSCOPY .....	80
5.3.2. SEEBECK-MEASUREMENTS.....	81
5.3.3. THIN FILM CHARACTERIZATION .....	81
5.3.4. RESISTIVITY MEASUREMENTS.....	81
5.3.5. CENTRIFUGE .....	81
5.3.6. SCALES.....	81
<b>5.4. SYNTHESSES .....</b>	<b>82</b>
5.4.1. BIEDOT SYNTHESIS AT -78 °C.....	82
5.4.2. BIEDOT SYNTHESIS AT – 40 °C.....	82
5.4.3. BIEDOT SYNTHESIS AT 0 °C.....	83
5.4.4. BIEDOT 1 L SYNTHESIS IN 2 L REACTOR AT -22 °C .....	83
5.4.5. BIEDOT 2 L SYNTHESIS IN 2 L REACTOR AT -21 °C .....	84
5.4.6. SYNTHESIS OF PEDOT BY CHANGING OXIDATION AGENT AND COUNTER IONS .....	84
5.4.7. SYNTHESIS OF PEDOT USING FORMATES AS ADDITIVE.....	85
5.4.8. SYNTHESIS OF PEDOT USING FORMATES AND BASES AS ADDITIVE .....	86
5.4.9. SYNTHESIS OF PEDOT USING BASES AS ADDITIVE .....	88
5.4.10. SYNTHESIS OF PEDOT USING FORMAMIDES & DERIVATES AS ADDITIVES.....	89
5.4.11. SYNTHESIS OF BIEDOT .....	91
5.4.12. PEDOT:TOS SYNTHESIS WITH ULTRA TURRAX .....	91
5.4.13. KILOGRAM SCALE PEDOT:TOS SYNTHESIS WITH TOOTHED DISC MIXER .....	92
5.4.14. FORMULATION OF SCREEN PRINTABLE PEDOT:TOS PEO M <sub>v</sub> 5.000.000 .....	92
5.4.15. FORMULATION OF SCREEN PRINTABLE PEDOT:TOS PEO M <sub>v</sub> 8.000.000 .....	93
5.4.16. SYNTHESIS OF PEDOT-FILMS FROM BIEDOT .....	93
5.4.17. SYNTHESIS OF 7-FLUORO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-5,5'-BITHIENO[3,4-B][1,4]DIOXINE (BIEDOT-F) .....	94
5.4.18. 7,7'-DICHLORO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-5,5'-BITHIENO[3,4-B][1,4]DIOXINE (BIEDOT-DICL)	95

## Inhaltsverzeichnis

5.4.19. SYNTHESIS OF 7-CHLORO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-5,5'-BITHIENO[3,4-B][1,4]DIOXINE (BIEDOT-CL) .....	96
5.4.20. SYNTHESIS OF 7-BROMO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-5,5'-BITHIENO[3,4-B][1,4]DIOXINE (BIEDOT-BR) .....	97
5.4.21. SYNTHESIS OF 7-IODO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-5,5'-BITHIENO[3,4-B][1,4]DIOXINE (BIEDOT-I) .....	98
5.4.22. POLYMERISATION OF SOLID STATE BIEDOT-FILMS .....	99
<b><u>6. ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</u></b>	<b><u>100</u></b>
<b><u>7. TABELLENVERZEICHNIS .....</u></b>	<b><u>101</u></b>
<b><u>8. SCHEMATAVERZEICHNIS .....</u></b>	<b><u>102</u></b>
<b><u>9. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</u></b>	<b><u>105</u></b>
<b><u>10. LITERATURVERZEICHNIS .....</u></b>	<b><u>107</u></b>
<b><u>11. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG .....</u></b>	<b><u>113</u></b>

Für mich  
Für dich  
Für niemanden  
42.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 1. März 2014 bis zum 31.10.2018 mit Genehmigung der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

### **Kurzzusammenfassung**

Im Zuge dieser Dissertationsschrift wurde die Polymerisation von BiEDOT in einem oxidativen Medium untersucht. Im synthetischen Bereich lag das Hauptaugenmerk hierbei sowohl auf der Aufreinigungsprozedur als auch auf der Optimierung des reinen Polymerisationsprozesses. Die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften der PEDOT-Beschichtungen dieser PEDOT-Fluide stand jedoch generell im Hauptfokus. Als Charakterisierung wurden die erhaltenen viskosen Flüssigkeiten als getrocknete Filme elektrisch und stellenweise auch thermoelektrisch charakterisiert.

Die dargestellten Fluide wurden anhand von zur Verfügung stehenden Labortechniken in den kg-Maßstab überführt. Diese Mengen wurden benötigt um die entwickelten PEDOT-Fluide für den sogenannten rotativen Siebdruck, einer Methode zur Flüssigprozessierung, zugänglich zu machen. Die Fluide wurden dann gemeinsam mit Wissenschaftlern des LTI des KITs und der otego GmbH an einer industriellen Rolle-zu-Rolle Druckmaschine verdruckt.

# 1. Einleitung

Diese Dissertation wurde auf dem noch recht jungen Gebiet der organischen Elektronik getätigt. Ihr Fokus lag auf siebdruckfähigen PEDOT-Fluiden aus dem Monomer BiEDOT für die Anwendung in einem gedruckten thermoelektrischen Generator. Sie wurde also im Gebiet der organischen Thermoelektrik getätigt, auf welches in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.

## 1.1. Organische Elektronik

Die organische Elektronik ist ein vergleichsweise neues Forschungsgebiet, denn organische Moleküle und Polymere besitzen klassischerweise isolierende Eigenschaften. Seit der Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere wurde jedoch eine Vielzahl an leitenden und halbleitenden Polymeren entwickelt und erforscht. Molekülstrukturen der organischen Elektronik lassen sich einteilen in kleine konjugierte Moleküle und konjugierte Polymere (Abb. 1).

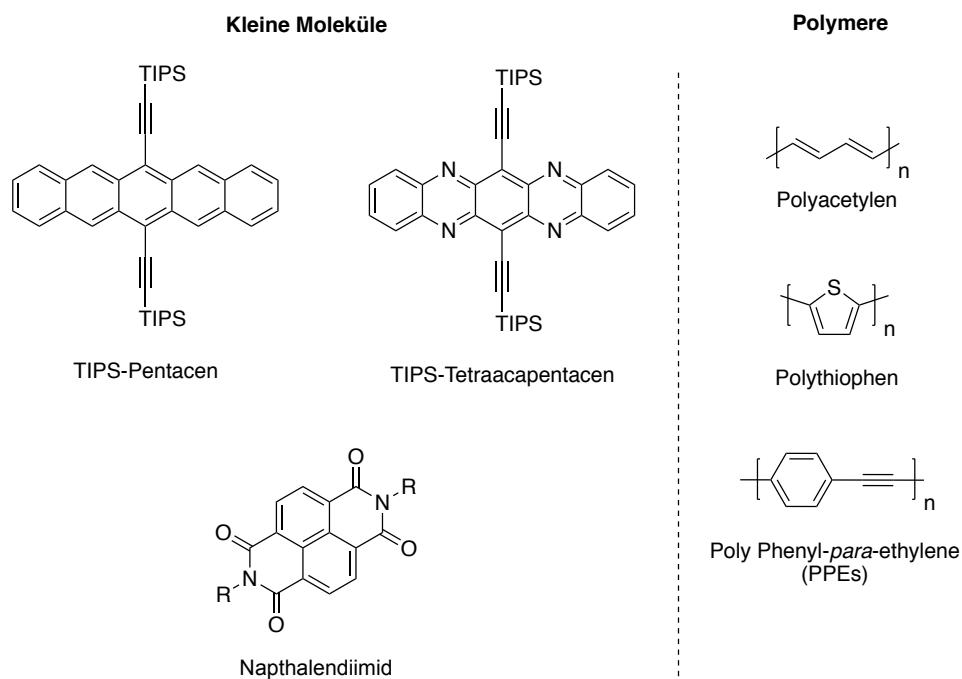


Abb. 1 Auswahl leitfähiger organischer Stoffe, kleine Moleküle (links) und Polymere (rechts),  
gemein sind die konjugierten Strukturen.

Durch das durchkonjugierte  $\pi$ -System der Molekülstrukturen kann Ladungsträgertransport stattfinden. In kleinen Molekülen dominiert der *hopping*-Transport von Molekül zu Molekül und

bei den Polymeren erfolgt der hauptsächliche Anteil des Ladungsträgertransport entlang der Polymerkette wobei zwischen den Polymerketten ebenfalls *hopping* stattfindet.<sup>[1-4]</sup>

## 1.2. Leitfähige Polymere

Die elektrische Leitfähigkeit von Molekülen und Polymeren kommt wie eingangs erwähnt hauptsächlich durch  $\pi$ -Konjugation zu Stande, bzw. ist sie eine Grundvoraussetzung für elektrische Leitfähigkeit. Konjugierte Polymere sind intrinsische Halbleiter. Erst durch entsprechende Dotierung, welche durch Oxidation (p-Dotierung) oder Reduktion (n-Dotierung) der Stoffe geschieht, wird eine elektrische Leitfähigkeit, ähnlich der von Metallen, erhalten. Bei der p-Dotierung wird das Molekül oxidiert und erhält dadurch Defektelektronen, bei der n-Dotierung wird das Molekül reduziert und erhält dadurch zusätzliche Elektronen als Ladungsträger.<sup>[5-8]</sup>

### 1.2.1. Elektrisch leitfähige Polymere – Kurzüberblick

#### *PANI (Polyanilin)*

Schon 1835 wurde Polyanilin von Ruge *et al.* auf der Suche nach neuen Farbstoffen synthetisiert. Als Pigment mit dem Namen Anilin Schwarz wurde es von Lightfood industriell gefertigt und vertrieben. Bei der Herstellung mittels oxidativer Polymerisation, ausgehend von Anilin, entsteht das PANI welches unter Protonierung zum elektrisch leitfähigen Emeraldin umgewandelt wird (Abb. 2).<sup>[9,10]</sup>

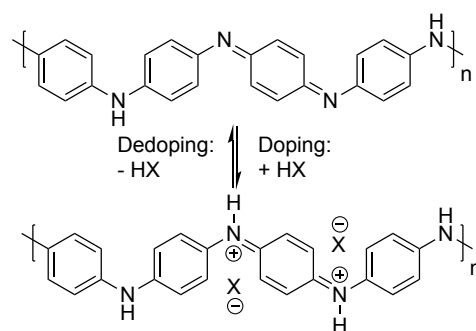


Abb. 2 PANI (oben), Emeraldin (unten)

#### *Polyacetylen (PAC)*

PAC stellt den wohl wichtigsten und bekanntesten Vertreter der organischen Elektronik dar (Abb. 3). Die bahnbrechenden Arbeiten von Heeger *et al.*, MacDiarmid *et al.* und Shirakawa *et al.* auf dem Gebiet von PAC wurde im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis gewürdigt. Die äußerst

schwere Verarbeitung und die Instabilität des PAc gegenüber Sauerstoffatmosphäre verhindern bis heute interessante Anwendungsbereiche.<sup>[11-13]</sup>



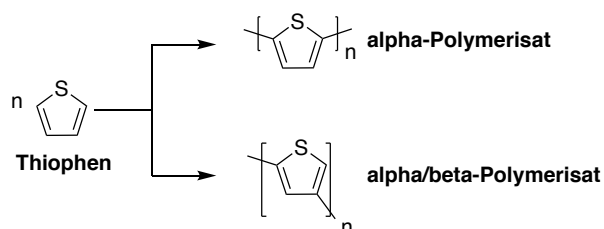
Abb. 3 Struktur von undotiertem Polyacetylen.

Die elektrischen Eigenschaften von Iod dotiertem und anschließend gestrecktem PAc sind mit denen von Silber zu vergleichen. Kein anderes organisches Polymer besitzt so hohe elektrische Leitfähigkeiten. Sie bleiben aber aufgrund ihrer fragilen Natur bisher ein Benchmarkmaterial aus dem Forschungslabor.

### *Polythiophen*

PANI und PAc haben mit sehr anfälligen Stabilitätsproblemen gegenüber Luftsauerstoff zu kämpfen. Durch die Verwendung alternativer konjugierter Polymerstrukturen wie Benzole, Pyrrole und Thiophene wurden neue elektrisch Leitfähige Polymere erschlossen. Polypyrrole sind jedoch aufgrund ihrer Toxizität keine geeigneten Kandidaten für eine angedachte kommerzielle Anwendung. Polythiophene hingegen zeigten neben einer geringeren Toxizität auch eine höhere Stabilität gegenüber Luft.<sup>[14-16]</sup>

Aus den Bestrebungen Polythiophene zu verbessern ergaben sich mehrere neue dem ursprünglichen Polythiophen ähnliche Strukturen, die immer weiter verbessert wurden. Einfache unkontrollierte Polymerisation von Thiophen besitzt durch dessen benzolähnliche Struktur und Reaktivität keine Regioselektivität während der oxidativen Polymerisation. Dadurch entstehen neben dem alpha-Polymerisat auch ungewünschte Vermischungen durch das beta-Polymerisat (Schema 1). Diese Defekte sorgen für eine geringere elektrische Leitfähigkeit als reines alpha-Polymerisat da der Ladungsträgertransport durch die gestörte Konjugation erschwert wird. Weiterhin weisen so synthetisierte Polythiophene durch ihre schlechte Löslichkeit eine begrenzte Prozessierbarkeit auf.<sup>[17-20]</sup>

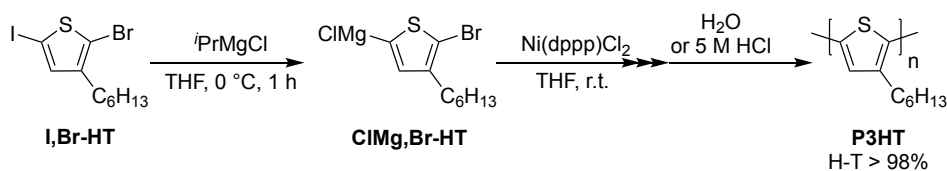


**Schema 1** Mögliche alpha- bzw. beta-Polymerisate aus Thiophen.

Durch das schrittweise Blockieren der 3- und 4-Position des Thiophen Monomers wurden dabei deutliche Fortschritte bezüglich der elektrischen Eigenschaften und auch der Prozessierbarkeit erreicht. Hierbei wurden erst Alkylketten eingebracht.



Durch Einführen längerer Alkylketten wurden die daraus dargestellten Polythiophene besser löslich, dies erhöht die Prozessierbarkeit massiv. Bestes Beispiel hierfür ist das als P3HT bekannte Polythiophen, welches in einer selektiven Head-Tail Kupplung, in der 3-Position mit einem Hexylrest substituiert wurde (Schema 2).<sup>[21,22]</sup>



**Schema 2** Herstellung von regioregularem P3HT nach Yokozawa *et al.*<sup>[23]</sup>

Später wurde durch das Einführen von elektronenschiebenden Alkoxygruppen ebenfalls die Elektronendichte im Molekül, also auch im Polymer, erhöht. Anfänglich wurden einzelne Methoxygruppen in der 3-Position des Thiophens eingeführt. Die Regioselektivität des Polythiophens wurde dadurch immer noch nicht gelöst, deshalb wurde die 4-Position nun zusätzlich mit einem Methoxyrest blockiert. Dies führte aufgrund der blockierten 3,4-Position nun zu regioselektiv polymerisierten Thiophenpolymeren.

### 1.2.2. Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) – PEDOT

Trotz des intensiven Bemühen, die in Kapitel 1.2.1 erforschten und weiterentwickelten Polymere zu verbessern und deren Stabilität zu optimieren, konnte dies nur zu einem gewissen Grad erreicht werden. Da aber Thiophene als sehr potent galten, wurde die Forschung dort weitergeführt. Und tatsächlich, 1988 gelang Forschern der Bayer AG der finale Durchbruch als sie das monomere cyclisches Thiophenderivat 3,4-Ethylendioxythiophen, welches mittlerweile hauptsächlich unter dem Akronym EDOT bekannt ist, synthetisierten. Es polymerisiert regioselektiv in der 2- und 5-Position am Thiophenring, weist aber aufgrund der rigiden Polymerstruktur eine schwere Prozessierbarkeit auf. Es handelt sich dabei um luftstabiles elektrisch leitfähiges Polymer.<sup>[24]</sup> Das dargestellte Polymer wurde Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (kurz: PEDOT) genannt und ist also ein Polymer aus der Klasse der Polythiophene.<sup>[25]</sup>

Das elektronenreiche Polymer wird im Syntheseprozess vorwiegend in oxidierter Form dargestellt und ist daher in die Klasse der p-Typ Materialien einzuordnen. Interessanterweise wurde das Monomer 3,4-Ethylendioxythiophen ursprünglich als Antikrebsmittel entwickelt (Abb. 4).<sup>[26]</sup>

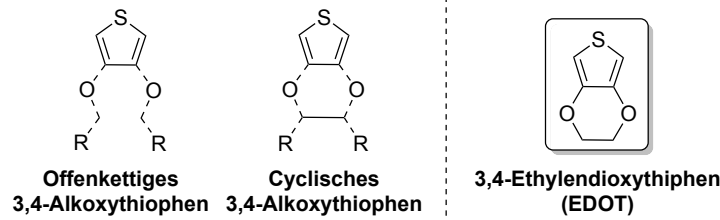
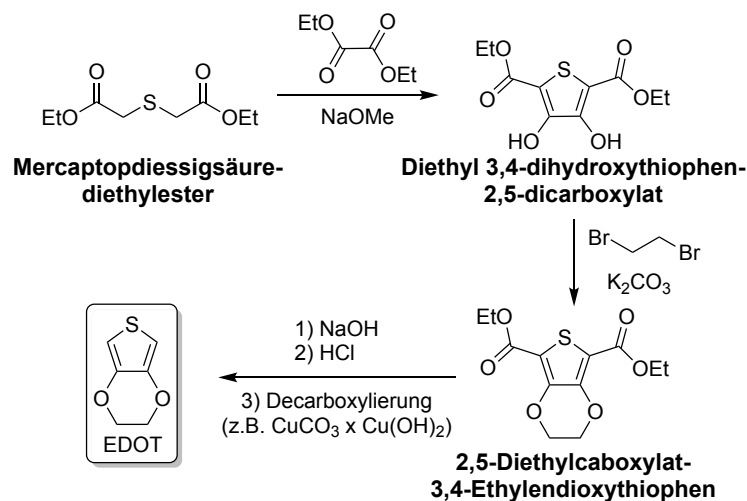


Abb. 4 Links: Auswahl an offenkettigen und cyclischen Alkoxythiophen Strukturmotiven, R=Alkyl, Rechts: Das bicyclische Thiophenderivat EDOT

EDOT wird über eine mehrstufige Reaktionsabfolge dargestellt. Ausgegangen wird dabei vom Mercaptopdiessigsäurediethylester welches mittels Hinsberg-Kondensation mit Oxalsäurediethylester zum Thiophengerüst aufgebaut wird. Durch Reaktion mit 1,2-Dibromethan wird nun der Ringschluss zum 3,4-Ethylendioxythiopen-Diessigsäurethylester erhalten. Durch anschließende Verseifung und Decarboxylierung wird final das 3,4-Ethylendioxythiophen erhalten.



**Schema 3** Darstellung von 3,4-Ethylendioxythiophen.<sup>[26]</sup>

In den ersten Untersuchungen zu EDOT wurde es noch über die Reaktion in Ethanol mit Eisen(III)-Chlorid polymerisiert und fiel dabei als blauer Feststoff aus. Die elektrischen Eigenschaften der gewonnenen Pulver war sehr niedrig, im Bereich von  $10^{-4}$  S/cm, dennoch erkannte man damals aufgrund der Luftstabilität den potentiellen Nutzen des Polymers.<sup>[24]</sup>

### 1.2.3. PEDOT heute

Beide, PEDOT:PSS und PEDOT:Tos, haben heute industrielle Relevanz und werden kommerziell hauptsächlich von den zwei Technologiekonzernen Heraeus und Agfa großtechnisch dargestellt und vertrieben. In Abb. 5 sind die zwei Polymere in einer Übersicht dargestellt. PEDOT:PSS bildet durch den Polyelektrolyt PSS einen Polyelektrolytkomplex welcher als wässrige Dispersion vertrieben wird. PEDOT:Tos ist bisher nur mittels *in situ* Polymerisation als Film, z.B. mittels Rotationsbeschichtung, erhitzen und anschließender Aufreinigung, zugänglich.

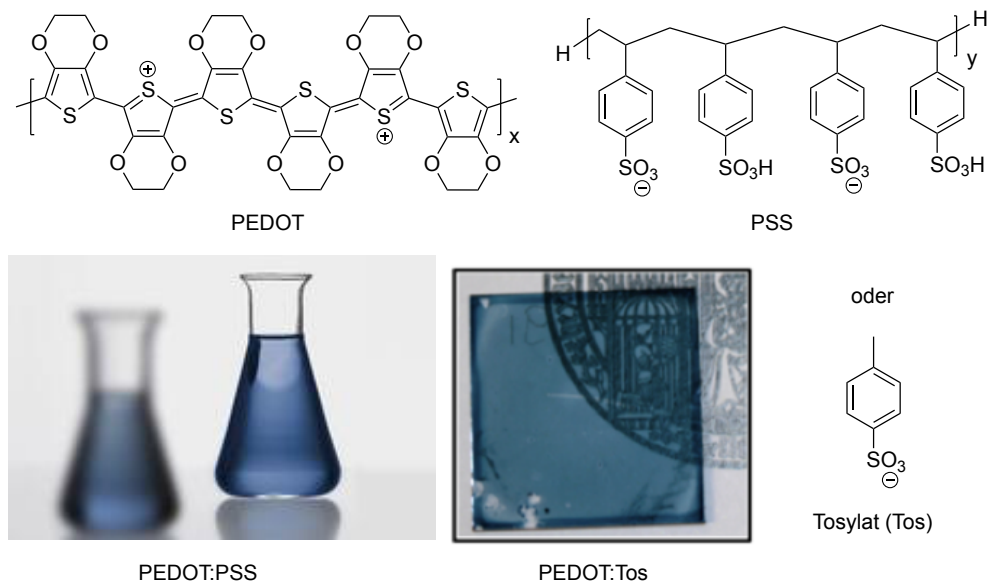
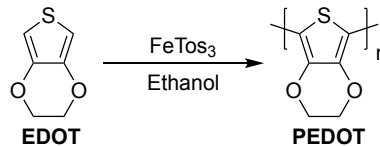


Abb. 5 PEDOT:PSS und PEDOT:Tos, zwei großtechnisch sehr relevante leitfähige organische Polymere.

Das Portfolio an PEDOT-Dispersionen wurde immer wieder erweitert. Mittlerweile ist eine Vielzahl an verschiedenen PEDOT-Dispersionen verfügbar.<sup>[27]</sup> Diese reichen von pH-neutralen, in organischen Lösungsmitteln verfügbaren bis hin zu derivatisierten PEDOT-Dispersionen. Neben der Verwendung als Antistatikfolie und als Beschichtung in Folienkondensatoren wird PEDOT:PSS auch vor allem in der materialwissenschaftlich geprägten Forschung für OLEDs, OPV, OFET etc. angewendet. Dort ist es aufgrund seiner potentiell sehr großen Verfügbarkeit immer ein interessantes Hilfsmittel die Forschung massentauglich erscheinen zu lassen.<sup>[28-41]</sup>

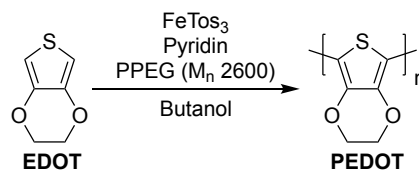
### 1.2.3.1. PEDOT:Tos

Das erste dargestellte PEDOT war das PEDOT:Tosylat, kurz PEDOT:Tos. Es wurde durch Reaktion von EDOT und Eisen(III)-Tosylat in Ethanol dargestellt. Die elektrischen Eigenschaften der daraus resultierenden Polymere waren nicht überzeugend, aber deren Luftstabilität sehr vielversprechend. Aus diesem Grund wurden die Forschungsaktivitäten hier verstärkt. Diese Polymerisationsmethode wurde später auch als oxidative *in situ* Polymerisation literaturbekannt und besitzt bis zum heutigen Tage hohe Relevanz.



**Schema 4** Darstellung von PEDOT:Tos mittels oxidativer *in situ* Polymerisation.

Die oxidative *in situ* Polymerisation hat sich sehr stark weiterentwickelt. Durch den sehr einfachen Syntheseprozess konnte eine Vielzahl an Additiven, Lösungsmitteln und Varianten erforscht werden. Schlussendlich zeigten sich zwei Additive als sehr ergiebig. Genannt seien hier der Einfluss einer Stickstoffhaltigen Base sowie der positive Einfluss von Polyglykolen (Schema 5).<sup>[42-48]</sup> Stickstoffhaltige Basen wie z.B. Pyridin erhöhen durch die Basizität und Koordination an das Eisen(III)-Zentrum die Halbwertszeit der mit Eisen(III)-Salzen versetzten EDOT-Prozessierlösungen. Polymere Glykole hingegen haben einen anderen Effekt. Sie verbleiben beim Polymerisieren der nassen Beschichtungen im Film, durch ihre hohe Viskosität geben sie den entstehenden PEDOT-Nanokristallen Raum sich morphologisch vorteilhaft anzuordnen. Weiterhin wird während der Polymerisation des EDOTs die Kristallisation von Eisen(II)-Salzen verhindert, diese stören den Polymerisationsprozess und somit die Morphologie massiv.



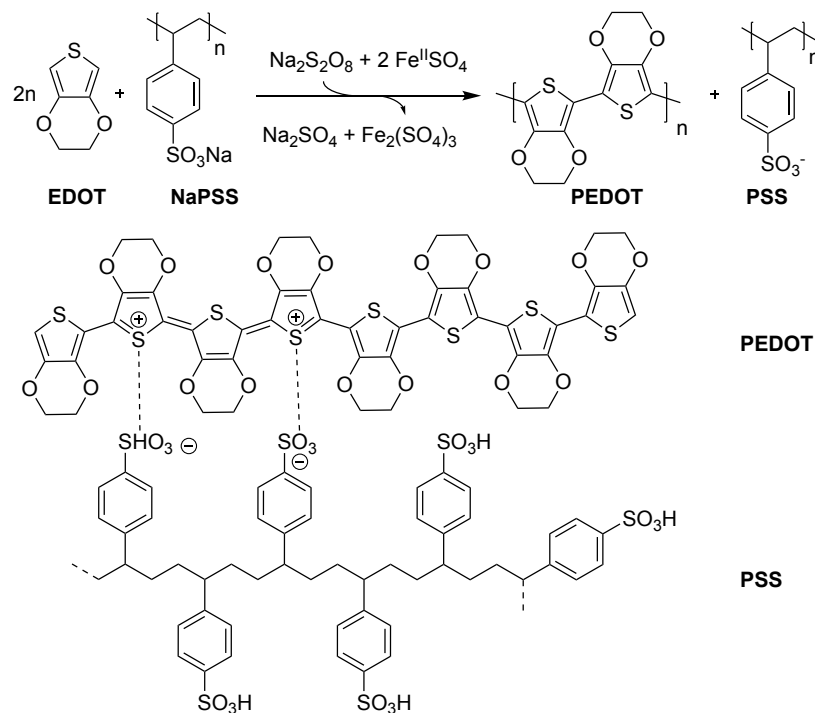
**Schema 5** Polymerisation von EDOT zu PEDOT:Tos mittels Additiven nach Eunkyung *et al.*<sup>[48]</sup>

Dargestellte PEDOT:Tos-Filme werden nach der Polymerisation mit Ethanol oder anderen inerten organischen Lösungsmitteln gewaschen und abermals getrocknet. Interessanterweise sind PEDOT-Filme nach der Polymerisation mehrere  $\mu\text{m}$  dick, nach dem Waschen weisen diese nur noch eine Schichtdicke von hunderten nm auf.<sup>[49]</sup> D.h. ein frisch polymerisierter PEDOT-Film hat eher schwammartige Eigenschaften und wird erst nach dem Waschprozess

zu einem festen Film. Diese Eigenschaft kann ausgenutzt werden um etwaige Fremdmoleküle wie z.B. Ferrocen einzuschleusen, hat bisher aber keinen wirklichen Nutzen.

### 1.2.3.2. PEDOT:PSS

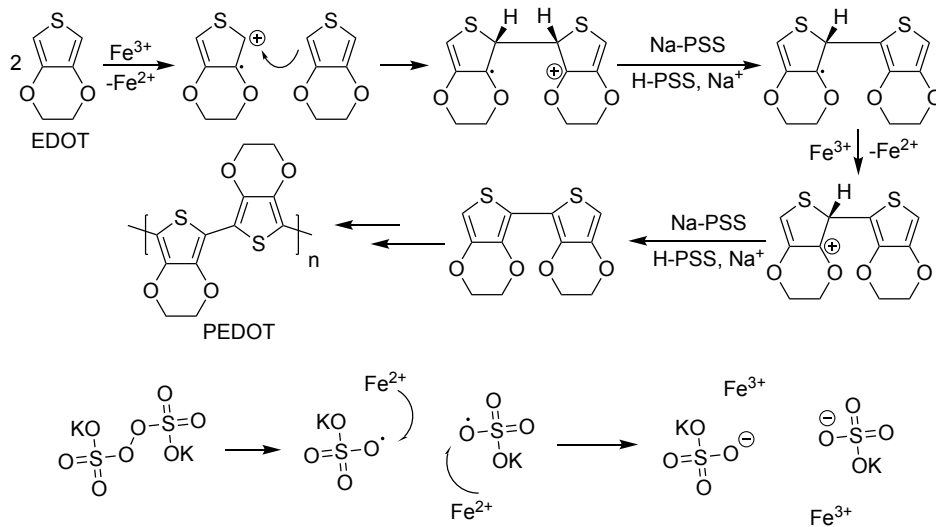
Der große Nachteil von PEDOT:Tos ist, dass die aufgetragenen *in situ* polymerisierten Filme nachbehandelt werden müssen um eine brauchbare elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Dies liegt an den Nebenprodukten der stöchiometrisch ablaufenden Polymerisationsreaktion. PEDOT:PSS hingegen ist eine wässrige flüssigprozessierbare Dispersion die nach Prozessierung nur noch getrocknet werden muss. Synthetisch wird PEDOT:PSS aus den Edukten EDOT, katalytischen Mengen an Eisen(III)-Sulfat, Natriumpolystyrolsulfonat und Kaliumperoxodisulfat gewonnen (Schema 6). Anschließend wird die blaue Reaktionslösung mittels Anionen und Kationentauscherharzen gereinigt. Ein Ausschnitt der molekularen Struktur von PEDOT:PSS ist in Schema 6 unten dargestellt.



**Schema 6** Reaktionsgleichung zur Synthese von PEDOT:PSS (oben), Ausschnitt aus der polymeren Struktur von PEDOT:PSS (unten).

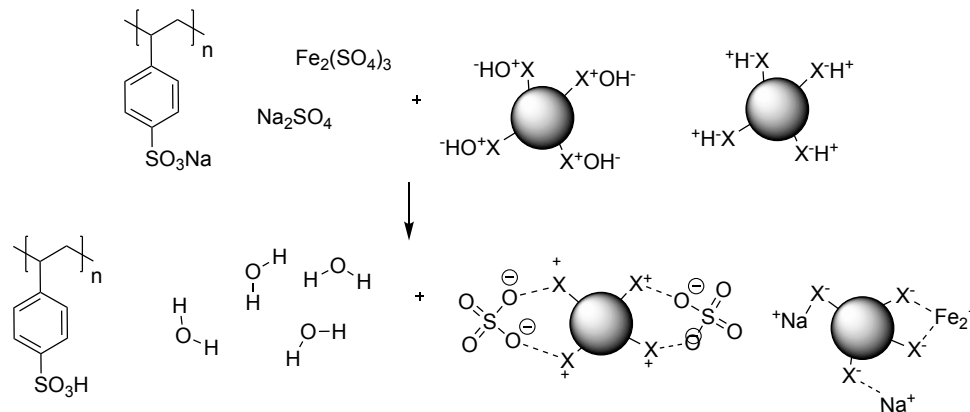
PEDOT:PSS wird großtechnisch ausgehend von EDOT, Eisen(II)-Sulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumpolystyrolsulfonat in wässrigem Milieu dargestellt (Schema 7, oben). Das Eisen(II)-Salz wird im ersten Schritt durch Kaliumperoxodisulfat zum Eisen(III)-Salz oxidiert. Das Eisen(III)-Salz oxidiert das EDOT-Molekül zum Radikalkation, welches als Elektrophil fungiert und nucleophil durch ein neutrales elektronenreiches EDOT-Molekül angegriffen

werden kann. Das nun entstandene Radikalkation, bestehend aus dem EDOT-Dimer, wird nun durch Natrium-PSS deprotoniert und das verbleibende neutrale Radikal durch das Eisen(III)-Salz aufgenommen. Durch die finale Deprotonierung des EDOT-Dimers wird das neutrale EDOT-Dimer erhalten, welches weiter zu oligomerem und anschließend zu polymerem EDOT abreagiert, dem PEDOT. Eisen(II)-Sulfat wird ständig durch das Kaliumperoxodisulfat regeneriert (Schema 7, unten). Dabei wird aus dem Peroxodisulfat durch Reduktion das einfache Sulfat.



**Schema 7** Mechanismus zur Polymerisation von EDOT durch Eisen(III) in Gegenwart von Na-PSS in wässrigem Milieu (oben), Oxidation von Eisen(II)-Salzen mittels Kaliumperoxodisulfat (unten).

Die Reaktionsführung sieht nun vor, dass die entstandenen Nebenprodukte abgetrennt werden. Dabei wurde die Filtration der wässrigen Dispersion durch Anion- und Kationentauscherharze als praktikabel und skalierbar identifiziert. Die mit Protonen und Hydroxyionen beladenen Tauscherharze nehmen die überschüssigen Sulfate, Eisen- und Natriumionen auf; dies resultiert in einer reinen wässrigen PEDOT:PSS-Dispersion (Schema 8).<sup>[50]</sup>



**Schema 8** Aufreinigung einer PEDOT:PSS Reaktionslösung mittels Anionen- und Kationentauscherharze (Schematische Darstellung der Tauscherharze).

Die erhaltenen wässrigen PEDOT:PSS-Dispersionen werden vielfältig eingesetzt. Hauptanwendungsfelder sind die Verwendung als Antistatikbeschichtung von Fotofilmen und als funktionales Material in Folienkondensatoren.<sup>[50]</sup> Weiterhin werden die stabilen Dispersionen aus PEDOT:PSS häufig von Materialwissenschaftlern eingesetzt um dessen elektrischen Eigenschaften zu modifizieren. Synthese von PEDOT:PSS wird in der Literatur äußerst selten erwähnt, da der Syntheseprozess von der Firma Heraeus firmenintern perfektioniert wurde. Aus diesem Grund wird es von Wissenschaftlern meist als Chemikalie von Chemikalienhändlern erworben und direkt verwendet.

#### 1.2.4. Siebdruckfähiges PEDOT:PSS

Wissenschaftlich ist die Verdruckbarkeit von funktionalen, elektrisch leitfähigen Polymeren recht unerforscht, d.h. die Prozesse zur Tintenformulierung haben eher einen wirtschaftlichen Fokus. Betreffend PEDOT wurden vom Konzern Heraeus konzernintern entsprechende PEDOT:PSS Dispersionen entwickelt. Die Entwicklungen reichen von Inkjet-Tinten über Flexo-Tinten bis hin zu Siebdrucktinten, decken damit also den kompletten flüssigprozessierbaren Viskositätsbereich ab. Besonders erwähnenswert ist das Produkt *Clevios S V4*, eine siebdruckfähige PEDOT:PSS-Dispersion. Das Siebdruckfähige *Clevios S V4* wurde speziell als Elektroneninjektionsmaterial für gedruckte OLEDs entwickelt.<sup>[51]</sup> Aus

---

diesem Grund wurde sie natürlich auf die Transmission hin optimiert, da der Elektronentransport durch die dünne Schicht geleitet wird und die spezifische elektrische Leitfähigkeit dabei kaum ins Gewicht fällt. Insgesamt sind auch die elektrischen Eigenschaften dieser Dispersion mit max. 150 S/cm für anwendungsbezogene Elektroden oder Thermoelektrik Applikationen nicht geeignet. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass für die gedruckte organische Thermoelektrik derzeit keine entsprechenden druckbaren luftstabilen organischen Materialien mit ausreichender Performance, im Sinne von wirtschaftlicher oder anwendungsorientierter Nutzung, existieren.

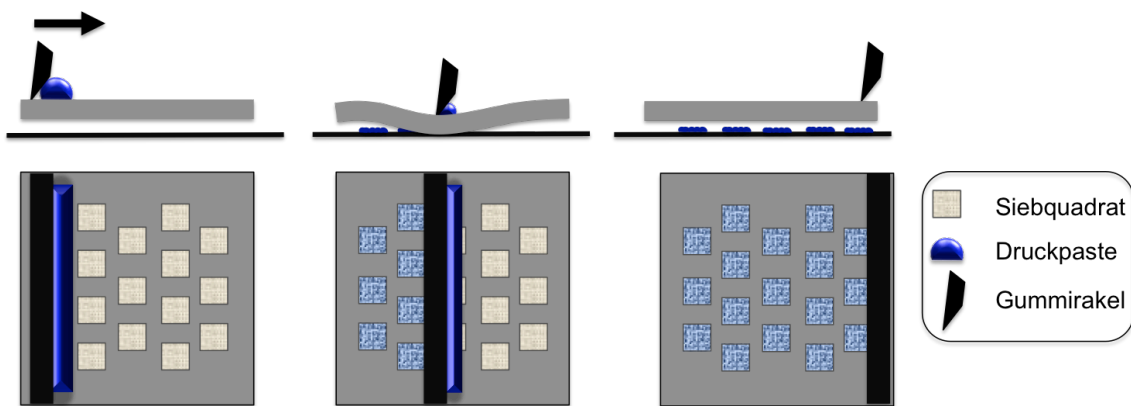
### 1.3. Drucktechnologien

Drucktechnologien werden vom Menschen schon seit der Erfindung des Buchdrucks von Gutenberg um 1450 immer wieder weiterentwickelt.<sup>[52]</sup> Vom Grundprinzip her, dass eine Flüssigkeit auf ein Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet wird, hat sich jedoch nicht viel verändert. Von Shampoo-Labels über den Zeitungsdruck bis hin zum Druck von funktionalen Beschichtungen - die Massenkompabilität von Drucktechnologien ist nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken. Seit der Etablierung des Buchdrucks haben sich jedoch eine Vielzahl an verschiedensten Drucktechnologien durchgesetzt, erwähnt seien hier der Flexo-, Tief-, Inkjet-, Digital- und Siebdruck. Jede bedient sich einer eigenen Wissenschaft. Hier soll vor allem das für diese Dissertation relevante Siebdruckverfahren kurz erläutert werden.



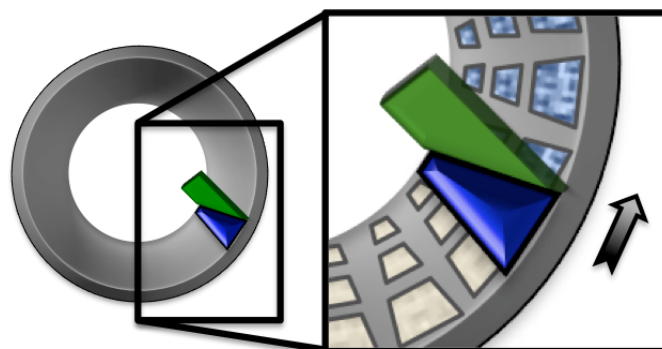
### 1.3.1. Siebdruckverfahren

Siebdruck zählt zu den gängigsten Vertretern der Durchdruckverfahren. Hierbei wird die Druckertinte mit einer wischerähnlichen Rakel aus Gummi durch ein strukturiertes, feinmaschiges Sieb aus einem Polymer oder Metall gedrückt (Schema 9).<sup>[53]</sup> Die Druckertinte bleibt auf der zu bedruckenden Oberfläche haften und löst sich aus dem Sieb heraus. Wichtig bei der Auswahl des Siebes ist, dass die Maschengröße auf die Viskosität der Druckertinte angepasst ist. Der Vorteil des Siebdruckverfahrens gegenüber anderen gängigen Methoden ist die Möglichkeit vergleichsweise dicke Nassfilmschichtdicken zu erzeugen, welche dem Design des TEGs entgegenkommen.<sup>[54]</sup>



**Schema 9** Darstellung des Verlaufs eines Siebdruckdurchganges (Seitenansicht oben, Vogelperspektive unten).

Um den Siebdruck in einen Fließbandprozess einzugliedern, muss die Siebschablone in einer Rolle befestigt werden. Der rotative Siebdruck ist im Prinzip eine Siebdruckschablone, die an beiden Enden verbunden und in eine Walzenform überführt wurde. Der Anpressdruck auf eine vorbeifahrende Folie wird durch eine gegenüberliegende Walze als auch durch den innenliegenden Gummirakel gewährleistet (Schema 10).



**Schema 10** Seitenansicht einer Druckwalze (links), Nahansicht der Siebdruckwalze (rechts) Druckerpaste (blau) und Gummirakel (grün).

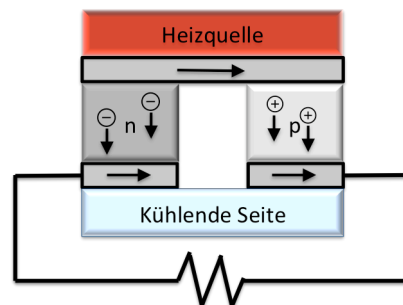
---

Der rotative Siebdruck findet vor allem in sich wiederholenden Mustern wieder. D.h. er ist ausgezeichnet geeignet, um ein spezielles Layout für TEGs in Massen abzubilden und auf Folie zu verdrucken. Problematisch ist bei Rolle zu Rolle Prozessen immer die Registergenauigkeit die benötigt wird, um bei mehrfachem rotativen Siebdruck in einer Reihe die Strukturen passgenau aufeinander abzudrucken. Dazu wird anfangs Drucktinte in gewisser Weise verschwendet, aber sobald der Prozess stabil läuft kann die Druckmaschine tendenziell unbegrenzt weiterlaufen, insofern genug Drucktinte vorhanden ist.

---

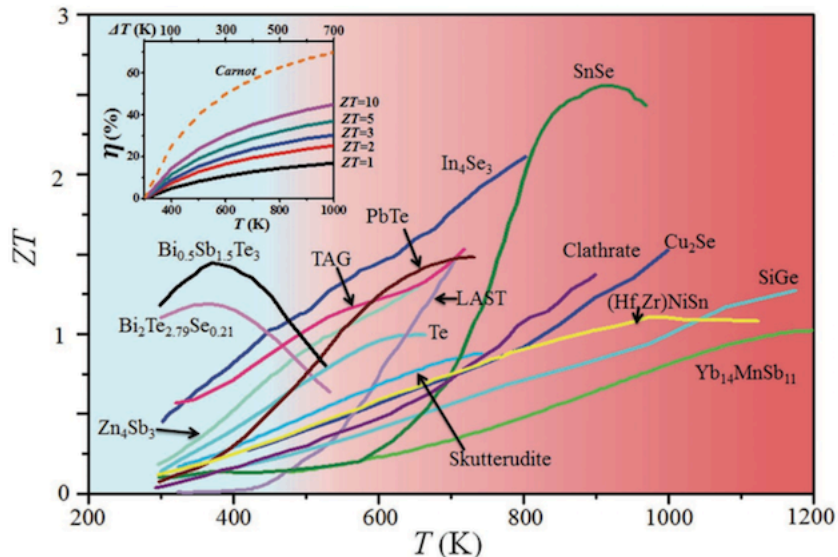
## 1.4. Thermoelektrik

Der Seebeck-Effekt, auch thermoelektrischer Effekt genannt, wurde von Thomas Johann Seebeck im Jahre 1821 entdeckt. Er tritt auf, wenn zwischen zwei verschiedenen elektrisch leitfähigen Materialien in einem Stromkreis eine Temperaturdifferenz angelegt wird (Schema 11). Die dabei entstehende Spannung kann mit Hilfe der Thermodiffusionsströme der Metalle erklärt werden. Am heißen Ende des Metalls befinden sich Elektronen höherer Energie und am kalten Ende weniger Elektronen geringerer Energie. Energiereiche Elektronen bewegen sich durch Diffusion entlang des chemischen Potentials zum kalten Ende und Elektronen mit niedriger Energie in die entgegengesetzte Richtung. Das entspricht einem diffusen Wärmetransport (Wärmeleitung) durch Elektronen. In diesem Zusammenhang wurde der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  eingeführt. Durch ihn können vergleichbare Werte für leitende Materialien ermittelt werden.



**Schema 11** Schematische Darstellung eines Thermoelektrischen Generators.<sup>[55]</sup>

Viele elektrisch leitfähige Materialien verfügen über einen messbaren Seebeck-Effekt.<sup>[56]</sup> D.h. sie weisen einen Seebeck-Koeffizienten mit der Einheit  $\mu\text{V}/\text{K}$ ,  $\text{mV}/\text{K}$  oder auch  $\text{V}/\text{K}$  auf und können durch angelegte Temperaturdifferenzen Strom erzeugen. Bisher wurden empirisch sehr viele Materialien untersucht und auch bei verschiedenen Temperaturen deren ZT-Wert bestimmt. Dadurch lassen sich viele Zusammenfassungen und Übersichten zu thermoelektrisch aktiven Materialien finden (Schema 12). Häufig sind vor allem Legierungen aus verschiedenen Metallen und Halbmetallen thermoelektrisch aktiv. Klassisch werden die entsprechenden Materialien als Pulver in der jeweiligen gewünschten Stöchiometrie vermischt, mittels *Spark Plasma Sintering* Verfahren zu einem kleinen Wafer oder Pellet verschmolzen und anschließend als Festkörper elektrisch charakterisiert.<sup>[57-59]</sup>



**Schema 12** ZT-Werte von verschiedenen thermoelektrisch aktiven Materialien.<sup>[60]</sup>

Thermoelektrisch aktive Materialien besitzen immer ein bestimmtes ZT-Maximum den sog. *Peak-ZT*, dort weisen sie ihre höchste Effizienz auf.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hat sich vor allem für alltägliche Applikationen durchgesetzt, da es bei Raumtemperatur einen sehr hohen ZT-Wert von 1 besitzt. Es existieren aber auch andere Materialien wie z.B. SnSe oder  $\text{Cu}_2\text{Se}$  die speziell bei hohen Temperaturen von über 800 K sehr hohe ZT-Werte über 1 erreichen (Schema 12).<sup>[60]</sup> Bei niedrigen Temperaturen besitzen diese Materialien jedoch eine niedrige Effizienz.

### 1.4.1. Der ZT-Wert

Für den thermoelektrischen Effekt wird eine Temperaturdifferenz mit einem Wärmestrom benötigt. Für weitere Erklärungen wird der Carnot-Wirkungsgrad zur Hilfe gezogen (Gleichung 1). Der Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_C$  ist der höchste theoretisch erreichbare Wirkungsgrad, der bei der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit oder in eine andere Form von Energie möglich ist.<sup>[61]</sup>

$$\eta_C = \frac{T_H - T_K}{T_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

**Gleichung 1** Formel zur Beschreibung des Carnot-Prozesses.

---

$T_H$  ist die Temperatur des heißen Beckens und  $T_K$  die des kalten Beckens.

Für einen Thermogenerator, unter Einbeziehung von  $ZT$ , ergibt sich Gleichung 2 für den Wirkungsgrad  $\eta$ .

$$\eta = \eta_C \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT + T_K/T_H}}$$

**Gleichung 2**      Wirkungsgrad  $\eta$ .

Der Wirkungsgrad von thermoelektronischen Generatoren setzt sich zum Teil aus dem Carnot-Wirkungsgrad zusammen, der ein thermodynamisches Limit darstellt. Der andere Teil bildet einen materialspezifischen Term, in den die Größe  $ZT$  eingeht (Gleichung 3).  $Z$  besitzt die Dimension  $1/K$  und wird als thermoelektrische Gütezahl bezeichnet. Das Produkt  $ZT$  ist dementsprechend dimensionslos.  $ZT$  hat sich zur allgemeinen Größe zur Vergleichbarkeit und Güte thermoelektrischer Materialien etabliert. Gleichung 3 zeigt, dass bei hohen Werten von  $ZT$  ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden kann.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_{Ges}}$$

**Gleichung 3**      Beschreibung des „Wirkungsgrades“ eines TEGs durch  $ZT$ .

Die Einheit  $\alpha$  entspricht dem Seebeck-Koeffizient in  $\mu V/K$ ,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit in  $S/cm$ ,  $\kappa$  ist die thermische Leitfähigkeit  $W/m \cdot K$ . Diese Parameter sind alle materialabhängig und ein ideales thermoelektrisches Material verfügt über eine hohe elektrische Leitfähigkeit, einen hohen Seebeck-Koeffizienten und eine niedrige thermische Leitfähigkeit. Bisherige Materialien erreichen jedoch nicht diese Werte, die ein theoretisches optimales thermoelektrisches Material haben sollte. Gängiger Stand der Technik sind für anorganische Thermoelektrika  $ZT =$  um 1 (z.B. für  $Bi_2Te_3$ ) bei Raumtemperatur, organische Materialien liegen ein bis zwei Größenordnungen darunter.<sup>[62]</sup>

Isolatoren besitzen hohe Seebeck-Koeffizienten, jedoch eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit (Abb. 6). Das daraus resultierende  $Z$  ist klein. Somit sind Isolatoren ungeeignet als thermoelektrische Materialien. Metalle hingegen sind sehr gute elektrische Leiter, besitzen aber auch eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit. Zusätzlich sind die Seebeck-Koeffizienten von den meisten reinen gut leitfähigen Metallen klein, weswegen sie für effiziente TEGs ungeeignet sind. Somit kommen als thermoelektronische Materialien nur noch Halbleiter bzw. Halbmetalle in Frage. Diese haben das beste Verhältnis aus moderater thermischer Leitfähigkeit  $\kappa$ , moderater elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  und moderatem Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ .

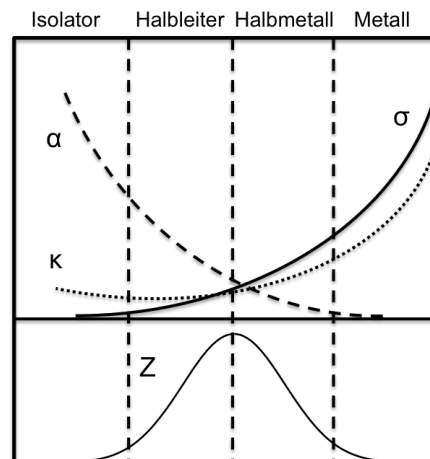


Abb. 6 Qualitativer Vergleich von Leitfähigkeit  $\sigma$ , Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  und thermischer Leitfähigkeit  $\kappa$  von verschiedenen Materialien und deren Auswirkung auf  $Z$ .

Die vereinfachte Darstellung in Abb. 6 zeigt deutlich, dass ein optimales Thermoelektrika einen *trade off* aus elektrischer Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und thermischer Leitfähigkeit eingehen muss.

#### 1.4.2. Thermoelektrischer Generator

Thermoelektrische Generatoren generieren aus Wärme Strom sobald sie eine Temperaturdifferenz durch die Thermopaare erfahren. Idealerweise bestehen TEGs aus einem n- und einem p-Material, da diese additiv zusammenwirken. Da der thermoelektrische Effekt sehr schwach ausgeprägt ist, ist die Leistung einzelner Materialstreifen nicht ausreichend. Aus diesem Grund werden zahlreiche n- und p-Thermopaare benötigt um einen funktionstüchtigen TEG zu erstellen.

Interessanterweise werden TEGs schon seit über 70 Jahren produziert und vertrieben. Sie fristen aber aufgrund einiger intrinsischer Nachteile des klassischen TEG-Layouts ein Nischendasein, u.a. als Lifestyle Produkte und als autarke Energiequelle beim Militär.<sup>[63]</sup> Die

---

bisher einzige ernsthafte Verwendung findet sich in der Raumfahrt als sogenannte Radionuklidbatterie.<sup>[56]</sup> Dort werden Weltraumsonden, wie z.B. die *Voyager*, die sich außerhalb des Sonnensystems bewegen, mit Energie versorgt.

Dadurch ist ihr Anwendungsgebiet derzeit limitiert. Begründet ist dies unter anderem in den bisher verwendeten teuren und seltenen Materialien wie Tellur, welches wichtiger Bestandteil effizienter TEGs ist. TEGs bestehen aus würfelförmig geschnittenen Wafern aus thermoelektrisch aktiven anorganischen Materialien wie z.B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Beide besitzen jeweils einen negativen bzw. einen positiven Seebeck-Koeffizienten und ergänzen sich dadurch synergetisch. TEGs mit nur einem thermoelektrisch aktiven Material, wie der gedruckte oTEG, werden als Unileg-TEGs bezeichnet.

Kommerzielle TEGs bestehen aus Bismutellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) die jeweils mit Bor, Selen oder Antimon dotiert werden. Durch die Dotierung werden n- bzw. p-Typ Eigenschaften induziert. Die Thermopaare werden aus den entsprechenden Wafern geschnitten, auf Keramikplatten aufgebracht und untereinander elektrisch kontaktiert (Abb. 7). Durch das Aufbringen einer zweiten Keramikplatte wird der TEG fertiggestellt.

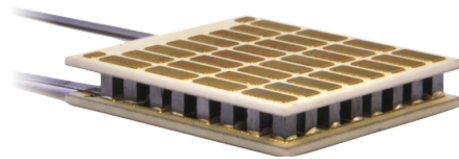


Abb. 7 Typischer kommerziell erhältlicher thermoelektrischer Generator.

Derzeit gibt es aber auch Firmen die sich auf die Kommerzialisierung und Anwendung im Hochtemperaturbereich von TEGs spezialisiert haben. Allen voran sei hier *alphabet energy* aus dem Silicon Valley genannt.<sup>[64]</sup> Diese TEGs stechen durch die Verwendung von günstigem Hochtemperaturmaterial, den Tetrahedriten, jenseits von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hervor.<sup>[64]</sup>

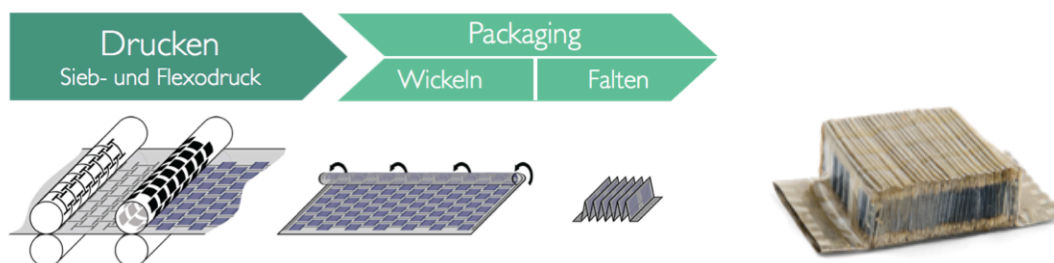
---

### 1.4.3. Druckbarer Thermoelektrischer Generator

Mittlerweile versuchen sich viele Forschungsgruppen weltweit an der gedruckten Thermoelektrik. Allen voran seien hier die Forschungsinstitute Fraunhofer IWS, Karlsruher Institut für Technologie – LTI, Georgia Tech – *Heat Transfer, Combustion and Energy Systems Institute* als auch die Firma der Sumitomo-Gruppe *Cambridge Display Technology* genannt.

Problematisch bei den meisten Entwicklungen ist jedoch die fehlende Massenkompabilität des entwickelten Generator Layouts als auch die Auswahl des Materials. Klassische Generatoren werden per *pick and place* Verfahren hergestellt.<sup>[65]</sup> Dabei werden würfelförmige  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Wafer auf eine Keramikoberfläche aufgebracht und untereinander in Reihe geschaltet. Ein massentaugliches Verfahren ist also durch diese aufwändige Herstellung des Generators nicht gegeben. Klassische Materialwahl für TEGs für Raumtemperaturapplikation ist hier  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  welches als gewürfelte Wafer verbaut wird. Dadurch ist es nicht flüssigprozessierbar und dementsprechend nicht in schnellen kontinuierlichen Verfahren wie Druckprozessen zu verarbeiten. Da thermoelektrische Generatoren einen sehr geringen Leistungsoutput haben, macht es wirtschaftlich Sinn diese in großen Stückzahlen zu einem angemessenen marktfähigen Preis produzieren zu können.

Am Lichttechnischen Institut des KITs unter Lemmer *et al.* wurde ein prototypischer druckbarer thermoelektrischer Generator entwickelt. Da zweidimensionale gedruckte Strukturen keine ausreichende Temperaturdifferenz gewährleisten können, wurde ein mittlerweile patentiertes Verfahren entwickelt, um bedruckte Folien in eine dreidimensionale Form zu bringen (Schema 13).<sup>[66]</sup> Dazu werden per Flexo-Druck Verfahren erst thermoelektrisch inaktive Silberkontakte aufgedruckt und anschließend mittels Siebdruck die Thermopaare des thermoelektrisch aktiven p-Typ Materials, PEDOT:PSS. Dieses TEG Layout wird als Unileg-TEG bezeichnet.



**Schema 13** Patentiertes Verfahren zum gedruckten, gewickelten und gefalteten organischen thermoelektrischer Generator kurz: oTEG (links), gefertigter gewickelter und gefalteter oTEG (rechts).



---

Anschließend werden die Folien mit aufgedrucktem Generatorlayout gewickelt und anschließend gefaltet. Daraus resultiert ein würfelzuckergroßer thermoelektrischer Generator. Wenn dieser nun in eine Temperaturdifferenz gebracht wird, bildet sich durch die Temperaturdifferenz ein Thermogradient im Generator (Abb. 8). Durch diesen Gradienten entsteht durch den Seebeck-Effekt ein elektrisches Potential das an den Kontaktfahnen des Generators durch einen Verbraucher oder durch ein Messgerät abgegriffen werden kann.

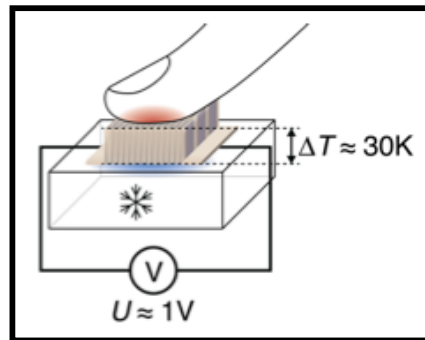


Abb. 8 Der OTEG in einer Temperaturdifferenz.

Dieses Generatorlayout ist prinzipiell dazu prädestiniert durch die Anpassung der Höhe des Generators auf unterschiedlichste Wärmequellen angepasst zu werden. Die Optimierung erfolgt durch das gezielte Anpassen des Layouts an die thermische Leitfähigkeit der Wärmequelle. Durch die sehr hohe Anzahl an Thermopaaren besitzt der oTEG eine vergleichsweise hohe Ausgangsspannung im einstelligen Volt Bereich. Ein großer Vorteil gegenüber klassischen TEGs, die durch die limitierte Anzahl an Thermopaaren nur Spannungen im Millivoltbereich generieren und dadurch die Verwendung von effizienz mindernden *Step-Up* Konvertern benötigen.

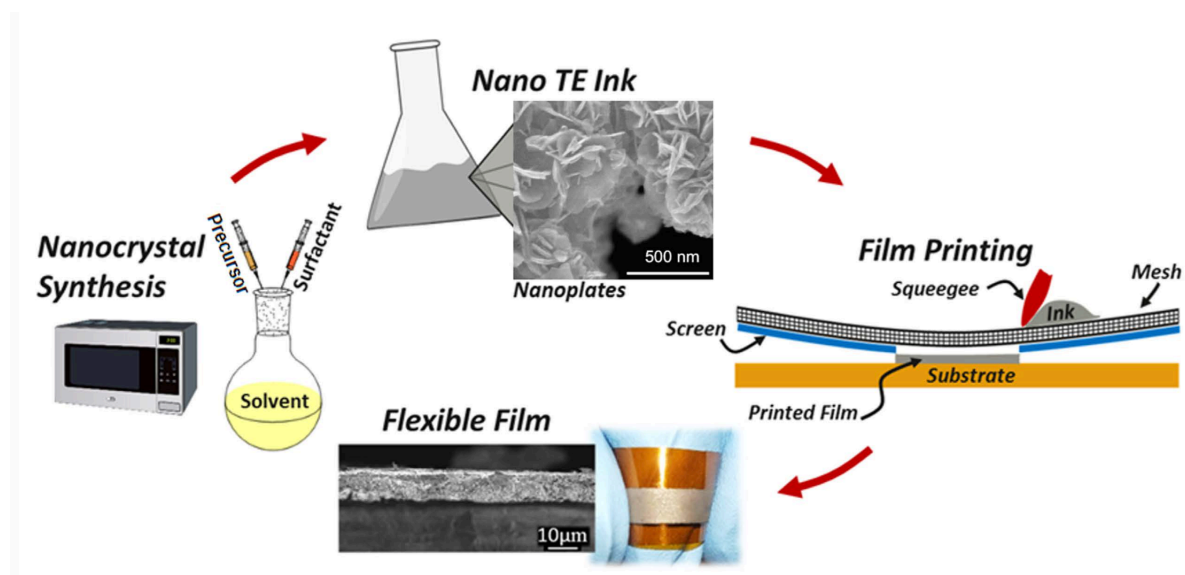
#### 1.4.4. Flüssigprozessierbare Thermoelektrische Materialien

Trotz aller Bemühung der Forschung universitär als auch auf wirtschaftlicher Seite hat es bisher keine flüssigprozessierbare thermoelektrisch aktive Formulierung in den Massenmarkt geschafft. Die Probleme und Herausforderungen hierbei sind sehr vielfältig.<sup>[65]</sup> Flüssigprozessierbare anorganische Materialien benötigen häufig eine sehr hohe Sintertemperatur um funktionale Filme zu erhalten, flüssigprozessierbare organische Materialien sind nicht performant genug und müssen meist aufwändig nachbearbeitet werden um eine brauchbare Performance zu erreichen. Jeweils darauf folgend ergeben sich komplexe Zusammenhänge wie Prozessierungsmethoden als auch entsprechende Anwendungsbereiche. In den folgenden Kapiteln wird näher auf diese Problematiken eingegangen.

#### 1.4.4.1. Bimuttelluride

Bimuttelluride sind aufgrund ihres intrinsisch hohen ZTs von 1 und höher generell ein potentes Material für die gedruckte Thermoelektrik.<sup>[67]</sup> Die Herstellung von Druckformulierungen hat sich vor allem auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel fokussiert und ist ein reges Forschungsgebiet.<sup>[65,68-73]</sup> Prinzipiell ist es möglich Bimuttellurid als Formulierung mittels Siebdruck oder anderer massentauglicher Verfahren zu verdrucken.

Zhang *et al.* gelang es aus in Lösung dargestellten  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$  Nanopartikeln eine Siebdrucktinte herzustellen. Diese wies einen sehr hohen Feststoffgehalt von 58% auf und wurde mittels Siebdruck auf Kapton Folie gebracht (Schema 14). Nachteilig, wie auch bei allen anderen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Tinten, ist die hohe Sintertemperatur und Dauer von 300 - 400 °C für mehrere Minuten oder Stunden. Eine Temperatur und eine Dauer die, bezogen auf kontinuierliche Druckprozesse, bisher nur für Forschungszwecke interessant ist.

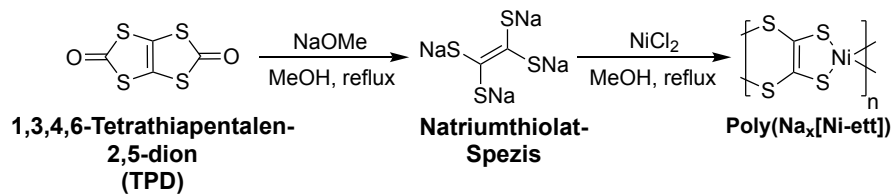


**Schema 14** Synthese und Druck von  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ -Tinten.

Der bisher fehlende Durchbruch prozessierbarer  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Bemühungen manifestieren sich also vor allem in der sehr hohen Sintertemperatur von über 300 °C, um überhaupt thermoelektrisch aktive Beschichtungen zu erhalten. Dies entspricht einer Temperatur die für die meisten flexiblen Polymersubstrate nicht kompatibel ist. Weiterhin werden die Filme meistens noch sehr hohen Drücken ausgesetzt um die Partikel nachträglich zu komprimieren. Dadurch werden die elektrischen Eigenschaften abermals verbessert. Wohlgermerkt wäre dies ein Prozess der prinzipiell massentauglich ist, falls durch den Druck das Trägersubstrat nicht zerstört oder beschädigt wird.

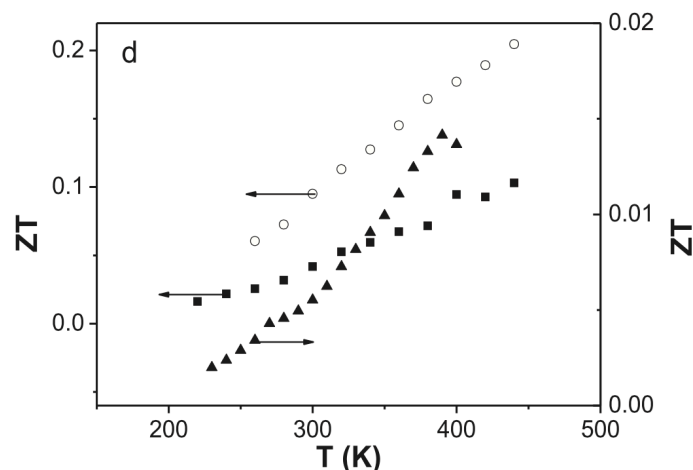
#### 1.4.4.2. PolyMetts

Unter PolyMetts wird die allgemeine Zusammensetzung der Summenformel der elektrisch leitfähigen Koordinationspolymere aus Poly(K[Ni/Cu-ett]) verstanden. Sie wurden erstmalig von Poelscher *et al.* in Pulverform dargestellt und publiziert. Sie blieben bis vor kurzem lange Zeit unbeachtet.<sup>[74]</sup> Erst 2012 wurden PolyMetts wieder von Sun *et al.* als potentiell Thermoelektrika aufgegriffen und auch dessen thermoelektrischen Eigenschaften genauer untersucht.<sup>[75]</sup> PolyMetts werden mittels 1,3,4,6-Tetrathiapentalen-2,5-dione (TPD) durch Methanolat in siedendem Methanol aufgespalten (Schema 15). Nach dem Entstehen der anionischen Natrium-Tetrathiolatspezies wird das entsprechende Metallchlorid zugegeben, z.B. Nickel(II)-Chlorid. Wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und an Raumluft stehen gelassen, so fällt das unlösliche Poly(Na[Ni-ett]) aus und kann isoliert werden.



**Schema 15** Synthese von Poly(Na[Ni-ett]) nach Sun *et al.*

Die thermoelektrischen Eigenschaften der PolyMetts sind nach Sun *et al.* durchaus bemerkenswert. Die ZT-Werte bewegen sich zwischen 0,01 und 0,2, vor allem bei höheren Temperaturen steigen der Seebeck-Koeffizient als auch die elektrische Leitfähigkeit; ein für Halbleiter typisches Verhalten.



**Abb. 9** ZT-Werte der nach Sun *et al.* synthetisierten PolyMetts - Poly(Na[Ni-ett]) (Quadrate) Poly(Cu[Cu-ett]) (Dreiecke) Poly(K[Ni-ett]) (Kreise).

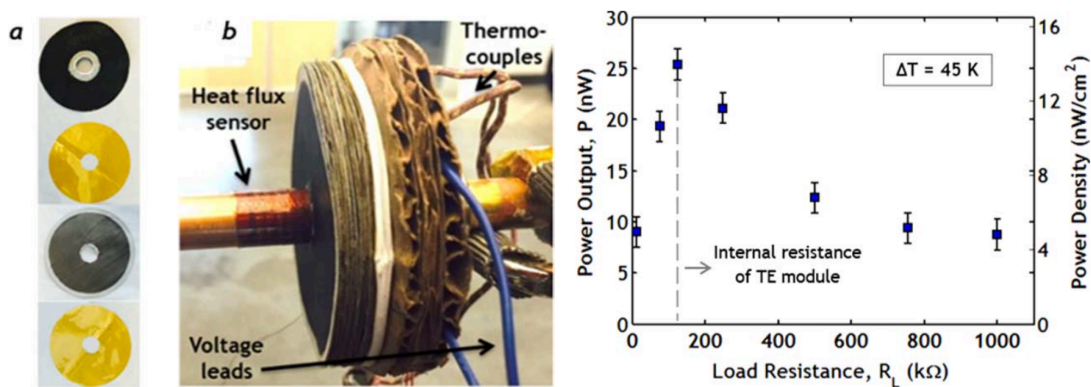
Durch die Publikation von Sun *et al.* wurden auch andere Forschungsgruppen wieder auf die Klasse der PolyMetts aufmerksam. Leyens *et al.* zeigten auf der Europäischen Thermoelektrik Konferenz 2016 eine Methode, wie sie PolyMetts als Paste verarbeiteten (Abb. 10). Die

Syntheseroute und um welches PolyMett es sich dabei genau handelte wurde aus IP-rechtlichen Gründen auf der Konferenz nicht gezeigt. Dies verdeutlicht, dass seit der Entdeckung von PolyMetts für die Thermoelektrik auch bestreben gibt, diese der Flüssigprozessierung zugänglich zu machen.



Abb. 10 Per Dispenserdruck aufgetragene PolyMett Struktur auf Kapton Folie.

Im Jahre 2017 publizierte Yee *et al.* die Darstellung einer prozessierbaren Poly(K[Ni-ett])-Tinte. Dazu wurde das PolyMett klassisch dargestellt und als getrocknetes schwarzes Pulver isoliert. Dieses Pulver wurde anschließend in einer PVDF/DMSO Mischung *via ball milling* zu homogener Tinte verarbeitet.<sup>[76]</sup> Das prozessierbare Fluid wurde mittels aufwändiger Kalligraphiemethode in ein radiales TEG Design untergebracht und mit einem p-Material Gegenstück aus einem PEDOT:PSS-Tellur Kompositmaterial vervollständigt. Die radialen TEG-Module wurden mittels druckbarer Silberkontakte miteinander kontaktiert (Schema 16).<sup>[77]</sup>



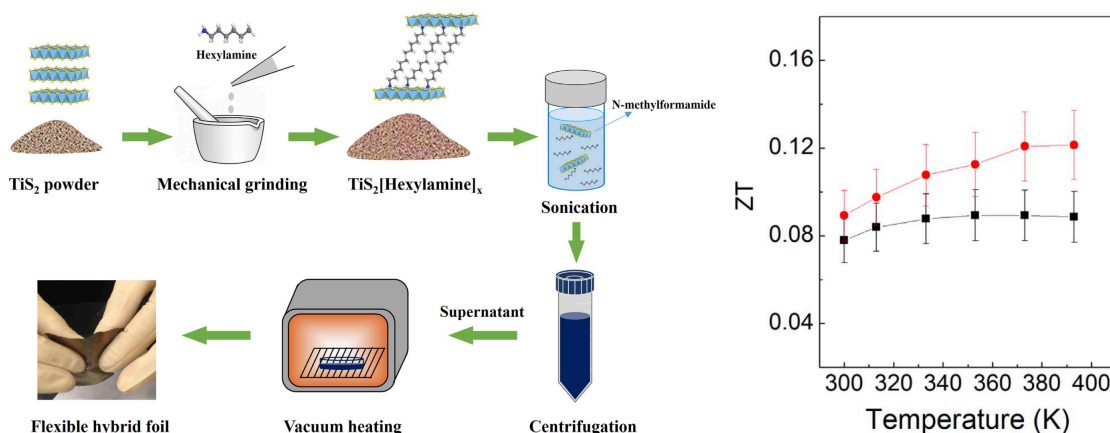
Schema 16 Radiales Design nach Yee *et al.* mit n- und p-Material (links), Leistungsoutput des radial-TEGs (rechts).<sup>[77]</sup>

Trotz des aufwändigen radialen TEG-Aufbaus stellt die Verwendung von prozessierbaren PolyMetts einen Wendepunkt in der Entwicklung von thermoelektrisch aktiven Drucktinten dar. Die Problematik, dass PolyMetts nicht flüssigprozessierbar seien wurde hiermit widerlegt. Der

Leistungsoutput des gebauten Devices ist jedoch mit maximal 25 nW extrem niedrig. Stellt aber für zukünftige Entwicklungen in diese Richtung ein wegweisendes *Proof-of-Principle* dar.

#### 1.4.4.3. Hybridmaterial – Titandisulfid

Titandisulfid ist als Einkristall ein Thermoelektrika mit ZT-Werten um die 0,05 – 0,1.<sup>[58,78]</sup> Koumoto *et al.* fanden heraus, dass aliphatische Amine in die Schichtstruktur von Titandisulfid diffundieren und dadurch die thermische Leitfähigkeit deutlich reduzieren. Durch den nahezu gleichbleibenden Seebeck-Koeffizienten und gleichbleibender spezifischer elektrischer Leitfähigkeit, führt dies zu höheren ZT-Werten von 0,10 – 0,15. Anfangs wurde dies mittels einer komplexen elektrochemischen Methode durchgeführt.<sup>[58]</sup> In weiteren Entwicklungen zeigten Koumoto *et al.* die einfachere Darstellungsvariante die in Schema 17 dargestellt ist. Dabei wird das Titandisulfid erst mittels Mörsern mit dem aliphatischen Amin Hexylamin vermengt bis ein Feststoff entsteht. Anschließend wird dieser Feststoff mit *N*-Methylformamid versetzt und mittels Ultraschall die Schichtstruktur von Titandisulfid *exfoliert*. Durch zentrifugieren werden die Nanoplättchen aus dem *exfoliation*-Prozess isoliert und langsam unter Vakuum eingedampft. Daraus resultiert ein flexibler Titandisulfid-Hexylamin Film.



**Schema 17** Darstellung von prozessierbarem Titandisulfid nach Koumoto *et al.*<sup>[79]</sup>, ZT-Werte von Titandisulfid (schwarz, Einkristall; rot, Hybridfilm)

Dieser Hybrid-Film besitzt gute thermoelektrische Eigenschaften mit einem ZT von 0,08 bis 0,12. Diese Werte liegen aufgrund der verringerten thermischen Leitfähigkeit über denen des Einkristalls von Titandisulfid. Das Hybridmaterial Titandisulfid ist also generell ein interessantes Thermoelektrika. Sein hoher Preis, die niedrige Luftstabilität und auch das komplizierte Darstellungsverfahren machen es zu einem problematischen Material.

---

### 1.4.5. PEDOT in der Thermoelektrik

Allen voran Crispin *et al.* und Pipe *et al.* sorgten mit ihren bahnbrechenden und hochzitierten Publikationen zu PEDOT basierten Thermoelektrika aus dem Jahre 2011 und 2013 für Aufsehen in der gesamten Thermoelektrik Gemeinschaft.<sup>[80-83]</sup> Die erreichten ZT-Werte von 0,25 für PEDOT:Tos und 0,42 für PEDOT:PSS waren bis dato unübertroffen und wegweisend. Die publizierten Kennzahlen der PEDOT-Filme diese Publikationen sind als im Labormaßstab dargestellte Benchmarkmaterialien einzustufen. Durch die Publikationen der hohen Kennzahlen des PEDOTs wurde vielen Wissenschaftlern das in PEDOT schlummernde Potential bewusst, sodass in Folge eine Vielzahl von weiteren Arbeiten durch unterschiedliche Wissenschaftler durchgeführt und veröffentlicht wurden (Abb. 11).

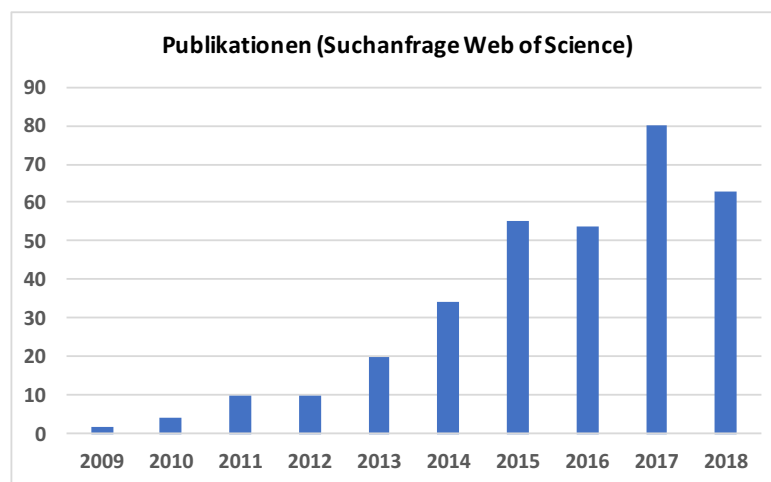
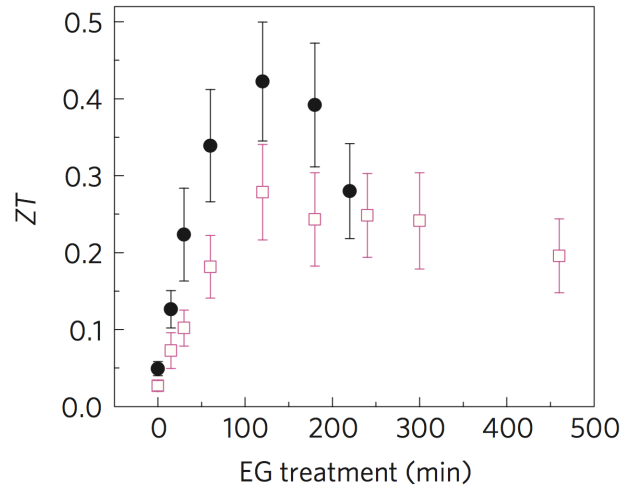
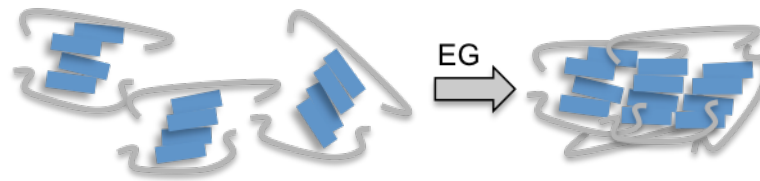


Abb. 11 Publikationszahlen der *Web of Science* Suche nach „PEDOT & thermoelectric“ (Stand Oktober 2018)<sup>[84]</sup>

Einen sagenhaften ZT von 0,42 für ein organisches Material erreichte Pipe *et al.* unter Verwendung kommerzieller PEDOT:PSS-Dispersionen, die mittels Rotationsbeschichtung auf Substrate appliziert und anschließend getrocknet wurden. Sie entwickelten eine spezielle Nachbehandlungsmethode wobei die PEDOT:PSS-Filme für unterschiedliche Verweildauern in das hochsiedende Lösungsmittel Ethylenglykol getaucht wurden.<sup>[83]</sup> Auf mikroskopischer Ebene wird durch das hydrophile Ethylenglykol der hydrophile Polyelektrolyt PSS aus dem Film herausgelöst. Dies führt zu morphologischen Änderungen innerhalb des PEDOT:PSS-Filmes (Schema 18). Durch das Entfernen von PSS Molekülen können die PEDOT-Fragmente näher zusammenrücken und dadurch ihre elektrische Wechselwirkung, vorrangig den *hopping* Mechanismus, verbessern.



**Schema 18** PEDOT:PSS nach EG-Behandlung (oben, PEDOT = blaue Kästen, PSS = graue Linien), ZT-Werte von behandelten PEDOT:PSS Proben (unten).

Crispin *et al.* gingen einen anderen Weg um den ZT-Wert von PEDOT zu erhöhen. Sie verwendet nicht kommerzielles PEDOT:PSS sondern das mittels oxidativer *in situ* Polymerisation darstellbare PEDOT:Tos. Die nach dieser Methode erstellten Filme wurden unterschiedlichen Verweildauern einer reduzierenden TDAE-Atmosphäre ausgesetzt. TDAE wirkt auf PEDOT:Tos als ein Ein-Elektronen Donor. Durch die Reduktion von p-dotiertem PEDOT werden die Defektelektronen wieder neutralisiert. Crispin *et al.* stellten durch die verminderte Ladungsträgerkonzentration eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizient als auch eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit fest (Abb. 12). Wie schon in Kapitel 1.4.1 gezeigt, gibt es einen direkten Zusammenhang dieser beiden Kenngrößen, den *power factor*.

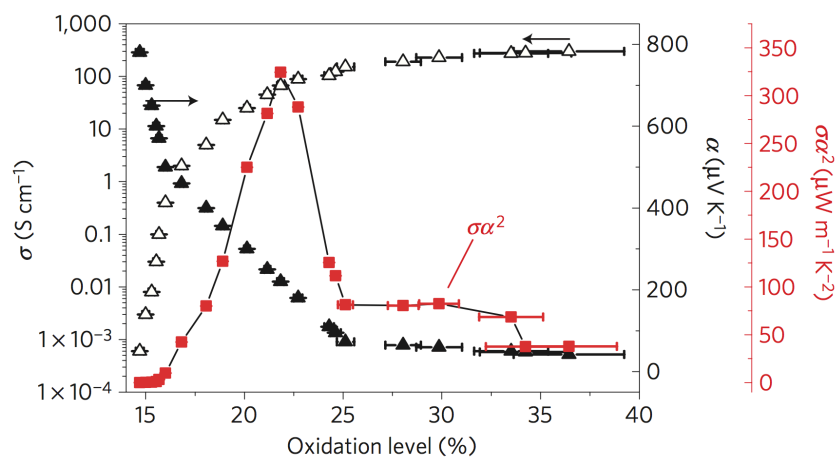


Abb. 12 Einfluss des Oxidationslevels von PEDOT:Tos auf dessen thermoelektrische Eigenschaften.



---

Durch die partielle Reduktion des PEDOTs war ein Maximum des *power factors* bei einem Oxidationsgrad von ca. 22% zu erkennen. Die ermittelte thermische Leitfähigkeit wurde experimentell mit 0,33 W/Km bestimmt, dies entspricht also einem ZT von 0.25. Crispin *et al.* konnten damit zeigen, dass mittels elektronenspendenden Fremdmolekülen die thermoelektrische Performance von PEDOT:Tos massiv gesteigert werden kann. Diese Erkenntnis führte zu vielen weiteren Publikationen in denen unterschiedlichste Reduktionsmittel wie Hydrazin, NaBH<sub>4</sub>, Ammoniumformat und auch die elektrochemische Reduktion auf deren Tauglichkeit hin getestet wurden.<sup>[48,85-90]</sup>

## 1.5. Vorarbeiten zu PEDOT

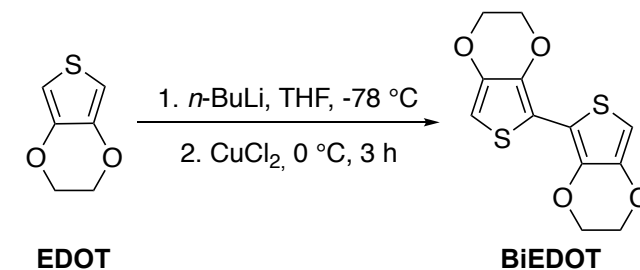
Bei vielen materialwissenschaftlichen Publikation die sich mit PEDOT beschäftigen wird, wenn überhaupt, das Monomer EDOT als Startmolekül verwendet.<sup>[42-47,91-94]</sup> In den häufigsten Fällen wird die Synthese zu PEDOT an sich gar nicht durchgeführt sondern die flüssigprozessierbaren PEDOT-PSS-Dispersionen käuflich erworben.<sup>[28-38,41,95-97]</sup> Meist wird hier das Benchmarkmaterial der wässrigen Dispersion aus PEDOT:PSS, welche unter dem Markennamen PH 1000 der Firma Heraeus vertrieben wird, verwendet. Es zeichnet sich durch seine gleichbleibende Qualität und dessen vergleichsweise sehr hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit von 800 – 1000 S/cm aus. Leider ist es nur per *spin coating* oder *drop casting* prozessierbar. Die genauere synthetische Betrachtung von PEDOT an sich hatte durch dessen Kommerzialisierung in den 80er und 90er Jahren an Bedeutung verloren.

Diese Dissertation basiert auf der von mir angefertigten Masterarbeit aus dem Jahre 2013. Die Masterarbeit fokussierte sich auf die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zu Darstellung einer Siebdrucktinte für die gedruckte Thermoelektrik. Die Masterarbeit mit dem Titel „Bottom-Up-Design von PEDOT:Tos als druckbares leitfähiges organisches Polymer für die Thermoelektrik“ beschreibt erstmalig die Darstellung einer *ready to use* PEDOT:Tos-Druckformulierung für das Siebdruckverfahren. Die Darstellung erfolgte weder über das EDOT noch über eine käufliche Dispersion an PEDOT:PSS.



### 1.5.1. Das EDOT Dimer – BiEDOT

Das 2,2'-Bis(3,4-ethyldioxythiophen), kurz BiEDOT, wurde das erste Mal 1997 von Sotzing *et al.* dargestellt und publiziert.<sup>[98]</sup> Es wird mittels abgewandelter Ullmann-Kupplung durch  $\text{CuCl}_2$  aus dem Monomer EDOT zum BiEDOT gekuppelt. Die Ausbeute beträgt laut Literatur 68 %.



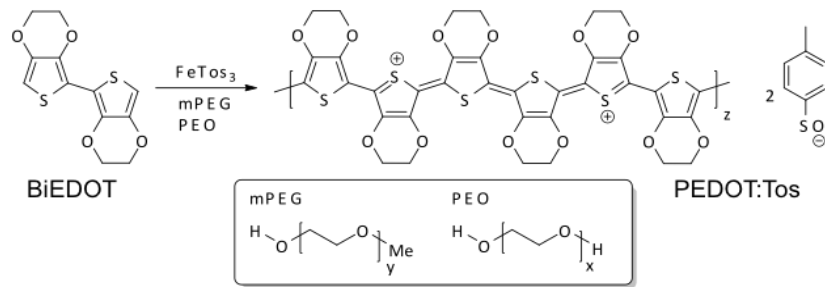
**Schema 19** Synthese von BiEDOT aus EDOT.

Weiterhin wurde das BiEDOT auch mittels einer abgewandelten Kupplungsreaktion unter Verwendung von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  synthetisiert. Laut Literatur sollten dabei Ausbeuten von bis zu 99 % ermöglicht werden. Dies stellte sich jedoch als ein Druckfehler oder Übersetzungsfehler heraus und konnte experimentell nicht reproduziert werden.<sup>[55]</sup> BiEDOT wird in der klassischen organischen Synthese häufig als potentes und reaktives Linkermolekül eingesetzt.

### 1.5.2. PEDOT:Tos aus BiEDOT

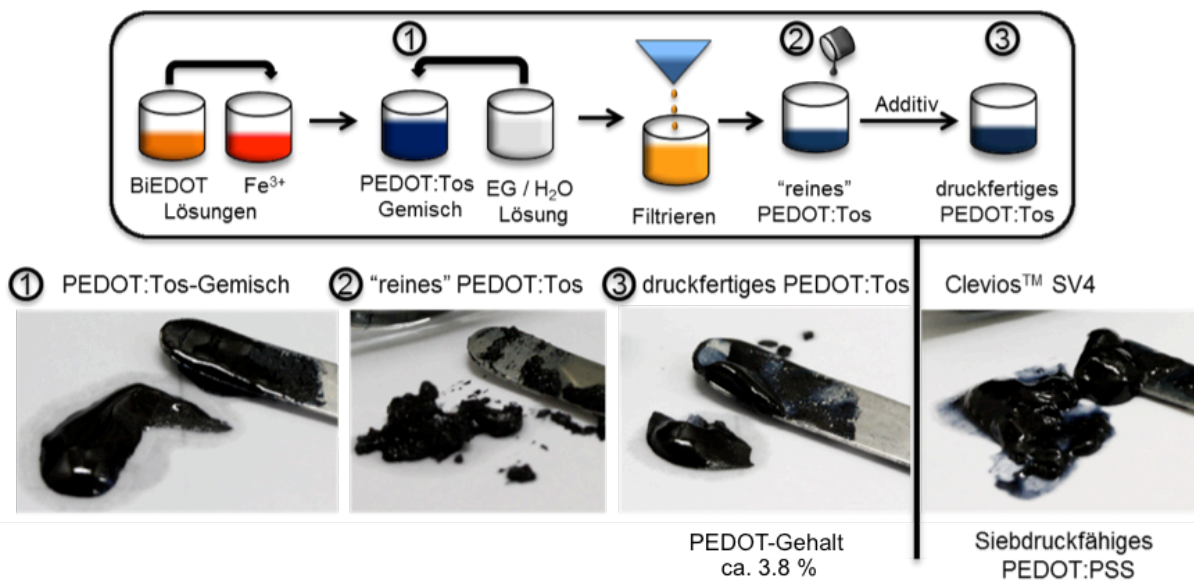
Bisher wurden nur wenige Synthesewege zu PEDOT über oligomere EDOT-Derivate publiziert. Erwähnenswert sei die sehr spezielle PEDOT-Darstellungsvariante nach Goto *et al.* aus dem EDOT Trimer. Hierbei wurden helicale Strukturen erzeugt.<sup>[99,100]</sup> Die Polymerisation aus BiEDOT blieb aufgrund der sehr schweren Löslichkeit in Wasser bisher weitestgehend unangetastet. In den Vorarbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass BiEDOT auch in klassischen organischen Lösungsmitteln zu PEDOT polymerisiert werden kann. Der Polymerisationsprozess wurde zu einem flüssigprozessierbaren PEDOT-Fluid weiterentwickelt.

Die genaue Synthesestrategie sieht vor, dass BiEDOT in einem Anisol/2-Propanol Gemisch mit substöchiometrischen Mengen an Polyethylenoxid (PEO) ( $M_v \sim 100.000$ ) und Poly(ethylenglykol)monomethylether (mPEG) ( $M_n \sim 2000$ ) gelöst wird (Schema 20). Diese Lösung wird zu einer oxidativen Lösung an Eisen(III)-Tosylat in einem Anisol/2-Propanol Gemisch mit gleichen Anteilen an polymeren Additiven gegeben.



**Schema 20** Polymerisationsreaktion von BiEDOT durch Eisen(III)-Tosylat in Gegenwart der Additive mPEG und PEO.

Dabei bildet sich innerhalb weniger Sekunden ein blaues, pastöses PEDOT:Tos-Gemisch (Schema 21, Punkt 1). Dieses Gemisch kann mit einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Ethylenglykol von den Nebenprodukten extrahiert werden. Hierbei werden Nebenprodukte der Polymerisationsreaktion, wie Eisen(II)-Tosylat, *para*-Toluolsulfonsäure und eventuelle Additivreste abgetrennt. Das erhaltene „reine“ PEDOT:Tos ist relativ klumpig und weist eine sehr hohe Viskosität von über  $10^6$  mPas auf (Schema 21, Punkt 2). Durch Verdünnung mit einem 2-Propanol/PEO-Gemisch ( $M_v \sim 100.000$ ) wird eine Viskosität erreicht, die für die Verwendung im Siebdruck geeignet ist (Schema 21, Punkt 3). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Schichten, die mit diesem Fluid hergestellt wurden, beträgt nach dieser Methode rund 125 S/cm. Der Seebeck-Koeffizient erreicht ca. 10  $\mu$ V/K. Unter Annahme der thermischen Leitfähigkeit von 0.33 W/m\*K, nach der Publikation von Crispin *et al.*, wurde ein ZT-Wert von ca. 0.001 ermittelt. Das hier vorgestellte PEDOT-Fluid hat gegenüber kommerziellen Suspensionen leitfähiger Polymere den Vorteil eines erhöhten Feststoffgehalts.



**Schema 21** Prozessführung zur Polymerisation von BiEDOT (oben), Vergleich PEDOT:Tos-Formulierungen mit kommerzieller PEDOT:PSS Siebdruckpaste (unten).

Die Massentauglichkeit dieser Methode wurde demonstriert indem die Polymerisation der Druckfluidsynthese im 500-Gramm-Maßstab durchgeführt wurde. Nach der in Schema 21 dargestellten Aufreinigungsmethode konnten 250 g PEDOT-Druckpaste mit einem reinen PEDOT-Gehalt von ca. 3.8 % dargestellt werden. Diese wurde an einer Rolle-zu-Rolle Druckmaschine auf Polyethylenaphthalat-Folie (PEN-Folie) gedruckt (Abb. 13). Der größte Vorteil gegenüber herkömmlichen PEDOT:PSS-Druckfluiden ist neben dem erhöhten PEDOT-Gehalt die schnelle Trocknung von PEDOT:Tos durch die niedrig siedenden Lösungsmittel. Die lässt eine höhere Bandgeschwindigkeit an der Druckmaschine zu.

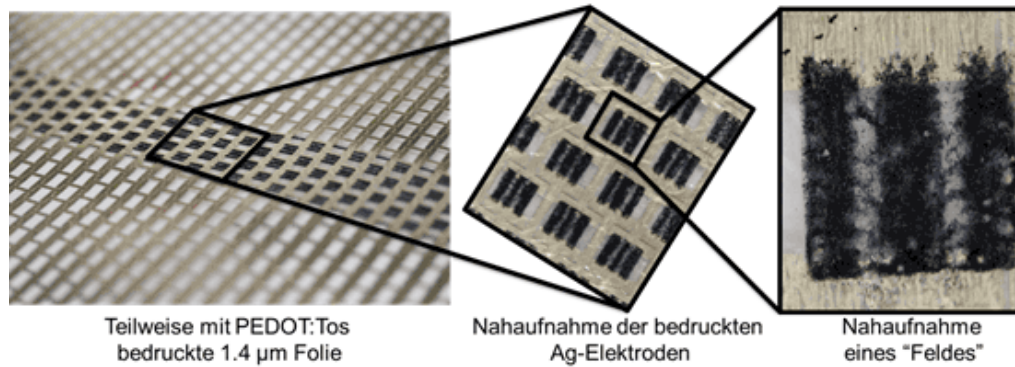


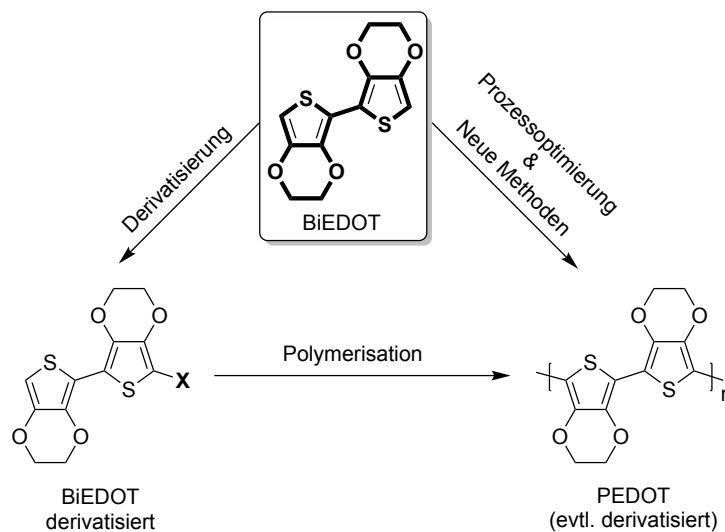
Abb. 13 An einer Rolle-zu-Rolle Druckmaschine siebgedrucktes PEDOT:Tos auf 1,4 µm PEN-Folie.

---

## 2. Zielsetzung

Die Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT ist bisher nur sehr sporadisch untersucht worden.<sup>[55,98]</sup> Auch wurde speziell die Darstellung von siebdruckfähigen PEDOT-Fluiden aus BiEDOT bisher nicht zielführend untersucht.

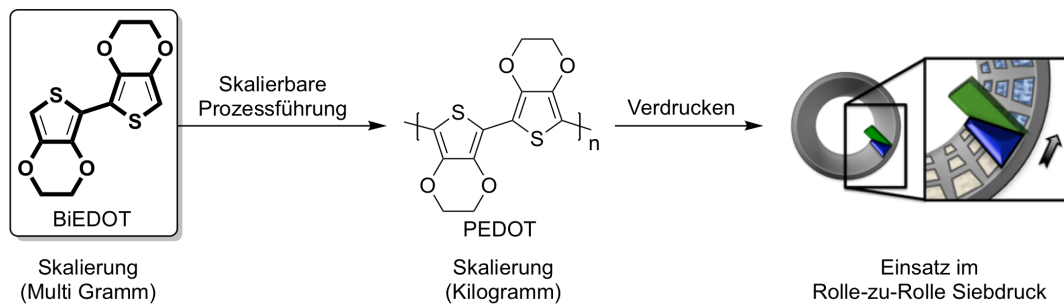
Der größte Teil publizierter und patentierter Verfahren zur Darstellung von PEDOT setzen sich mit dem monomeren EDOT auseinander.<sup>[101-104]</sup> Das Monomer EDOT an sich ist somit schon sehr intensiv erforscht. Gegenstand dieser Dissertation stellt also die Untersuchung und Erforschung sowohl des Polymerisationsverhaltens als auch des Prozesses zur Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT dar (Schema 22).



**Schema 22** Hauptstränge dieser Dissertation, mit dem Fokus Prozessoptimierung der Polymerisation von BiEDOT.

Weiterhin soll die Darstellung und Polymerisation von BiEDOT-Derivaten ausgearbeitet werden. Der Einfluss der Derivate auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Polymerfilme steht dabei im Fokus. Hierbei sollen einfache Derivatisierungen wie z.B. BiEDOT-Chlorid untersucht und polymerisiert werden.

Neben den feingliedrigen Untersuchungen zur Polymerisation von BiEDOT soll auch die Aufskalierung des BiEDOTs geprüft werden, um an einer Rolle-zu-Rolle Druckmaschine entsprechende Druckversuche zu tätigen (Schema 23). Dazu werden mehrere hundert Gramm an Druckfluid benötigt. Um diese Menge zugänglich zu machen, muss sowohl die Synthese von BiEDOT als auch dessen Polymerisation in größerem Maßstab durchgeführt und weiterentwickelt werden. Für die Verdruckbarkeit muss das erhaltene PEDOT entsprechend additiviert werden, diese Formulierungsversuche sollen ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen sein.



**Schema 23** Aufskalierung der BiEDOT Synthese, Polymerisation und Rolle-zu-Rolle Druck.

Es sollen also die Möglichkeiten zur Optimierung, Weiterverarbeitung und Skalierung als auch die Druckbarkeit des Polymerisationsproduktes von BiEDOT untersucht werden. Weiterhin sind andere Polymerisationsmethoden als auch Derivatisierungen von BiEDOT von Interesse.

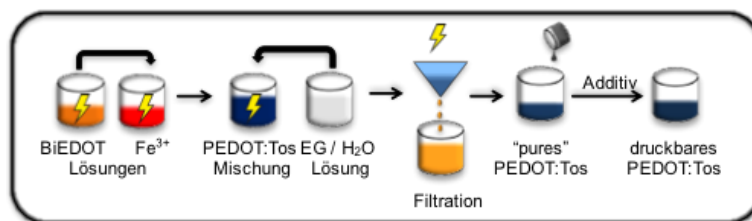
### 3. Durchführung und Diskussion

Das BiEDOT-Derivat und dessen Polymerisation wurde bisher nur grundlegend untersucht. Es ist kaum Literatur dazu zu finden.<sup>[55,105-107]</sup> Es bietet also grundsätzlich vielfältige Möglichkeiten neuartige Synthese- oder Polymerisationswege zu PEDOT zu entdecken und zu entwickeln.

Im Zuge dieser Dissertation wurden ca. 350 Ansätze mit meist je mehr als zwei Syntheseansätzen durchgeführt. Dies entspricht mindestens 700 händisch durchgeführten Polymerisationsreaktionen. Diese wurden alle entsprechend der hier vorgestellten Methodik einzeln charakterisiert. Um den Rahmen dieser Schrift einen roten Faden zu geben und einen nachvollziehbaren Verlauf der Experimente für den Leser zu gewährleisten, wurden nur passende Experimente ausgewählt.

#### 3.1. Konzept zur Optimierung der BiEDOT-Polymerisation

Das in der Masterarbeit entwickelte Verfahren entstand aus der Beobachtung der Viskositätszunahme bei der Polymerisation von BiEDOT.<sup>[55]</sup> Eine Optimierung des Verfahrens konnte in diesem Zeitraum nur bedingt durchgeführt werden, die damaligen Ergebnisse mündeten dennoch in ein Patent.<sup>[108]</sup> Anfangs wurde der gesamte Syntheseprozess kritisch betrachtet und optimierbare Prozessparameter und -methoden identifiziert (Schema 24).

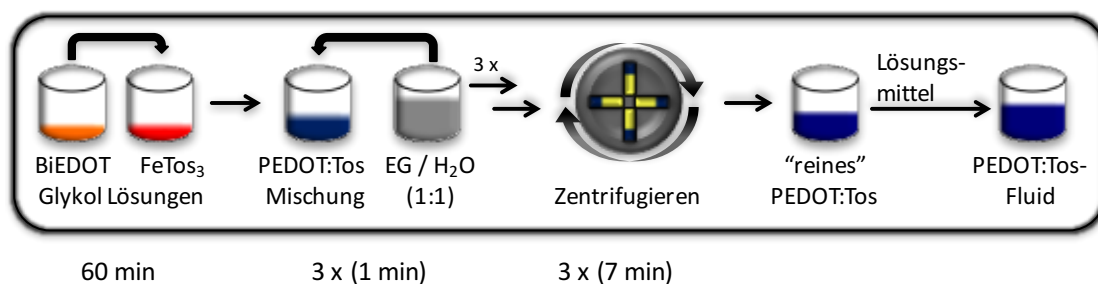


**Schema 24** Wichtige Stellschrauben der Prozessführung (mit Blitz gekennzeichnet).<sup>[55]</sup>

Das ursprüngliche Verfahren ist durch die hohe Anzahl an einzusetzenden Chemikalien in Bezug auf Lösungsmittel und den polymeren Additive der Anfangslösungen aufwändig. Die verwendeten Additive haben vermutlich auch einen direkten Einfluss auf die Polymerisationsreaktion und dementsprechend auch auf die erhaltenen thermoelektrischen Eigenschaften der daraus erhaltenen Beschichtungen. Die Separationsmethode ist durch die Anwendung der Filtration langwierig und schwer reproduzierbar. Die Prozessführung zur Optimierung des Verfahrens muss also systematisch weiterentwickelt werden.

### 3.1.1. Separationsmethode

Die Separation mittels Filtration ist äußerst langwierig und die Prozessparameter während der Filtration im Labormaßstab kaum kontrollierbar. Das unkontrollierte Verstopfen der Laborfilter führt zu einem PEDOT-Fluid mit jeweils unterschiedlichem Feststoffgehalt im Filterkuchen. Die ersten Separationsversuche der PEDOT-Fluid haltigen Waschlösungen mittels Zentrifugieren führten sehr schnell zu einer erwünschten Besserung. Die Separation mittels Zentrifugation verlief einwandfrei und deutlich schneller als die Filtration. Die Parameter können an der Zentrifuge ebenfalls deutlich besser kontrolliert und konstant gehalten werden. Eine Zentrifugierdauer von 7 Minuten bei 4000 U/min erwies sich für das Zentrifugieren in 50 ml Zentrifugierbehältern, den *Falcon Tubes*, als praktikabel. Das Lösungsmittelsystem wurde durch ein für die Separation vorteilhafteres rein glykolisches System ersetzt. Dieses wird in Kapitel 3.2.1 präzisiert.



**Schema 25** Weiterentwickeltes Prozessschema zur Synthese des PEDOT:Tos-Fluids für diese Dissertation.

Für diese Dissertation wurde für alle PEDOT-Fluide der Syntheseprozess aus Schema 25 verwendet. Anfängliche Versuche zur Validierung des Zentrifugierschrittes werden aufgrund des Detailgrades nicht vertieft da sie keine bedeutende Relevanz besitzen. Erwähnenswert sei hier, der Nachteil des Anisols, welches durch seine schlechte Löslichkeit im Waschlösungsmittel für heterogene PEDOT-Fluide sorgte.

Die Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, immer mit 120 mg an BiEDOT in 3 mL eines glykolischen Lösungsmittels durchgeführt. Das Eisen(III)-Salz wurde jeweils in 4 mL des glykolischen Lösungsmittel vorgelegt. Die BiEDOT-Lösung wurde jeweils direkt zur rührenden Eisen(III)-Salz Lösung pipettiert und die Polymerisationsreaktion, falls nicht anders angegeben, für eine Stunde kräftig mittels Magnetrührer und Magnetrührstäbchen durchgeführt. Anschließend wurde mit 20 mL einer 1 zu 1 Mischung an Ethylenglykol und Wasser gequench, kräftig geschüttelt und zentrifugiert. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt, bis keine Verfärbung des Überstandes mehr sichtbar war. Diese PEDOT-Fluide

---

wurden dann direkt als getrocknete Beschichtungen charakterisiert. Auf das detaillierte Verfahren zur Charakterisierung wird in Kapitel 3.1.2 eingegangen.

### 3.1.2. Charakterisierungsmethode

Die in dieser Arbeit erstellten Polymerfluide wurden nach einer für die organische Chemie eher unüblichen selbst entwickelten Methode als getrocknete Beschichtungen angefertigt und anschließend charakterisiert. PEDOT kann im Gegensatz zu Molekülen und Polymeren die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, nicht mittels der klassischen Charakterisierungsmethoden der organischen Chemie wie NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie oder Gel-Permeations-Chromatographie untersucht werden. Vielmehr wird PEDOT, aufgrund seiner interessanten elektrischen Eigenschaften, meist als prozessierter getrockneter Film oder oft auch aus dessen isolierten und getrocknetem Pulver als gepresstes Pellet untersucht und elektronisch charakterisiert. In dieser Dissertation wurden hochviskose thixotrope PEDOT-Fluide dargestellt deren Viskosität am besten mit der von handelsüblichem Ketchup zu beschreiben ist (Abb. 14).



Abb. 14 Vergleich der Viskositätseigenschaften des in dieser Dissertation untersuchten PEDOT-Fluids mit einer umgekippten Flasche Ketchup.

Die Charakterisierung unterscheidet sich stark von der der klassischen organischen Chemie. Es wurden hauptsächlich getrocknete auf Objektträger aufgebrachte PEDOT-Filme untersucht. Die synthetisierten hochviskosen PEDOT-Fluide werden hierzu auf einen Objektträger appliziert und händisch mit einer Rakelschablone über den Objektträger gestrichen, umgangssprachlich wird dieser Prozess Rakeln genannt. Es werden pro synthetisiertem Fluid jeweils drei Beschichtungen vorgenommen und anschließend mit einem Heißluftfön bei 220 °C für ca. 30 Sekunden getrocknet (Abb. 15).



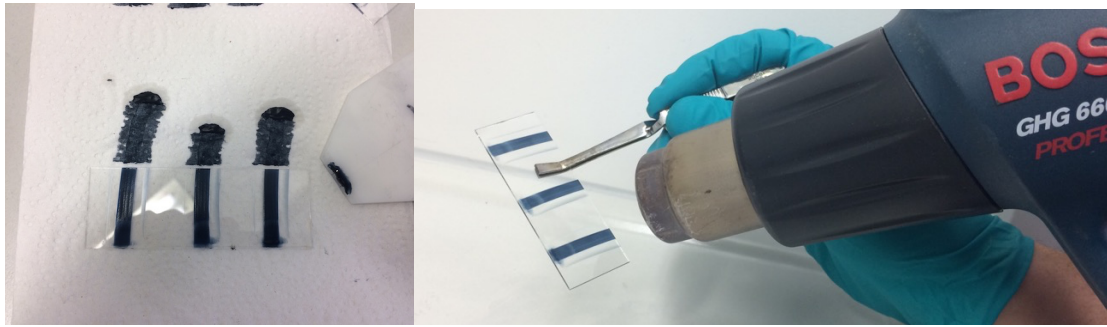


Abb. 15 Gerakelte PEDOT-Probe auf einem handelsüblichen Objektträger (links), Trocknen des aufgerakelten PEDOT-Fluids mittels Heißluft (rechts).

Um die elektrische Charakterisierung durchzuführen müssen im nächsten Schritt Silberkontakte aufgetragen werden. Dazu werden zwei der drei PEDOT-Streifen mit Silberleitlack bestrichen und anschließend abermals getrocknet (Abb. 16). Ein PEDOT-Streifen wird für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten benötigt. Dieser braucht für die Messung keine Silberkontaktierung und wird deshalb nicht kontaktiert.

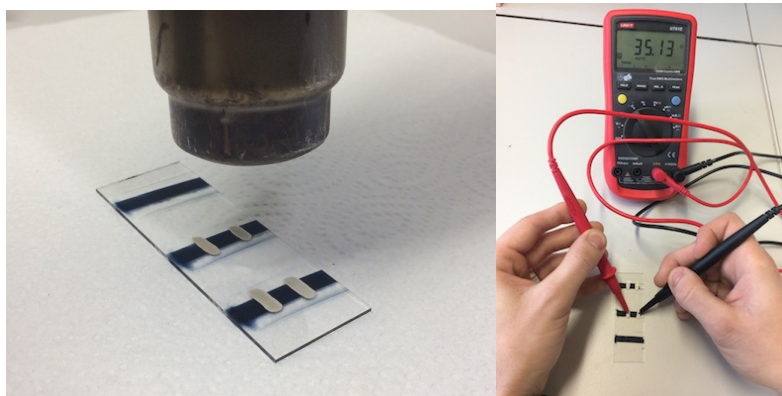


Abb. 16 Trocknung eines final mit PEDOT beschichteten und mit Silberleitlack kontaktierten Objektträgers (links), Messung des elektrischen Widerstandes mit einem Multimeter (rechts).

Diese Objektträger werden anschließend thermoelektrisch charakterisiert. Dabei wird zwischen beiden Silberkontakten zweimal die Schichtdicke mit einem Profilometer bestimmt. Die Schichtdicke der Proben ist dabei standardmäßig zwischen  $1,5 - 3,0 \mu\text{m}$  angesiedelt. Aus dem Quotienten aus der Schichtdicke und dem Widerstand, der mittels Multimeter bestimmt wird, ergibt sich dann die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Eingerechnet wird hier ebenfalls noch der Abstand der Silberelektroden um das Ohm/Square zu faktorisieren. Der Seebeck-Koeffizient wird mittels einer am KIT-LTI entwickelten Messapparatur bestimmt.

---

## 3.2. Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften von PEDOT:Tos

Neben der Optimierung des Syntheseprozesses der PEDOT:Tos-Fluide liegt ein Hauptaugenmerk auf der thermoelektrischen Performance der aus den Fluiden generierten Beschichtungen. Aufgrund der anvisierten Verwendung der PEDOT-Fluide in Druckprozessen ist die Anwendung von Nachbehandlungsschritten, wie sie in der Literatur häufig angewendet werden, nicht möglich oder wenn nur mit einem erheblichen technischen Aufwand zu bewältigen. Die verdruckte Beschichtung muss nach dem Trocknungsprozess die gewünschte Performance aufweisen.

Die Schlussfolgerung aus dieser Limitierung ist, dass die Polymerisationsreaktion direkt zu besseren PEDOT-Strukturen führen muss, damit diese die gewünschten elektrischen Eigenschaften besitzen. Da es sich um eine oxidative *in situ* Polymerisation handelt, können viele aus der Literatur bekannten Additive eingesetzt werden um die Reaktionsbedingungen zu verbessern.

### 3.2.1. Alternatives Lösungsmittelsystem

Das Anisol iso-Propanol Gemisch, inklusive der polymeren Additive PEO und mPEG bereitet bei der Aufreinigung mittels des Ethylenglykol-Wasser Gemisches diverse Probleme. Zum einen vermischt sich das Anisol nicht mit dem Waschlösungsmittel und führt zu heterogenen PEDOT-Fluiden. Hierbei war sowohl die Filtration als auch das Zentrifugieren problematisch. Zum anderen führt diese Problematik später zu sehr inhomogenen Filmen, dadurch wird die thermoelektrische Performance eingeschränkt. Aus diesem Grund wurden weitere Lösungsmittel evaluiert, die für die Polymerisationsreaktion in Frage kommen würden.

Überraschenderweise ließ sich sowohl das BiEDOT als auch das Eisen(III)-Tosylat bereitwillig in dem glykologischen Lösungsmittel Triethylenglykolmonomethylether (mTEG) lösen. Nach den ersten Versuchen mit dem neuen Lösungsmittelsystem und erfolgter Aufreinigung nach abgeschlossener Polymerisationsreaktion wurden die PEDOT-Filme miteinander verglichen. Es ist rein optisch mit bloßem Auge schon ein deutlicher Unterschied sichtbar.

Mit einem Polarisationsmikroskop wurden die erstellten PEDOT-Filme genauer betrachtet. Die aus dem binären Gemisch polymerisierten Filme weisen eine sehr heterogene Oberfläche mit einigen größeren Löchern auf. Die heterogenen Filme lassen sich auf noch vorhandenes

---

Anisol zurückführen, welches während des Beschichtungsprozesses für heterogene Stellen im Nassfilm sorgt. Während der Trocknung werden diese Stellen nicht geschlossen, sondern verbleiben als sichtbare makroskopische Defektstellen im Film.

Die aus mTEG, ohne Additive, polymerisierten Filme weisen eine sehr homogene Oberfläche auf (Abb. 17). Weiter sind dort keinerlei grobe Löcher erkennbar. Dies ist hauptsächlich auf die gute Mischbarkeit von mTEG mit dem Waschlösungsmittel Ethylenglykol und Wasser zurückzuführen. Auch das reine PEDOT-Fluid aus dieser Polymerisationsmethode weist eine hohe Homogenität auf.

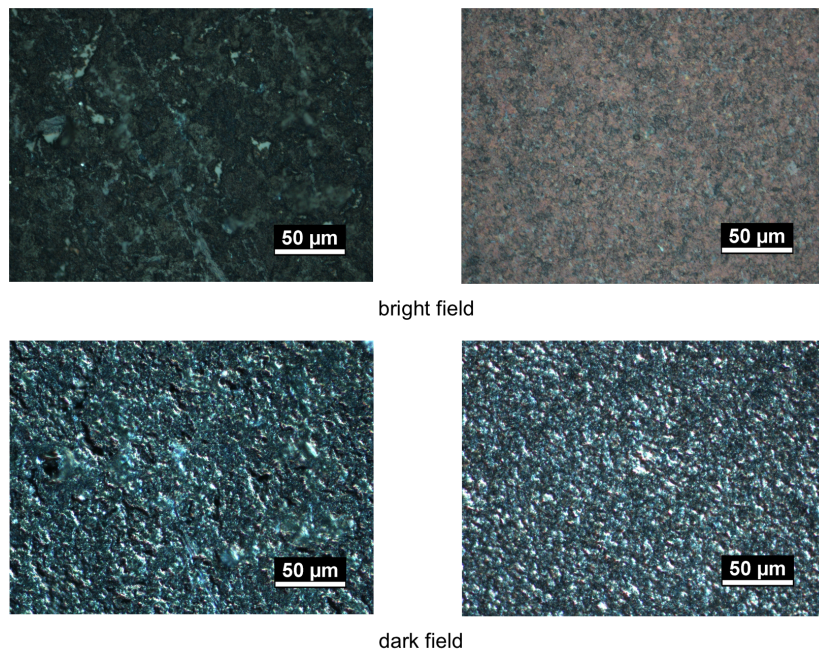
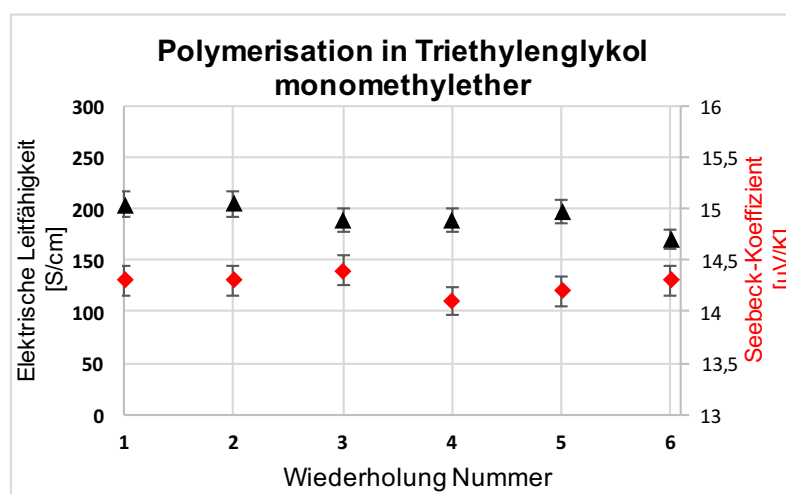
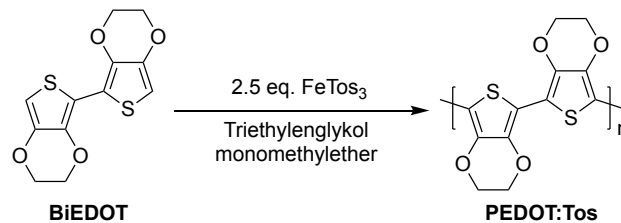


Abb. 17 Aus binärem Lösungsmittelgemisch dargestellter PEDOT-Film (links), aus mTEG dargestelltem PEDOT-Film (rechts), POLMIC-Aufnahme.

Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurde die Reproduzierbarkeit dieser Methode getestet um sie zu validieren. Überraschenderweise führte die Verwendung von mTEG als Lösungsmittel nicht nur zu homogeneren PEDOT-Filmen sondern auch zu einer erheblichen Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Weiterhin macht die Verwendung von mTEG die Verwendung der Additive mPEG und PEO überflüssig. Das neue glykolische Lösungsmittelmilieu sorgt mit hoher Wahrscheinlichkeit für eine deutlich bessere Reaktionsumgebung für die Polymerisationsreaktion. Solche positiven Einflüsse von glykolischen Additiven wurden bereits bei der klassischen oxidativen *in situ* Polymerisation von PEDOT:Tos gezeigt.<sup>[44,45,47,93,94]</sup>

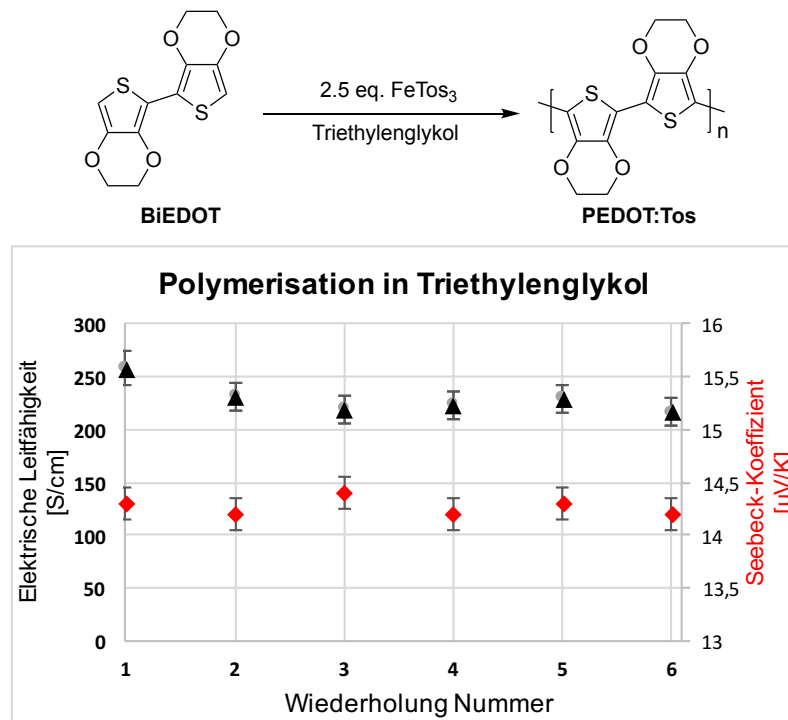
Um die Reproduzierbarkeit mit dem neuen Lösungsmittelsystem zu untermauern wurden 6 parallele Polymerisationen angesetzt (Schema 26). Die Reaktionsgemische wurden zeitgleich gequenchet und dem Standardverfahren zur Aufreinigung, Zentrifugieren und abermaligem Waschen, unterzogen.



**Schema 26** Reproduzierbarkeit der PEDOT:Tos-Synthese anhand 6 paralleler Versuche mit Triethylglykolmonomethylether als Lösungsmittel.

Die durchschnittliche spezifische elektrische Leitfähigkeit der 6 Polymerisationsansätze betrug 192 S/cm. Eine Abweichung von nur  $\pm 12$  S/cm bestätigt die gute Reproduzierbarkeit der Synthese als auch des Charakterisierungsverfahrens. Der Seebeck-Koeffizient war durchschnittlich bei 14,3  $\mu\text{V/K}$  und hatte eine Abweichung von  $\pm 0,09$   $\mu\text{V/K}$ . Dies entspricht Messwerten von zwölf PEDOT-Filmen. Es wurde hier eine prozentuale Abweichung zum ermittelten Mittelwert um für die elektrische Leitfähigkeit von 6,25 % und für den Seebeck-Koeffizient um 0,66 % ermittelt.

Weiterhin wurde auch die Verwendung von weiteren glykolischen Lösungsmitteln getestet. Kommerziell sind aufgrund ihres günstigen Preises vor allem die oligomeren homologen Glykole Triethylglykol und Tetraethylglykol interessant. Es wurde eine Reproduzierbarkeitsstudie mit Triethylglykol als Lösungsmittel durchgeführt (Schema 27).



**Schema 27** Reproduzierbarkeit der PEDOT:Tos-Synthese anhand 6 paralleler Versuche mit Triethylenglykol als Lösungsmittel zur Bestimmung der Standardabweichung.

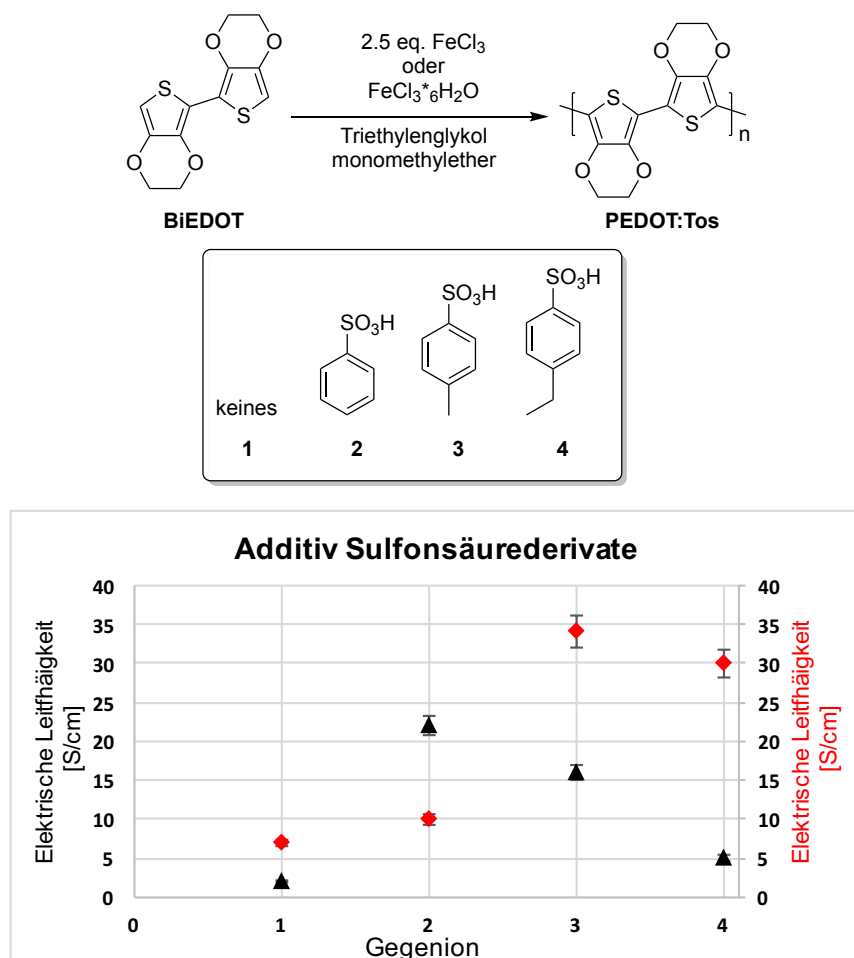
Die durchschnittliche spezifische elektrische Leitfähigkeit der 6 Polymerisationsansätze betrug 229 S/cm. Eine Standardabweichung von nur  $\pm 14$  S/cm bestätigt die gute Reproduzierbarkeit der Synthese als auch der thermoelektrischen Charakterisierung. Der Seebeck-Koeffizient war durchschnittlich bei  $14,3 \mu\text{V/K}$  und hatte eine Abweichung von  $\pm 0,09 \mu\text{V/K}$ . Es wurde hier eine prozentuale Abweichung zum ermittelten Mittelwert für die elektrische Leitfähigkeit von 6,25 % und für den Seebeck-Koeffizient um 0,52 % ermittelt. Dies entspricht auch hier Messwerten von zwölf PEDOT-Filmen.

Für die Graphen wurde nun immer  $\pm 6$  % Abweichung für die spezifische elektrische Leitfähigkeit und  $\pm 1$  % für den Seebeck-Koeffizienten verwendet.

Weiteren alternativen Lösungsmitteln wie Pentaethylenglykol, langkettige Homologe und komplexeren, verzweigten Glykolen mit einem PDI von 1, sind deutlich schwerer darstellbar und dementsprechend hochpreisiger. Einige Versuche mit komplexeren Glykolen, wie zum Beispiel Tripropylenglykol, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldiemethylether oder Mischungen aus diesen führten zu keiner sichtbaren Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der PEDOT-Filme und sollten nur der Vollständigkeit wegen hier Erwähnung finden.

### 3.2.2. Alternative Oxidationsmittel und Additive

Es gibt eindeutige experimentelle Hinweise darauf, dass nicht das Gegenion die finalen elektrischen Eigenschaften von PEDOT-Filmen ausmachen, sondern vielmehr die direkte Polymerisationsumgebung des EDOTs.<sup>[109]</sup> Dementsprechend sollte die Polymerisationsumgebung der in Lösung durchgeführten Polymerisationsreaktion zu PEDOT:Tos mittels Additive anzupassen sein. Hierzu wurden sowohl Reaktionslösungen aus getrocknetem Eisen(III)-Chlorid als auch wasserfreiem Eisen(III)-Chlorid jeweils vor der Reaktion mit aromatischen Sulfonsäuren versetzt und die Polymerisationsreaktion damit durchgeführt (Schema 28).



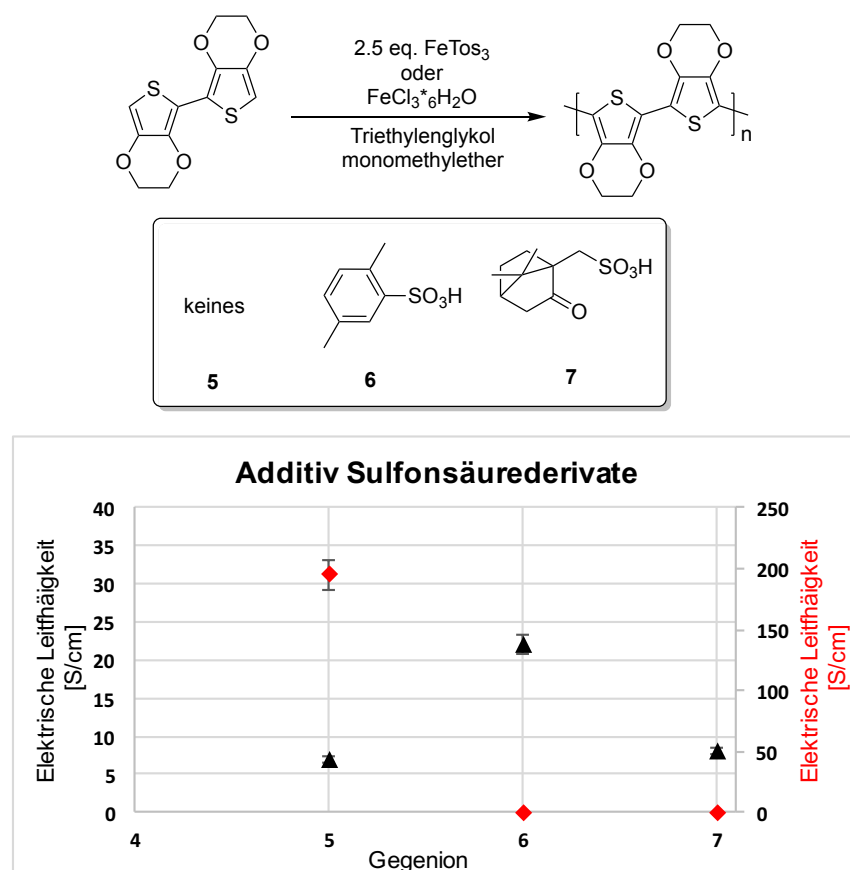
**Schema 28** Reaktionsführung mit aromatischen Sulfonsäure Additiven (links), spezifische elektrische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit zu den Additiven (**schwarz** FeCl<sub>3</sub>, **rot** FeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>).

Die aus diesen mit aromatischen Sulfonsäuren durchgeführten Reaktionen führten jeweils zu viskosen PEDOT-Fluiden. Beschichtungen dieser PEDOT-Fluide wiesen signifikante Unterschiede in ihren elektrischen Eigenschaften auf. Herausstechend ist der positive Einfluss von *para*-Toluolsulfonsäure mit Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat. Dort stieg die elektrische

Leitfähigkeit auf 34 S/cm, im Vergleich ohne Additiv eine Steigerung um 480 %. Basierend auf gängiger Literatur ist das auch ein zu erwartendes Ergebnis, da sich das Hexahydrat der Toluolsulfonsäure als Gegenion für die Polymerisation von EDOT etabliert hat.

Die Verwendung des wasserfreien Eisen(III)-Chlorids führte mit Benzolsulfonsäure zu einem Maximum von 22 S/cm. Eine Steigerung um das 11-fache im Vergleich zur additivlosen Reaktion mit sehr niedrigen 2 S/cm. Eine gängige Erklärung für dieses Phänomen kann nicht gegeben werden, mit hoher Wahrscheinlichkeit wirkt sich der Einfluss des zusätzlichen Kristallwassers des Eisen(III)-Salzes positiv auf die Reaktionsumgebung des BiEDOTs aus.

Der Einfluss der Additive zeigt deutlich, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der so synthetisierten PEDOT-Filme möglich ist. Die Additive verbleiben nicht nur als Dotant des PEDOTs, sondern sorgen schon während der Reaktion für eine Reaktionsumgebung die der Kristallinität von PEDOT-Filmen entgegenkommt. Um den Einfluss weiterer Additive zu prüfen wurde der Einfluss komplexerer alkylischer Sulfonsäuren getestet (Schema 29).



**Schema 29** Einfluss der alkylischen sulfonhaltigen Additive auf die PEDOT Darstellung in Gegenwart von Eisen(III)-Chlorid (**schwarz**) oder –Tosylat (**rot**).

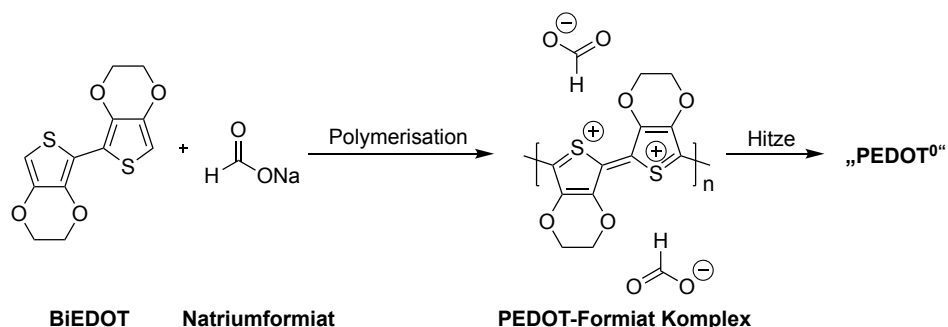


Es ist ein signifikanter Einfluss der Additive zu beobachten. Die Kombination von Eisen(III)-Tosylat mit alkylierten Sulfonsäuren führt schlussendlich zu sehr brüchigen PEDOT-Filmen die keine Leitfähigkeit besitzen. Die mit Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat polymerisierten Lösungen aus BiEDOT und den Additiven führten zu brauchbaren spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten, welche jedoch deutlich unter dem Niveau der additivfreien Polymerisation mit Eisen(III)-Tosylat in den glykolischen Lösungsmitteln aus Kapitel 3.2.1 bleiben.

Die Additivzugabe von Sulfonsäuren brachte also in Kombination mit Eisen(III)-Chlorid einen gewissen Sprung zu besseren leitfähigen PEDOT-Filmen. Das Prinzip, dass gewisse Additive also zu Leistungssteigerungen führen können, wurde somit belegt. Da sich die Performance dieser erstellten Materialien jedoch deutlich unter dem Niveau der additivlosen Polymerisation bewegen, wurde diese Methode nicht weiterverfolgt.

### 3.2.3. Einfluss von Formiaten

Formiate sind Salze der Ameisensäure und spalten sich unter Hitzeeinwirkung mit Katalysatoren unter anderem in die Bestandteile Kohlenstoffmonoxid, Wasser oder auch Kohlenstoffdioxid und Hydrid auf.<sup>[110]</sup> Hydride besitzen reduzierende Eigenschaften und sind daher prinzipiell ein potentiell Reduktionsmittel um den Dotiergrad von p-dotierten Polymeren zu erniedrigen. Eine gezielte Abstufung des Dotiergrads sorgt für eine Erhöhung der thermoelektrischen Performance des PEDOTs.<sup>[80]</sup> Beim p-dotierten PEDOT sollte das Hydrid also während des Trocknungsprozesses dafür sorgen, dass es reduziert wird (Schema 30). Eine Nachbehandlung der Filme sollte daher nicht mehr notwendig sein. Durch die Erniedrigung des Oxidationslevels sollte also der Seebeck-Koeffizient der synthetisierten PEDOT-Filme steigen.

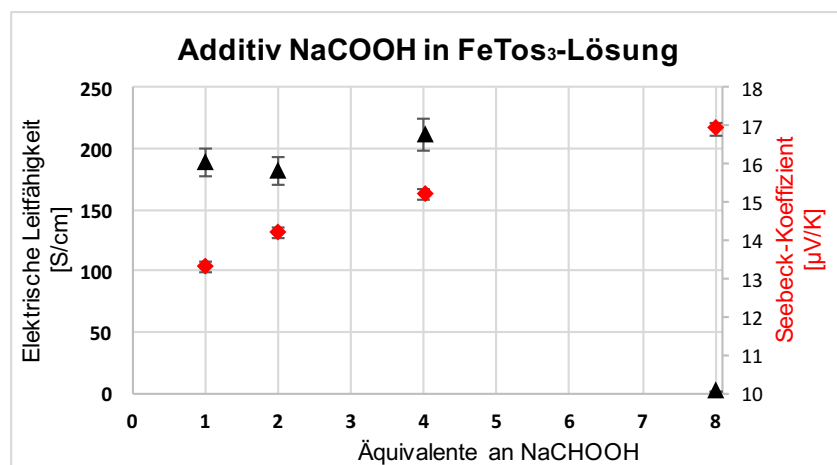
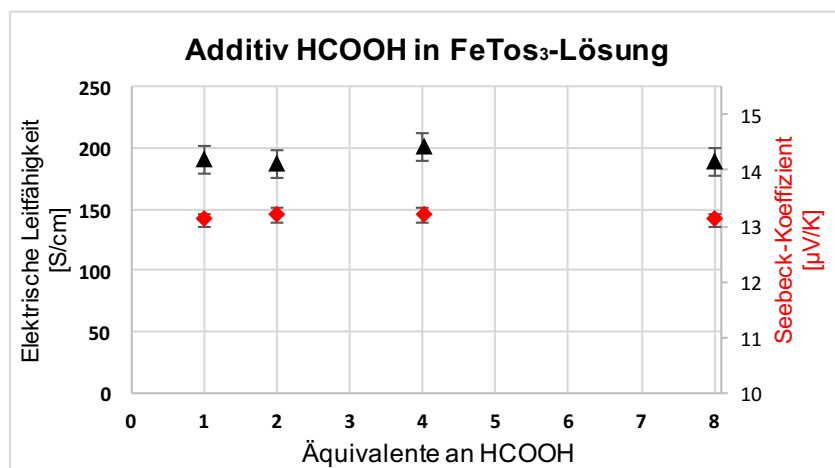
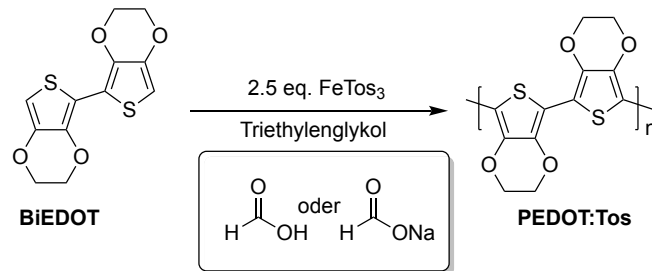


**Schema 30** Beispielhafte Synthese eines Formiat-PEDOT Komplexes, während der Trocknung durch Erhitzen sollte die Reduktion durch Hydrid des Formiats erfolgen.

Um den Einfluss der Formiate auf die BiEDOT Polymerisation zu untersuchen wurde Natriumformiat und Ameisensäure jeweils der Eisen(III)-Tosylat Lösung zugegeben und die



Polymerisation durchgeführt (Schema 31). Hier konnte bei der Zugabe des Formiat zur Eisen(III)-Tosylat Lösung eine leichte Verfärbung von orange nach leicht gelb festgestellt werden. Dieser Effekt verstärkte sich mit steigenden Äquivalenten an Formiat. Mit Ameisensäure konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Vermutlich ist die Verfärbung auf die verstärkte Koordination von Formiat in Konkurrenz mit Tosylat an das Eisen(III)-Zentrum zurückzuführen.



**Schema 31** Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT in Gegenwart von Natriumformiat oder Ameisensäure.

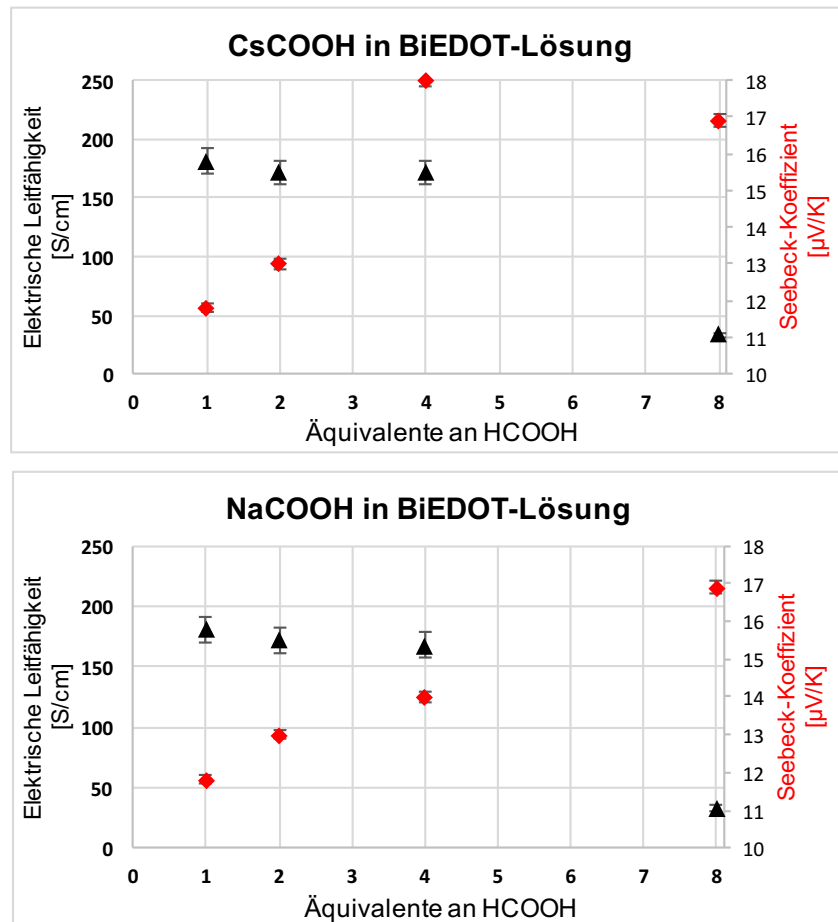
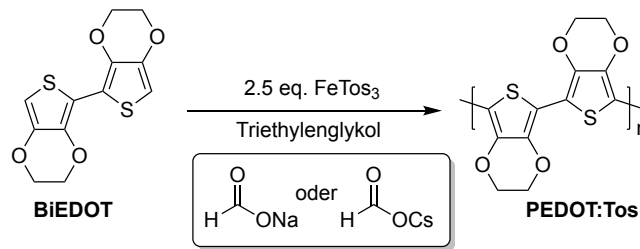
Der Einfluss von Ameisensäure auf die Polymerisationsreaktion ist scheinbar zu vernachlässigen. Hier wurde innerhalb der Fehlertoleranzen keinerlei signifikante Änderung

---

des Seebeck-Koeffizienten oder der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass die pKs-schwache Ameisensäure desaktiviert ist und dadurch die Nucleophilie herabgesetzt ist. Dadurch findet weder eine Koordination am Eisen(III)-Zentrum statt noch wird sie als Dotant in das PEDOT eingebaut.

Der Einfluss des Natriumformiat auf den Seebeck-Koeffizienten ist durch die Steigerung von anfänglich 13,1  $\mu\text{V/K}$  auf 15,3  $\mu\text{V/K}$  sichtbar. Beim Einsatz von 8 Äquivalenten an Natriumformiat wurde ein deutlicher Anstieg des Seebeck-Koeffizienten auf 17,2  $\mu\text{V/K}$  festgestellt. Dieser ist auf den erwarteten reduktiven Effekt der Zerfallsprodukte des Formiat während des Trocknungsprozesses zurückzuführen. Die elektrische Leitfähigkeit ist dabei mit 0,5 S/cm sehr gering. Womöglich führt die zunehmende stärkere Koordination des Formiat an das Eisen(III)-Tosylat zur schlechteren Umsetzung der Polymerisationsreaktion. Die Polymerisation des BiEDOTs wird dadurch gehemmt oder unvollständig durchgeführt. Dies fällt vor allem durch die geringere Menge an erhaltenem PEDOT-Fluid auf. Diese positiven Resultate bezüglich der Formiate wurden in weiteren Experimenten von Formiaten mit unterschiedlichem Gegenion weitergeführt.

Aufgrund des koordinativen und desaktivierenden Einflusses der Formiate auf Eisen(III)-Salze wurden die Formiate nun zur BiEDOT-Lösung gegeben um den minderten Einfluss auf die Polymerisation zu reduzieren. Da die Polymerisation von BiEDOT mit Eisen(III)-Tosylat sehr schnell abläuft, wurde ein geringerer Einfluss der Koordination des Formiat an das Eisen(III)-Tosylats erwartet. Tatsächlich zeigte sich beim Natriumformiat, im Gegensatz zum vorherigen Experiment, bei der sehr hohen Beladung von acht Äquivalenten an Formiat eine bessere Umsetzung der Polymerisation mit vergleichsweise besseren thermoelektrischen Eigenschaften (Schema 32). Sonst sind die thermoelektrischen Kennzahlen aus dieser Reaktion, bei umgekehrter Reihenfolge der Zugabe, ähnlich wie beim vorherigen Experiment zu beobachten.



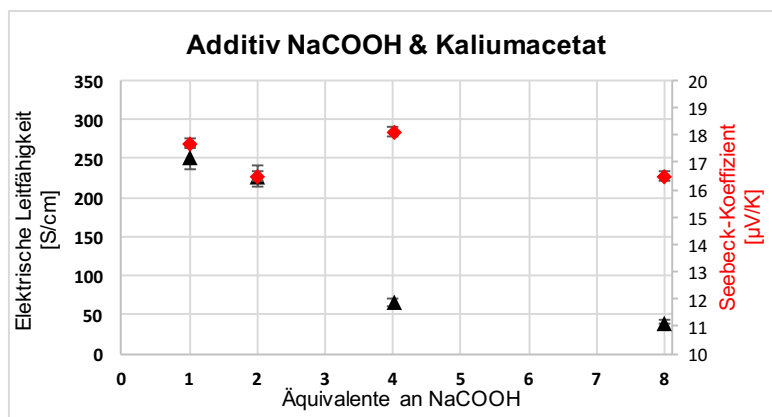
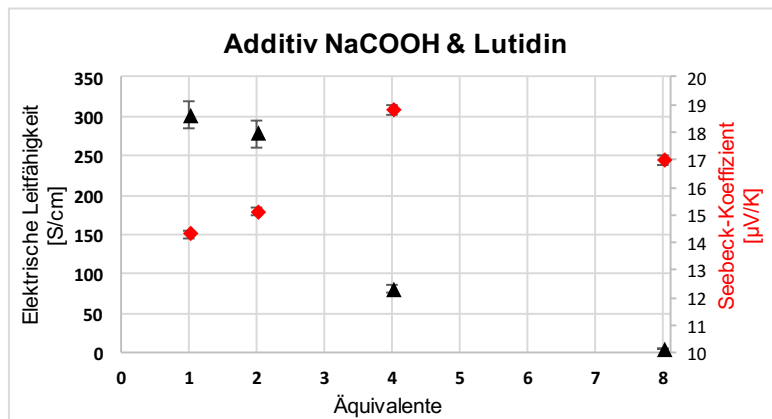
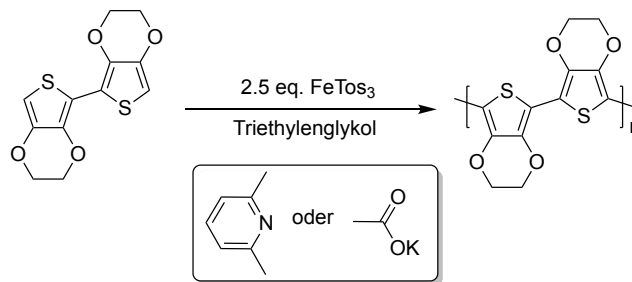
**Schema 32** Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT in Gegenwart von Natriumformiat oder Cäsiumformiat.

Beim Cäsiumformiat zeigte sich wiederum, dass dieses mit vier Äquivalenten bessere thermoelektrische Eigenschaften des PEDOT-Filmes induzierte als beim Natriumformiat. Eine Leitfähigkeit von 172 S/cm und einer signifikanten Steigerung des Seebeck-Koeffizienten von 11 auf 18  $\mu\text{V/K}$  untermauern diesen Sachverhalt. Höhere Äquivalente führen jedoch durch die schwere Löslichkeit des Cäsiumformiats zu heterogenen Reaktionslösungen, die jedoch nach dem Aufreinigungsprozess wieder homogen waren.

Da während der Synthese Ameisensäure entsteht, sollte noch der Effekt unter Maskierung von Ameisensäure untersucht werden. Durch Einsatz einer Base werden die entstehenden stark

protischen Nebenprodukte abgepuffert und ermöglichen den überwiegend, deprotonierten Formiaten besser mit dem entstehenden PEDOT zu interagieren.

Als Basen wurden zunächst Lutidin (2,6-Dimethylpyridin) und Kaliumacetat getestet. Sie wurden jeweils mit 2 Äquivalenten eingesetzt, dies entspricht den Äquivalenten an entstehenden Protonen während der Polymerisationsreaktion. Zusätzlich zur Base wurde jeweils Natriumformiat in verschiedenen Äquivalenten zur BiEDOT-Lösung gegeben und die Polymerisationsreaktion durchgeführt (Schema 33). Dabei wurden die Basenäquivalente immer konstant bei 2 Äquivalenten gehalten. Die Experimente wurden mit Natriumformiat statt Cäsiumformiat durchgeführt, da dieses eine deutlich bessere Löslichkeit bei höheren Äquivalenten aufweist.

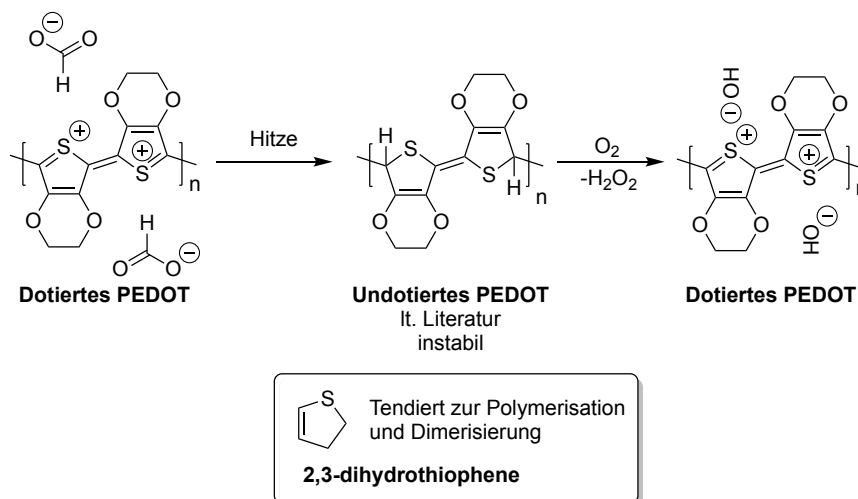


**Schema 33** Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Natriumformiat unter Baseneinfluss (oben), Einfluss der Basen Lutidin und Kaliumacetat auf die thermoelektrischen Eigenschaften (unten).

Überraschenderweise wurde eine starke Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf 250 S/cm für die Base Kaliumacetat und auf 300 S/cm für die Base Lutidin festgestellt. Wie bei den vorhergehenden Experimenten sank die elektrische Leitfähigkeit bei sehr hohen Beladungen an Formiat auf unter 20 S/cm. Der Seebeck-Koeffizient bei der niedrigsten Konzentration an Formiat entwickelte sich positiv auf 18,8  $\mu\text{V/K}$  für das Lutidin bzw. 18,1  $\mu\text{V/K}$  für das Kaliumacetat bei jeweils 4 Äquivalenten.

Wurden die so erstellten Filme nach mehreren Tagen nochmals vermessen, wurde wieder ein niedriger Seebeck-Koeffizient von 11  $\mu\text{V/K}$  und eine erhöhte Leitfähigkeit festgestellt. Dies führte zu Überlegungen, aus welchen Gründen dieses Phänomen auftrat. Scheinbar werden die durch Formiat reduzierten und unter Normalbedingungen gelagerten PEDOT-Filme durch den Luftsauerstoff langsam wieder reoxidiert. Darauf folgend wurde eine Hypothese zum Mechanismus der Reoxidation aufgestellt. Eine intensive Recherche ergab, dass Dihydrothiophene bekannt sind und auch schon selektiv dargestellt wurden. Dort wurde festgestellt, dass partiell hydrierte Thiophene instabil sind und zur Polymerisation bzw. zur Dimerisierung neigen.<sup>[111]</sup>

Bei einer glatt stöchiometrisch ablaufenden Reduktion durch das Hydrid des Formiats könnte eine Dihydrothiophen Verbindung entstehen. An Luftsauerstoff könnte diese unter anderem zu Wasserstoffperoxid und Hydroxid als Gegenion abreagieren. Die Thiophenverbindung ist wieder in ihrem ursprünglichen oxidierten Zustand, der Seebeck-Koeffizient sinkt wieder auf das ursprüngliche Niveau (Schema 34).



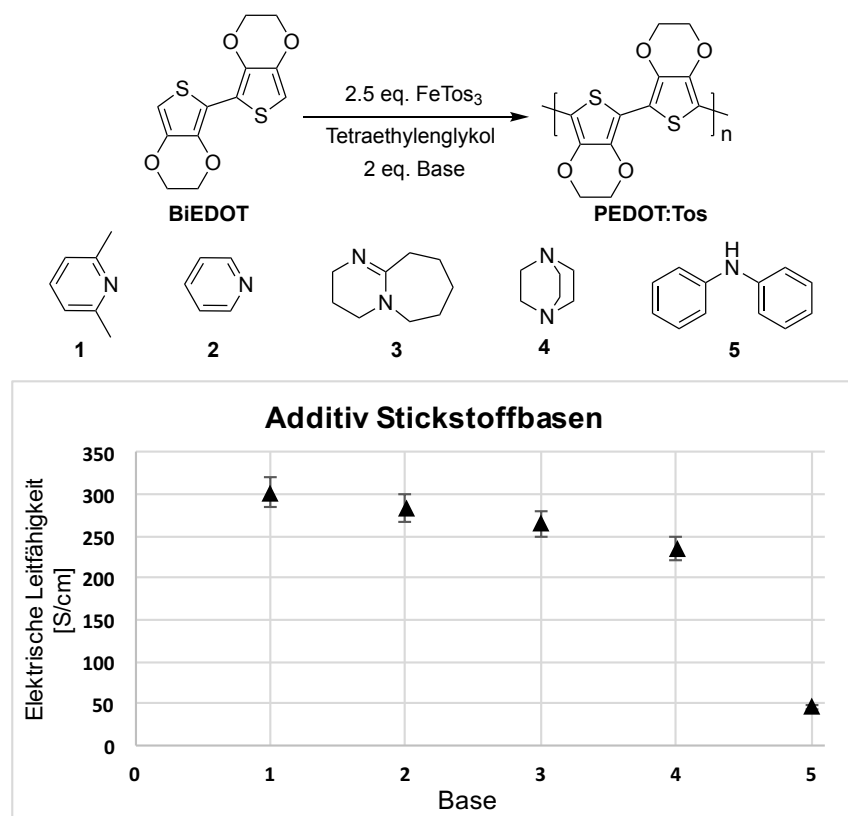
**Schema 34** Möglicher Mechanismus zur Reoxidation der Hydrothiophen Verbindungen.

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde von weiteren Experimenten mit Formiaten abgesehen. Das potente Reduktionsvermögen von Formiaten bleibt weiterhin eine wissenschaftlich

interessante Methode um PEDOT temporär zu reduzieren. Der positive Einfluss stickstoffhaltiger Basen auf die elektrische Performance der PEDOT-Filme von PEDOT-Fluiden aus der Polymerisationsreaktion wird im folgenden Kapitel 3.2.4 weiter untersucht.

### 3.2.4. Einfluss von Basen

Der positive Einfluss von Basen auf PEDOT ist schon seit langem bekannt, zielte aber immer auf die Halbwertszeit der Polymerisationslösung von PEDOT:Tos ab. In Kapitel 3.2.3 zeichnet sich jedoch ein vorteilhafter Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des entstehenden PEDOTs ab. Daraufhin wurden einige gängige, sterisch anspruchsvolle Basen ausgesucht und in der Polymerisationsreaktion von BiEDOT zu PEDOT:Tos eingesetzt. Durch die Sterik der Basen soll die störende und polymerisationshemmende Koordination der Base selbst am Eisen(III)-Zentrum unterbunden werden. Dazu wurden verschiedene Stickstoffbasen ausgewählt, von Pyridinbasierten bis hin zum sekundären Diphenylamin (Schema 35, oben).

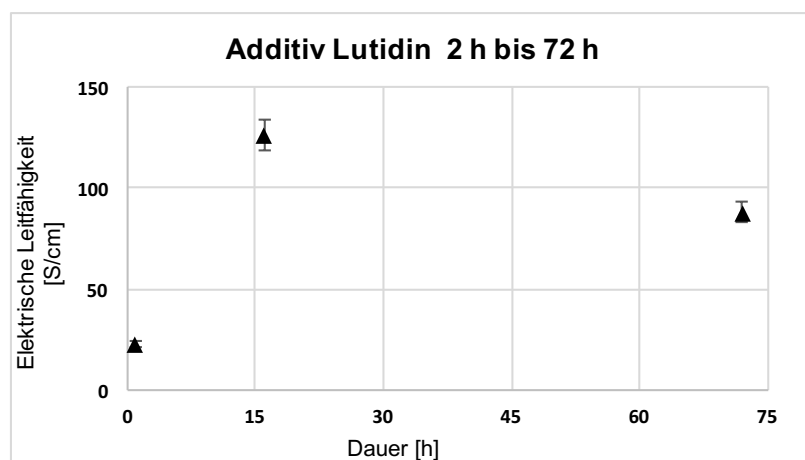
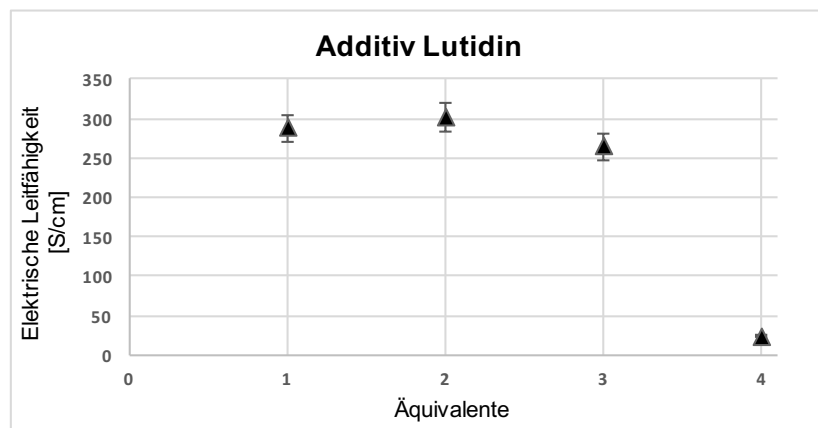
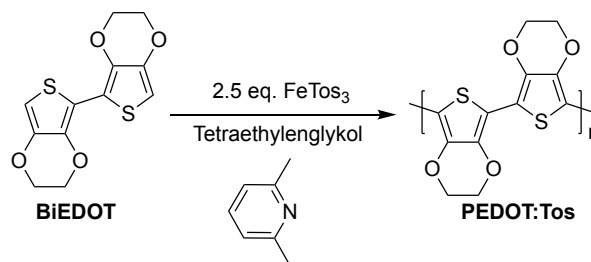


**Schema 35** Stickstoffhaltige Basen in der Polymerisationsreaktion von BiEDOT (oben), elektrische Leitfähigkeit der korrespondierenden PEDOT-Filme (unten).

Die Base Diphenylamin **5** zeigt deutlich, dass sich ein sekundäres Amin negativ auf die Reaktion bzw. die elektrische Leitfähigkeit der PEDOT-Filme auswirkt (Schema 35, oben). Die anderen sterisch anspruchsvollen Basen **3** und **4** führten nicht zu einer Verbesserung der

elektrischen Leitfähigkeit. Pyridin **2**, mit zwei fehlenden Methylgruppen in Position 2 und 6 im Vergleich zu Lutidin **1** wirkt sich etwas schlechter auf die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der PEDOT-Filme aus. Die Base Lutidin **2**, mit einer elektrischen Leitfähigkeit der PEDOT-Filme von 302 S/cm weist somit den höchsten Wert auf.

Um den Einfluss der Base Lutidin besser zu verstehen bzw. ein weiteres Optimum festzustellen, wurde die BiEDOT-Polymerisation mit verschiedenen Äquivalenten an Lutidin durchgeführt. Hierbei wurde neben einem Unterschuss und einem stöchiometrisch passenden Verhältnis zu den bei der Polymerisationsreaktion entstehenden Protonen auch ein starker Überschuss eingesetzt. Zusätzlich wurden bei der langsamer verlaufenden Überschussreaktion verschiedene Reaktionszeiten untersucht.



**Schema 36** Polymerisation von BiEDOT mit der Base Lutidin mit verschiedenen Äquivalenten (oben) und Zeiten bei 4 Äquivalenten (unten) an Base.

---

Auch hier zeigte sich, dass die Verwendung von zwei Äquivalenten an Lutidin, entsprechend den protischen Nebenprodukten der Polymerisationsreaktion, die besten elektrischen Leitfähigkeiten der PEDOT-Filme von 302 S/cm erzielte. Eine Erhöhung der Äquivalente stellte sich sogar hinderlich für die Polymerisationsreaktion heraus. Hier schien die Reaktionsrate deutlich herabgesetzt was sich in einem nicht viskos werdenden Reaktionsgemisch äußerte. Die Gründe hierfür können auch hier vielfältig sein, z.B. verstärkte Koordination an das Eisen(III)-Zentrum, dadurch Verlangsamung der Polymerisationsreaktion oder ein zu basisches Milieu welches den Reaktionsverlauf stört. Die Verlängerung der Polymerisationszeit auf 16 h bei vier Äquivalenten führte zu einer Erhöhung auf 126 S/cm, eine weitere Verlängerung auf 72 h führte dann wieder zu einem Absinken der elektrischen Leitfähigkeit der entsprechenden PEDOT-Filme auf 88 S/cm.

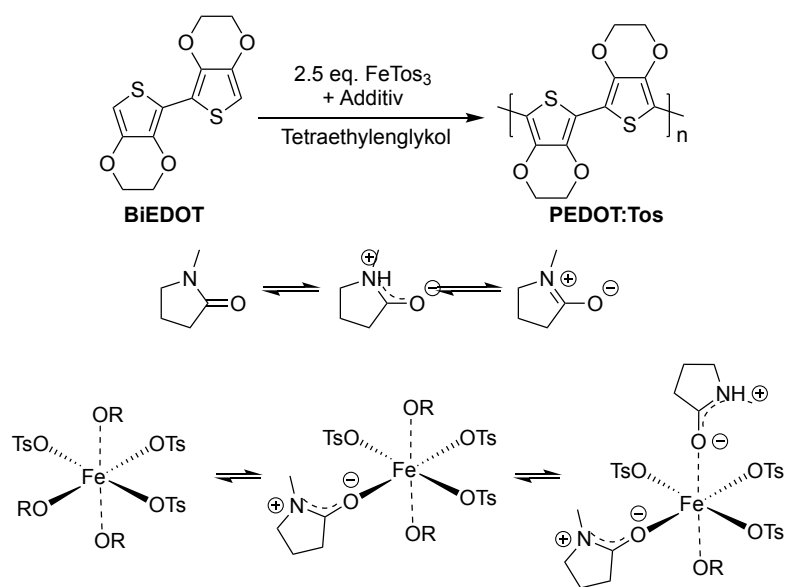
Aufgrund dieser gewonnenen Erkenntnisse wurde Lutidin als ein geeignetes basischen Additiv mit zwei Äquivalenten, bezogen auf das BiEDOT, identifiziert.



### 3.2.5. Einfluss von Amiden und Derivaten

Durch den Einsatz von Lutidin wurde der positive Einfluss von stickstoffhaltigen Verbindungen deutlich. Neben der Neutralisierung der protischen Nebenprodukte der Polymerisationsreaktion ist auch eine Modifikation des Polymerisationszentrums, also des Eisen(III)-Salzes, ein möglicher Reaktionsparameter. Amide koordinieren schwach an Eisen(III)-Zentren, bilden also eine mögliche Klasse zur Modifikation derer.

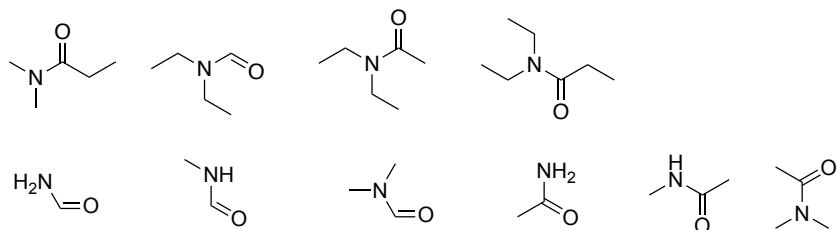
Der Einfluss der Amide ist an sich schwer einzuschätzen. Es könnte durch die Koordination am Eisen(III)-Zentrum zu einer Verlangsamung der Polymerisationsreaktion kommen (Schema 37). Weitaus potenter wäre jedoch die Abänderung der unmittelbaren Polymerisationsumgebung des Eisens. Dies könnte zu einer vorteilhafteren Anordnung der entstehenden PEDOT-Cluster führen. Dies wiederum könnte die Morphologie der PEDOT-Filme bevorteilen und somit zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen was wiederum durch eine erhöhte Kristallinität begründet werden könnte.



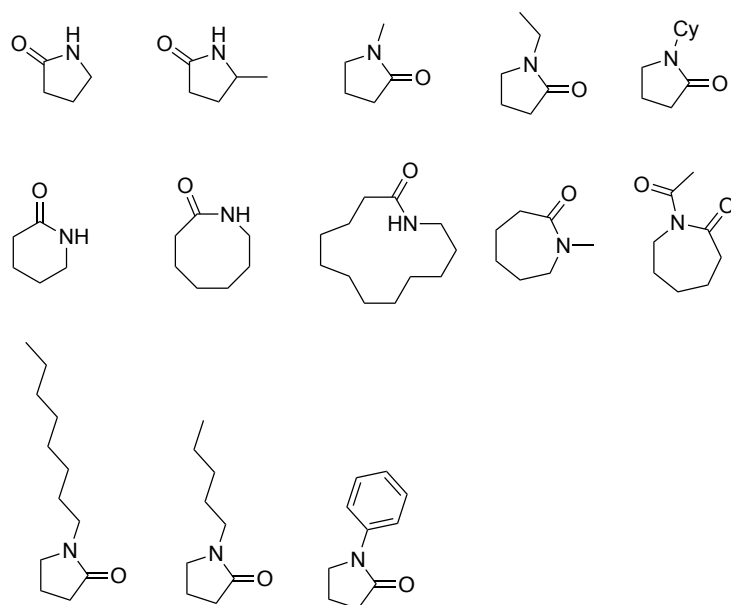
**Schema 37** Mögliche Koordination von NMP an Eisen(III)-Tosylat.

Es gibt eine nahezu unüberschaubare Auswahl an Amiden. Für das intensive Screening wurde eine große Auswahl an bezahlbaren Amiden ausgewählt und unter gleichbleibenden Bedingungen getestet. Die Amide lassen sich einteilen in Formamide, Acetamide, Lactame und Harnstoffderivate. In Abb. 18 sind die in diesem Kapitel untersuchten Derivate dargestellt.

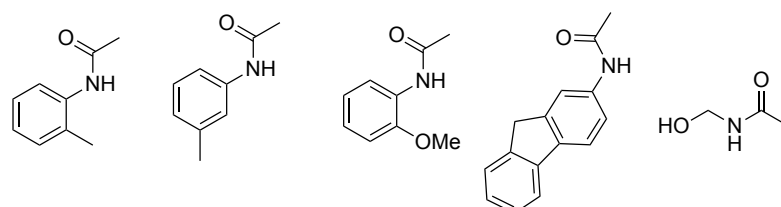
**Formamid- und Acetamidderivate:**



**Lactamderivate:**



**Aromatische Acetamidderivate:**



**Harnstoffderivate:**

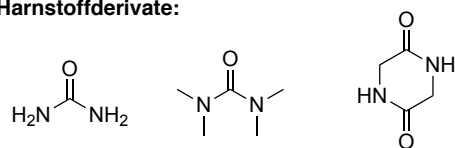


Abb. 18 Untersuchte Formamid-, Acetamid-, Lactam und Harnstoff-Derivate.

Die Derivate wurden, aus den Ergebnisse mit Formiaten von Kapitel 3.2.3, jeweils zur BiEDOT Lösung zugegeben und anschließend die Polymerisationsreaktion durch die Zugabe der BiEDOT-Lösung zur Eisen(III)-Lösung initiiert. Als Lösungsmittel wurde für beide Lösungen das Oligoglykol Tetraethylenglykol verwendet.

Es wurde eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt. Dabei wurde für jedes Additiv mit zwei Äquivalenten und mit einem definierten Volumen von 450  $\mu\text{L}$  auf 5 mL Gesamtvolumen, orientiert an einer Veröffentlichung aus dem Jahre 2016 von Haziioannou *et al.*, gearbeitet.<sup>[112]</sup> Dies resultierte unter anderem in unterschiedlichen Äquivalentangaben. In Abb. 19 ist eine Auswahl der jeweiligen PEDOT-Filme mit den höchsten elektrischen Leitfähigkeiten bezogen auf das entsprechende Additiv der Polymerisationsreaktion dargestellt.

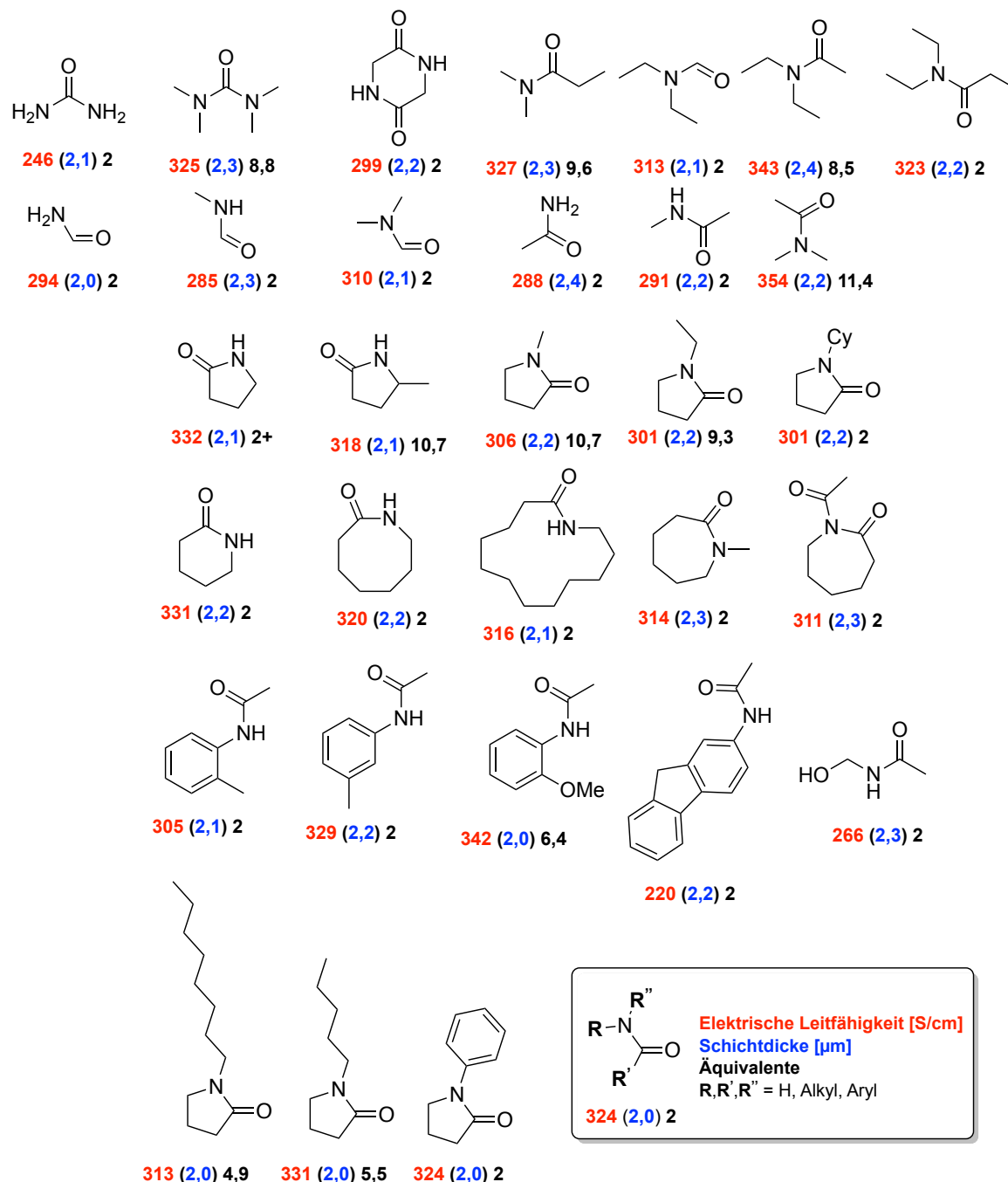


Abb. 19 Übersicht der umgesetzten Amid-Derivate und der Einfluss auf die elektrischen Leitfähigkeiten der Beschichtungen aus den Polymerisationsreaktionen zu PEDOT, Legende zur Beschreibung (unten rechts).

Das intensive Screening brachte einige PEDOT-Fluide hervor, deren PEDOT-Filme mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit aufwarteten. Dies unterstützt die Hypothese, dass Amide die Polymerisation von PEDOT positiv beeinflussen. Aus der großen Auswahl wurden drei als besonders vorteilig identifiziert: Dimethylacetamid, 2-Piperidone und Diethylacetamid (Abb. 20).

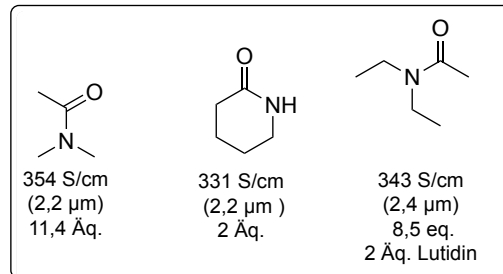
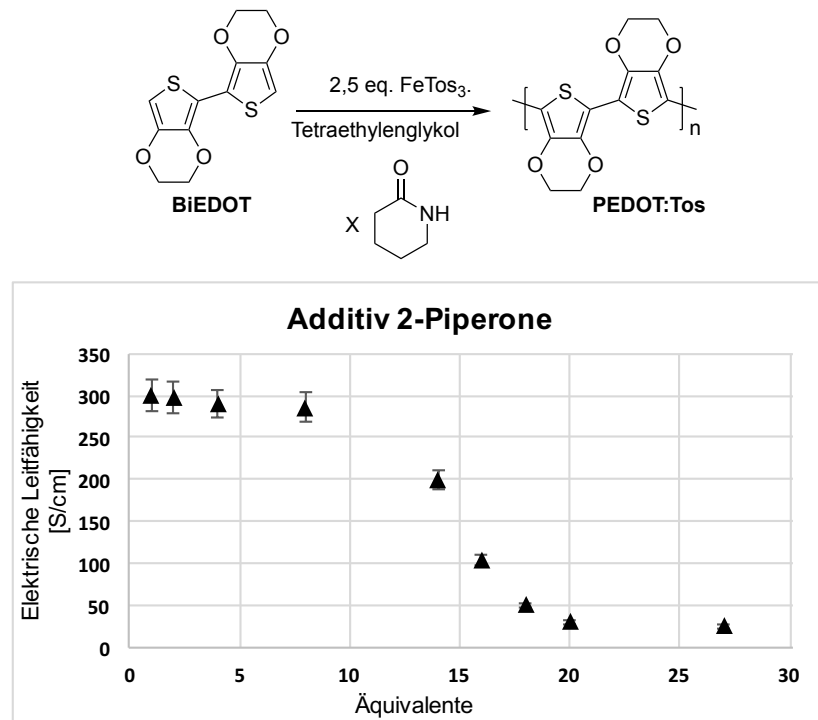


Abb. 20 Identifizierte, leistungsfördernde Amide für die Polymerisationsreaktion.

Es wurden drei Amidderivate identifiziert, die eine Verbesserung der Leitfähigkeit von 300 S/cm auf ca. 350 S/cm begünstigten. Das Dimethylacetamid wurde hierbei als besonders bevorzugtes Derivat identifiziert. Neben der höheren elektrischen Leitfähigkeit die durch das Dimethylacetamid ermöglicht wird, ist auch dessen sehr einfache Verfügbarkeit in größeren Mengen von entscheidendem Vorteil gegenüber dem Diethylacetamid als auch dem 2-Piperidone. Genereller Vorteil dieser Additive, gegenüber einer additivfreien Polymerisationsreaktion von BiEDOT und Eisen(III)-Tosylat, ist die etwas langsamere Reaktionsgeschwindigkeit. Direkt nach dem Vermischen der Reaktionslösungen erfolgt nicht, wie gewohnt, direkt eine sehr starke Viskositätszunahme, sondern diese erfolgt erst nach ca. 30 Minuten. Dadurch ist eine deutlich bessere Vermischung der Reaktionslösung während der laufenden Polymerisationsreaktion gegeben.

Die verlangsamte Reaktionsrate bei erhöhten Anteilen an Amid wurde qualitativ am Beispiel des 2-Piperidone untersucht. Hierzu wurde das 2-Piperidone ab einem Verhältnis von 1 bis 27 eingesetzt und jeweils die PEDOT:Tos-Synthese durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimentierreihe sind in Schema 38 dargestellt.



**Schema 38** Durchgeführte Reaktion (oben), Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Gehalt an 2-Piperidone (unten).

Wie zu erwarten ist durch Zugabe eines großen Überschusses eine Veränderung zu beobachten. Ab einer Erhöhung bei einem Verhältnis von 13:1 von 2-Piperidone zu BiEDOT wird die Polymerisationsreaktion sehr stark verlangsamt. Bei gleicher Polymerisationsdauer von einer Stunde werden nach dem Aufreinigungsprozess immer noch PEDOT-Fluide erhalten, deren Beschichtungen aber sehr niedrige elektrische Leitfähigkeiten von unter 50 S/cm aufweisen.

Insgesamt lässt sich resümieren, dass eine weitere Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT nur mit weiterem intensiven Screeningaufwand durchführbar ist. Die Performance der dargestellten PEDOT-Fluide und -Filme weist mit den bisher angewandten Methoden ein Maximum bei 350 S/cm auf, welches derzeit als Limit für diese Polymerisationsreaktion gesehen werden kann. Für die diesem Kapitel anknüpfende Aufskalierung wurde mit den Erkenntnissen aus diesem und den letzten Kapiteln gearbeitet.

### 3.2.6. GIWAX, POLMIC und AFM Untersuchungen an PEDOT:Tos

Da der Hauptfokus der in dieser Dissertation durchgeführten Synthesen und erzeugten PEDOT-Fluide in der thermoelektrischen Leistungsfähigkeit der getrockneten Beschichtungen dieser Fluide bestand, sollte auch noch der Einfluss des veränderten Lösungsmittelsystems und des Additivs auf die Filmmorphologie hin untersucht werden.

Die in den jeweiligen Lösungsmittelsystemen Triethylenglykol und Tetraethylenglykol dargestellten PEDOT-Fluide, wurden mittels GIWAX, AFM und POLMIC Aufnahmen als getrocknete Beschichtung untersucht. Die unter dem Lösungsmittelsystem Tetraethylenglykol durchgeführte Synthese wurde mittels Lutidin additiviert und besitzt eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von ca. 302 S/cm. Die aus Triethylenglykol synthetisierten Filme besitzen eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von ca. 229 S/cm. Die Aufnahmen der jeweiligen Beschichtungen wurden am MPIP unter Anleitung von W. Pisula *et al.* durchgeführt.

Zuerst soll die in Triethylenglykol durchgeführte PEDOT Synthese betrachtet werden. Die mittels GIWAX untersuchten Beschichtungen wiesen hauptsächlich eine *edge-on* Anordnung der polymeren BiEDOT Strukturen auf, bei denen die Polymerketten orthogonal zur Substratoberfläche angeordnet sind (Abb. 21). Dies ist für PEDOT:Tos eine vielfach beobachtete Anordnung.<sup>[112]</sup> Die Distanz der einzelnen Polymerlagen beträgt 1,40 nm und die  $\pi$ - $\pi$ -stacking Distanz beträgt 0,35 nm. Die Analyse der Reflexion 100 (Indexierung nach Miller) zeigt eine Ordnung bzw. Kristallinität von  $0.149 \text{ \AA}^{-1}$ .

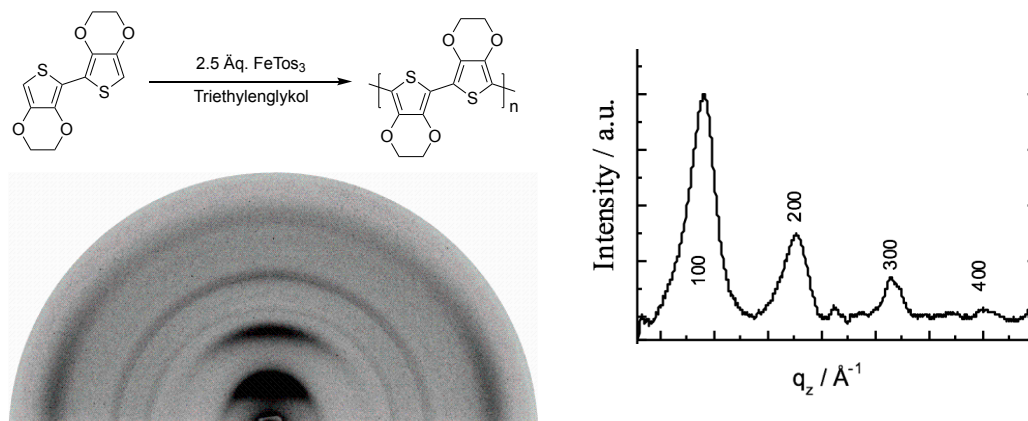


Abb. 21 Synthese des untersuchten PEDOTs (links), GIWAX Aufnahmen der PEDOT:Tos Filme (unten).

Die Beschichtungen aus der in Tetraethylenglykol durchgeführten und mit Lutidin additivierten PEDOT-Synthese aus BiEDOT wurde mit den gleichen Methoden untersucht (Abb. 22). Die Ergebnisse gleichen denen der vorherigen Synthese in Triethylenglykol, jedoch wurde ein

geringerer FWEHM-Wert von  $0.109 \text{ \AA}^{-1}$  erhalten, dieser lässt eine höhere Kristallinität des PEDOTs suggerieren. Dies liegt wahrscheinlich am veränderten, viskoserem Lösungsmittelsystem, da sonstige Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. Die höhere Viskosität könnte, wie die GIWAX-Aufnahmen zeigen, die Bildung von kristallinen PEDOT-Domänen begünstigen.

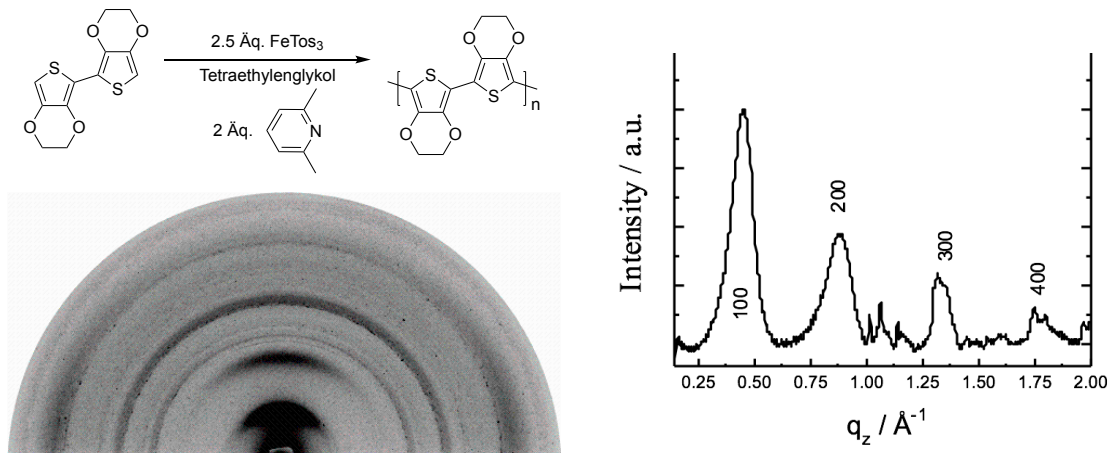
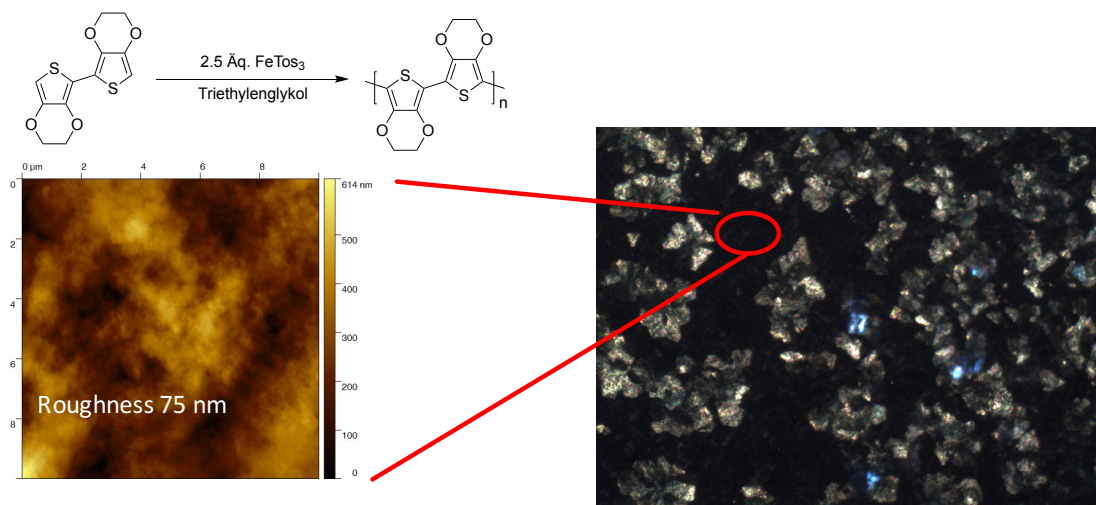


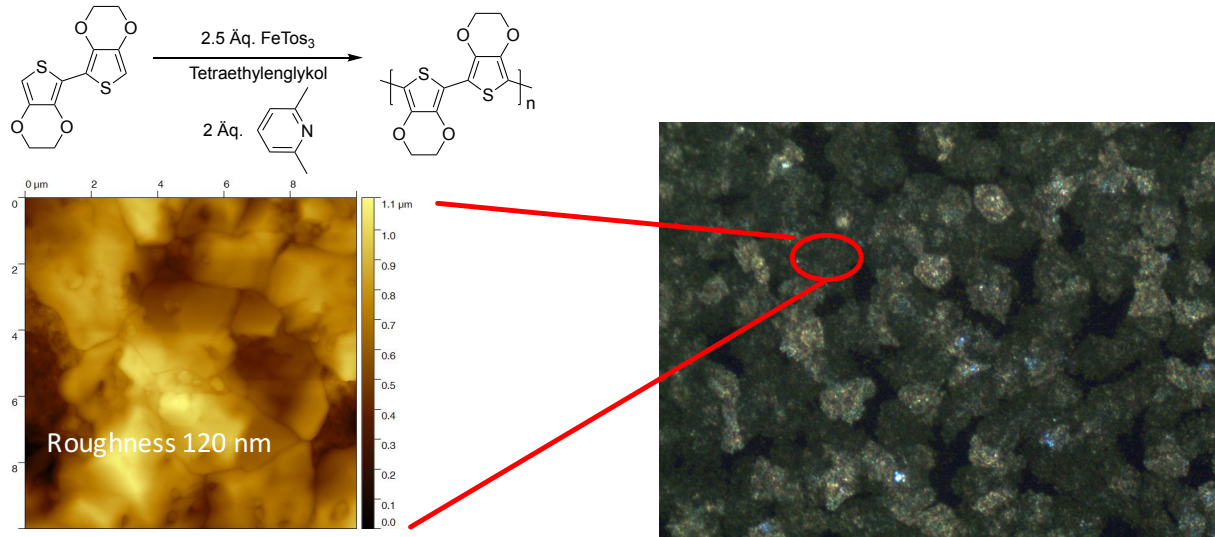
Abb. 22 Synthese des untersuchten PEDOTs (links), GIWAX Aufnahmen der PEDOT:Tos Filme (unten).

Wie aus den elektrischen Leitfähigkeiten der PEDOT-Beschichtungen zu erwarten hat die Beschichtung mit den höheren Kennzahlen eine höhere Kristallinität. Um die GIWAX-Messungen zur Kristallinität zu untermauern wurden die Filme anschließend mittels AFM und POLMIC untersucht. Die Beschichtungen aus dem in reinem Triethylglykol synthetisierten PEDOTs weisen in den AFM-Aufnahmen keine sichtbaren kristallinen Bereiche auf. Die Bereiche sehen hierbei eher amorph bis porös aus (Schema 39). Die POLMIC-Aufnahme zeigt sehr viel flache Areale sowie ein paar scheinbar teilkristalline Domänen.



Schema 39 AFM Aufnahme (links) und POLMIC-Aufnahme (rechts) von in Triethylglykol synthetisierten PEDOT:Tos (oben)

Die POLMIC Aufnahmen der in Tetraethylenglykol synthetisierten PEDOT-Fluide zeigen kaum flache, bzw. ebene Areale auf. Scheinbar wird die Beschichtung von großen polykristallinen Arealen dominiert. Die AFM-Aufnahmen der in Tetraethylenglykol synthetisierten PEDOT-Fluide weisen, wie in den POLMIC-Aufnahmen antizipiert, einen sehr hohen Grad an Kristallinität auf. Es sind deutliche Domänen von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  bis zu  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  zu erkennen. Die Dicke der Domänen kann anhand der AFM-Aufnahmen auf ca.  $1 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden.



**Schema 40** AFM Aufnahme (links) und POLMIC-Aufnahme (rechts) von in Tetraethylenglykol synthetisiertem PEDOT:Tos (oben)

Die hier behandelten Methoden eignen sich sehr gut um PEDOT-Filme zu charakterisieren und bezüglich Ihrer Performance her einzuschätzen, hier PEDOT-Filme mit 302 S/cm und 229 S/cm. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die GIWAX, AFM und POLMIC-Aufnahmen die logische Korrelation zwischen höherer Leitfähigkeit und höherer Kristallinität der Beschichtungen bestätigen. Die Methode ist jedoch extrem zeitaufwändig und steht bezüglich der benötigten schnellen Iterationen zur Einstufung der Performance in keinem Verhältnis zur Planung der durchzuführenden Synthesen.



---

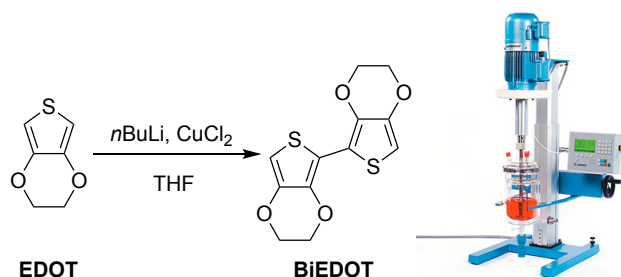
### 3.3. Skalierung der Synthesen von BiEDOT und PEDOT:Tos

Das Ziel der Synthese der Drucktinten aus PEDOT:Tos ist deren Anwendung in einem gedruckten, organischen thermoelektrischen Generator. Um an einer industriellen Druckmaschine Testdrucke zu tätigen, wird eine Mindestmenge an Druckfluid benötigt. Die mit Drucktinte zu versorgende Rolle-zu-Rolle Druckmaschine, Gallus RCS 330 der InnovationLab GmbH in Heidelberg, benötigt für großflächige Druckversuche ein Tintenvolumen von ca. einem Liter. Aus diesem Grund muss die Synthese der thermoelektrisch aktiven Drucktinte ebenfalls in diesem Maßstab ermöglicht werden.

Die Experimente zur Aufskalierung wurden im Verlauf dieser Dissertationsschrift immer wieder in verschiedenen Entwicklungsstadien durchgeführt. Aus diesem Grund werden unter anderem unterschiedliche Syntheseprotokolle verwendet. Dieser Sachverhalt ändert jedoch nichts an der Herausforderung, ein viskos werdendes Gemisch im größerem Chemielabormaßstab zu handhaben und dieses aufzureinigen.

#### 3.3.1. Skalierung der Synthese von BiEDOT

BiEDOT wurde nach einer abgewandelten Form des veröffentlichten Verfahren von Sotzing *et al.* synthetisiert. Die Aufreinigungsprozedur wurde etwas angepasst, um die Ausbeute zu erhöhen. Statt einer Filtration über einen Büchnertrichter wurde das Reaktionsgemisch direkt über einen Celite Plug filtriert. Da die verwendeten Volumina von ein bis zwei Litern im Labormaßstab schwer durchzuführen sind, wurde ein Reaktionsreaktor zur Hilfe gezogen. Der Reaktor kann Volumina von bis zu zwei Litern aufnehmen und mittels Kryostat laut Hersteller auf bis zu - 40 °C gekühlt werden.



**Schema 41** Ullmann-Kupplung von EDOT zum EDOT-Dimer, dem BiEDOT (links), Synthesereaktor (rechts).

Um den Einfluss einer niedrigeren Reaktionstemperatur auf die Kupplungsreaktion zu testen, wurde die Reaktion im Labormaßstab in einem Schlenkkolben bei verschiedenen

---

Temperaturen durchgeführt. Hierbei zeigte sich deutlich, dass eine Temperaturerhöhung von -78 °C auf -40 °C ohne einen messbaren Verlust an Ausbeute durchführbar ist. Eine Erhöhung der Temperatur auf 0 °C zeigte deutlich die Limitation der Temperaturerniedrigung, hier nahm die Gesamtausbeute um 21% auf 46% ab (Table 1).

**Table 1 Ausbeute bei unterschiedlichen THF Temperaturen bei n-Buthyllithium Zugabe.**

Temperatur	Ausbeute
-78 °C	67 %
- 40 °C	67 %
0 °C	46 %

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das Syntheseprotokoll auf den Ansatz im Reaktor übertragen. Der auf -40 °C spezifizierte Reaktor schaffte bei der Durchführung mit einem Liter an THF auch nach mehreren Stunden Betriebszeit keine niedrigere Temperatur als -22 °C. Die Reaktion wurde dennoch mit 35 Gramm EDOT durchgeführt und das Reaktionsgemisch erfolgreich aufgereinigt. Eine Gesamtausbeute von 61 % deutet an, dass ab einer Erhöhung der Temperatur über -40 °C auch eine Erniedrigung der Ausbeute zu erwarten ist.

Die Erhöhung des Volumens auf zwei Litern unter Verwendung von 70 Gramm EDOT als Edukt führte nach der Aufreinigung zu einer Gesamtausbeute von 47 %. Ob die Ausbeuteverluste bei der Reaktion an sich oder bei der Aufreinigung stattfanden ließ sich nicht abschließend klären. Fakt ist hier, dass eine Erhöhung des Reaktionsvolumens im vorliegenden Reaktoraufbau zu niedrigeren Ausbeuten führt.

Die BiEDOT Batches aus beiden Reaktionen wiesen eine ausreichende Reinheit und Menge auf, um sie für die nachfolgenden Polymerisationsreaktionen zu verwenden.

**Table 2 Eingesetzte Menge an EDOT im Reaktor sowie Ausbeuten an BiEDOT.**

Menge an EDOT	Yield (BiEDOT)
35 Gramm	61% (22 g)
70 Gramm	47% (34 g)

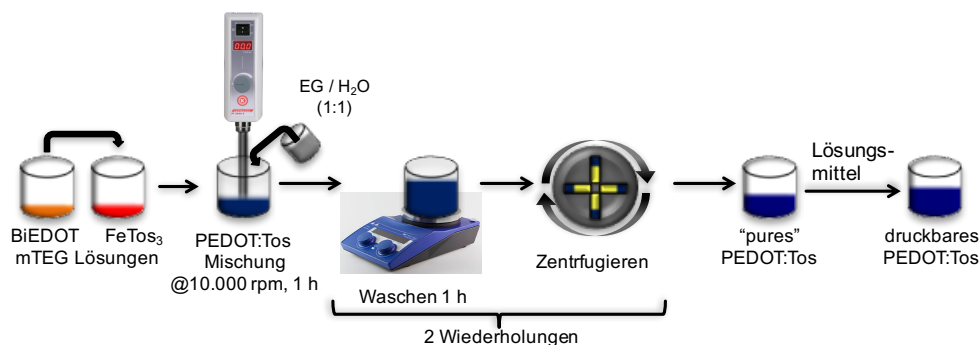
Sowohl die Aufskalierung von BiEDOT im Labormaßstab im Schlenk Kolben als auch im semiprofessionellen Maßstab in einem Synthesereaktor ließen sich gut durchführen. Einzig die Ausbeuteverluste bei größerem Reaktionsvolumina können als negativ angesehen werden. Da die Synthese von größeren Mengen an BiEDOT sehr zeitaufwändig ist, wurde die

Synthesevorschrift zur Darstellung des BiEDOTs anschließend mit den *learnings* an einen professionellen Lohnsynthetiker übergeben. Hierbei wurde ein Kilogramm BiEDOT durch den Lohnsynthetiker dargestellt und batchweise erhalten.

### 3.3.2. Skalierung der Polymerisation von PEDOT:Tos

Die Erkenntnisse der Vorarbeiten zeigten, dass die Polymerisation zu einem viskosen Fluid problematisch sein kann. Das anfangs sehr flüssige Reaktionsgemisch wird sehr viskos und kann mit einem Magnetrührer und einem Magnetrührstab kaum bewegt werden. Dies führt zu einer schlechten Vermischung und damit zu einem inhomogenen und unvollständigen Reaktionsgemisch.

Die Polymerisation von BiEDOT in Triethylenglykolmonomethylether verläuft sehr schnell und bildet innerhalb kürzester Zeit ein sehr viskoses Reaktionsgemisch. Durch Abkühlen der Reaktionslösung vor dem Vermischen kann die Polymerisationsrate herabgesetzt werden und das Reaktionsgemisch bleibt länger rührfähig. Als Rührer wurde für die ersten Experimente ein Ultraturrax Rührer gewählt. Nach erfolgter Polymerisationsreaktion wurde ein Ethylenglykol Wasser Gemisch zugegeben und eine Stunde gerührt. Durch Zentrifugieren wurde nach zweimaligem Wiederholen des Waschprozesses das pure PEDOT erhalten.

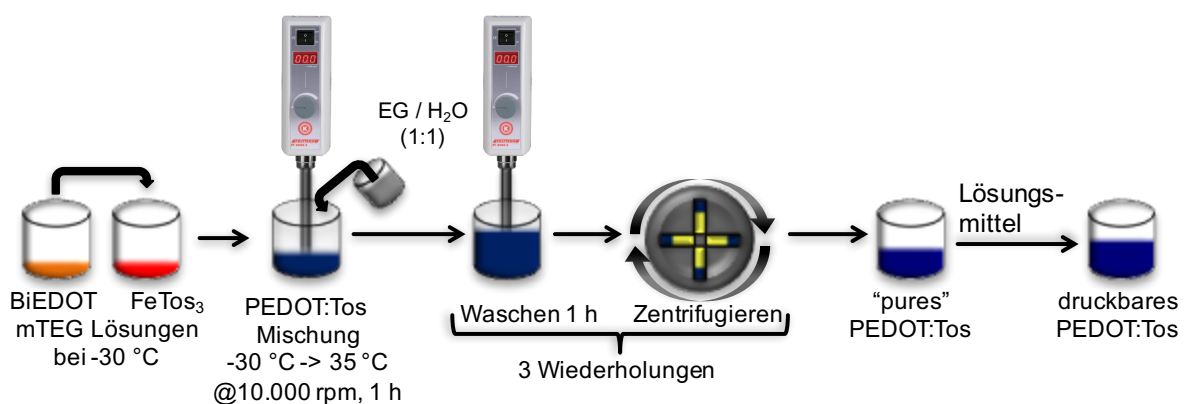


**Schema 42** Aufskalierung der PEDOT-Drucktinten Synthese mittels Ultra Turrax als Mischorgan, Ausbeute 300 Gramm PEDOT-Fluid.

Der Ultra Turrax muss sehr genau im Kolben positioniert werden, um für eine ausreichende Durchmischung des Fluides zu sorgen. Eine ungenaue Platzierung führt zum Stillstand des Mischprozesses, da der Rührer durch die sehr hohe Viskosität des entstehenden Fluides „hohl“ dreht. Eine zu hohe Rührgeschwindigkeit von 10.000 U/min führte zu einer starken Erhitzung des Gemisches auf bis zu 75 °C. Dies wurde im kleinen Maßstab noch nicht untersucht und stellt eine große Fehlerquelle für die Vergleichbarkeit zum kleinen Ansatz dar. Dem puren PEDOT-Fluid wurde nach der durchgeführten Aufreinigung noch 25 Gewichts% eines Ethylenglykol-Wasser Gemisches zugesetzt um dessen Viskosität zu erniedrigen. Die

elektrische Leitfähigkeit war mit nur 90 S/cm unter den Erwartungen und spiegelt die Problematiken während der Durchführung des Polymerisationsprozesses wider.

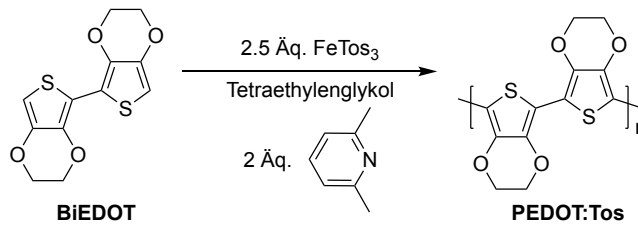
Da die Homogenität des Fluides durch die hohen Scherkräfte des Ultra Turrax positiv beeinflusst wurde, wurde die Ultra Turrax Methode nochmals untersucht. Das Herunterkühlen der Eduktlösungen auf  $-30\text{ °C}$  sollte lange genug für eine ausreichende nicht schädigende Temperatur sorgen (Schema 43). Während der Durchführung der Reaktion wies der Ultra Turrax Rührer auch bei niedrigeren Umdrehungszahlen von 5.000 U/min einen viel zu hohen Energieeintrag auf. Das Gemisch erhitze sich abermals sehr schnell, trotz der niedrigen Anfangstemperatur. Aus 16,0 g BiEDOT wurde nach durchgeführter Polymerisation und der entsprechenden Aufreinigung 565 g PEDOT-Fluid erhalten.



**Schema 43** Aufskalierung der PEDOT-Drucktinten Synthese mittels Ultra Turrax als Mischorgan, Ausbeute 565 Gramm PEDOT-Fluid.

Aufgrund der Hitze Problematik wurde eine Durchführung mit dem Ultra Turrax aufgegeben. Die einfachste Methode den Energieeintrag zu minimieren ist die Verwendung einer anderen Rührgeometrie. Als geeignete Methode die in der Lage ist viskose Gemische im Labormaßstab umzuwälzen wurde der Zahnscheibenrührer identifiziert. Zahnscheibenrührer bilden nach Literatur bei guter Durchmischung den sogenannten *Doughnut* Effekt. Dabei bilden sich um den Rührer Strömungen mit dem viskosen Fluid, die an einen Donut erinnern.

Die Aufskalierung mit einem Zahnscheibenrührer wurde an Normalluft in einem 3-Liter Becherglas durchgeführt. Die glykolische Eisen(III)-Tosylat Lösung wurde mittels Zahnscheibenrührer gerührt und währenddessen innerhalb weniger Sekunden die glykolische BiEDOT-Lösung zugegeben. Wie zu erwarten bildet sich ein blau viskoses Reaktionsgemisch, das PEDOT:Tos. In Schema 44 ist die auftretende *doughnut* Bildung der PEDOT-Reaktionslösung zu sehen, diese ist typisch für eine gute Umwälzung, die bei der Benutzung eines Zahnscheibenrührers auftritt.



Versuchsaufbau zur Aufskalierung



*doughnut*-Effekt während des dispergierens



Isoliertes und aufgereinigtes PEDOT-Fluid

**Schema 44** Durchgeführte Polymerisationsreaktion (oben), vor der Aufskalierung (links), *doughnut* Effekt am Polymerisationsgemisch durch den Zahnscheibenrührer (mitte), Aufgereinigtes PEDOT-Fluid (rechts).

Die neue Prozessführung mittels Zahnscheibenrührer bei 1500 U/min führte zu einer ausgezeichneten Durchmischung des Reaktionsgemisches. Die Aufreinigung des Reaktionsgemisches erfolgte im ersten Schritt ebenfalls über den Zahnscheibenrührer. Dadurch wurde eine ausreichende Dispersion des viskosen Reaktionsgemisches gewährleistet. Anschließend wurden standardmäßig nach Syntheseprotokoll das Gemisch zentrifugiert und die Aufreinigungsschritte zweimal wiederholt.

Da diese Prozessführung für die Polymerisation von BiEDOT sehr gut funktionierte, wurde an diesem Protokoll festgehalten. Die Polymerisation wurde anschließend noch einige Male genauso wiederholt um genug PEDOT-Fluid für die anstehenden Rolle-zu-Rolle Druckprozesse zur Verfügung zu haben (Table 3).

---

**Table 3 Durchgeführte Aufskalierung der Polymerisationsreaktion von BiEDOT zu PEDOT:Tos**

Name	BiEDOT (g)	Spezifische elektrische Leitfähigkeit (S/cm)	Ausbeute (kg)
SARM004	22	250	1,079
SAS397	22	260	1,113
SAS394	22	249	1,028
SAS410	22	256	1,050

Wie ersichtlich ist die Aufskalierung sehr reproduzierbar. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der vier Batches unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Auch die Ausbeute deutet auf eine reproduzierbare Prozessführung hin. Die Differenzen könnten vor allem durch leicht unterschiedliche Beladungen der Zentrifugiergefäße als auch an generellen Verlusten durch zurückbleibendes PEDOT-Fluid hervorgerufen worden sein. Die PEDOT-Fluide weisen, wie an der stöchiometrisch ablaufenden Polymerisation des BiEDOT zu erwarten, einen Feststoffgehalt von ca. 2,0 – 2,2 % auf.



---

### 3.4. Formulierung von PEDOT:Tos und rotativer Siebdruck

Bei den dargestellten PEDOT:Tos-Fluiden der obigen Kapitel handelt es sich zwar um scherverdünnende pastöse Flüssigkeiten, sie können jedoch nicht direkt als Siebdrucktinte verwendet werden können. Um eine pastöse Flüssigkeit für den Siebdruck zugänglich zu machen und diese als Siebdrucktinte zu bezeichnen muss diese entsprechend additiviert und mittels eines Testdrucks entsprechend verifiziert werden.

In Abb. 23 ist die Rolle-zu-Rolle Druckmaschine zu sehen, an der die formulierten PEDOT:Tos-Fluide als Siebdrucktinte verifiziert werden sollen. Sie befindet sich am Standort der Innovationlab GmbH in Heidelberg. Durch Kooperationsarbeit mit dem KIT steht diese Maschine den Wissenschaftlern am KIT zur Verfügung.



Abb. 23 Rolle-zu-Rolle Druckmaschine der InnovationLab GmbH.<sup>[113]</sup>

---

### 3.4.1. Formulierungsadditiv Polyethylenoxid

Als ein polymeres Additiv zur Optimierung des PEDOT-Fluids wurde rasch das Polyethylenoxid identifiziert. Polyethylenoxide sind in verschiedenen Viskositätsmitteln  $M_v$  von 100.000 bis 8.000.000 verfügbar. Als das zu untersuchende PEO wurde das PEO mit einem Viskositätsmittel von  $M_v$  5.000.000 und 8.000.000 ausgewählt. Beide haben den Vorteil, dass sie durch das sehr hohe Viskositätsmittel auch bei extrem geringen Konzentrationen zu einer sichtbaren Viskositätsänderung führen.

Eine Lösung aus PEO mit  $M_v$  8.000.000 mit einer hier üblich gehandhabten Konzentration von 10 mg/mL ist heiß relativ gut nutzbar. Durch wenige Tropfen dieser PEO-Lösung kann die Haptik des PEDOT:Tos-Fluides sehr einfach geändert werden. Der Vorteil des sehr hohen  $M_v$  von PEO ist, dass es in sehr geringen Konzentrationen zum PEDOT:Tos additiviert werden kann. Dadurch wird der negative Effekt eines polymeren Isolators als Additiv verringert. Additivierte isolierende Materialien mindern die Performance von funktionalen insbesondere von elektrisch leitfähigen Materialien.

Die entsprechenden PEDOT:Tos-Formulierungen wurden jeweils im 120 Gramm Maßstab durchgeführt. Dies ist für erste sehr kurze Druckversuche an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine eine ausreichende Menge. Die Formulierungen wurde hergestellt, indem die heiße PEO-Lösung mit einer Konzentration von  $c = 10$  mg/mL zum entsprechenden PEDOT:Tos-Fluid zupipettiert wurde. Die übrigbleibende Menge an Ethylenglykol wurde jeweils durch Zugabe ausgeglichen. Anschließend wurde kräftig mit einem Spatel verrührt.

**Table 4 Angesetzten Formulierungen zu siebdruckfähigem PEDOT:Tos**

Formulierung	Interne Nummer	PEO ( $M_v$ )	PEO (mL)	EG (mL)
1	SAS-476_4	5.000.000	1	9
2	SAS-476_5	5.000.000	2	8
3	SAS-412_9	8.000.000	1,75	8,25
4	SAS-476_1	8.000.000	7	3
5	SAS-476_2	8.000.000	9	1
6	SAS-476_3	8.000.000	10	0



---

### 3.4.2. PEDOT:Tos Formulierungen im rotativen Siebdruck

Die in Kap 3.4.1 angefertigten Formulierungen wurden nach ihrer Formulierung an der in Kap 3.4 vorgestellten industriellen Rolle-zu-Rolle Druckmaschine auf deren Tauglichkeit hin überprüft. Als Druckgeschwindigkeit wurde 2 m/min gewählt. Diese für den Rolle-zu-Rolle Prozess langsame Bandgeschwindigkeit ist nötig um die entsprechende Trocknung der verdruckten PEDOT:Tos-Fluide durch den IR- & Heißlufttrockner zu gewährleisten. Das Lösungsmittel ist mit Ethylenglykol:Wasser (Verhältnis 1:1) hauptsächlich als ein Hochsieder mit einer Siedetemperatur von 197 °C zu betrachten.

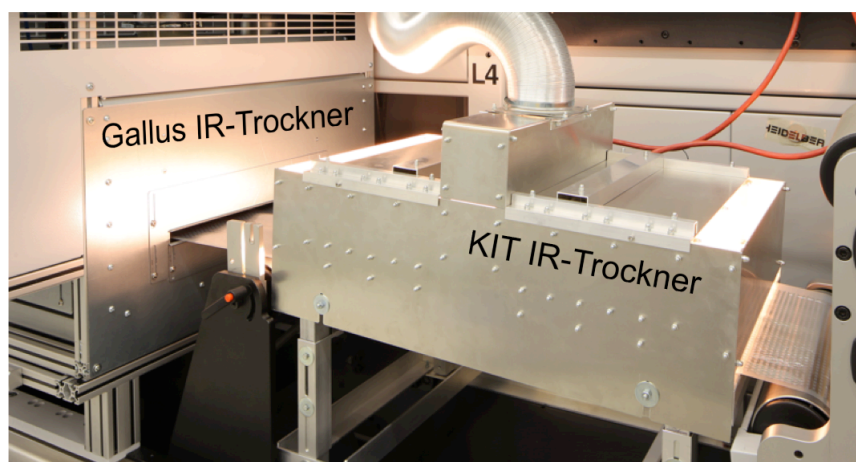


Abb. 24 IT & Heißlufttrockner der Druckmaschine (links), KIT IR-Trocknungseinheit (rechts).

Beim Verdrucken von PEDOT:Tos ohne Additive treten diverse Fehlerbilder auf. Hauptsächlich Fehlerbilder beim Druck sind ungleiche Verteilung am Gummirakel, was eine ungleiche Bedruckung der Folie zur Folge hat, sowie das Verschmieren der Drucktinte auf der Folie (Abb. 25). Solche auffälligen Fehlerbilder liefern keine gewünschten strukturierten Beschichtungen die einen brauchbaren oTEG zur Folge haben.

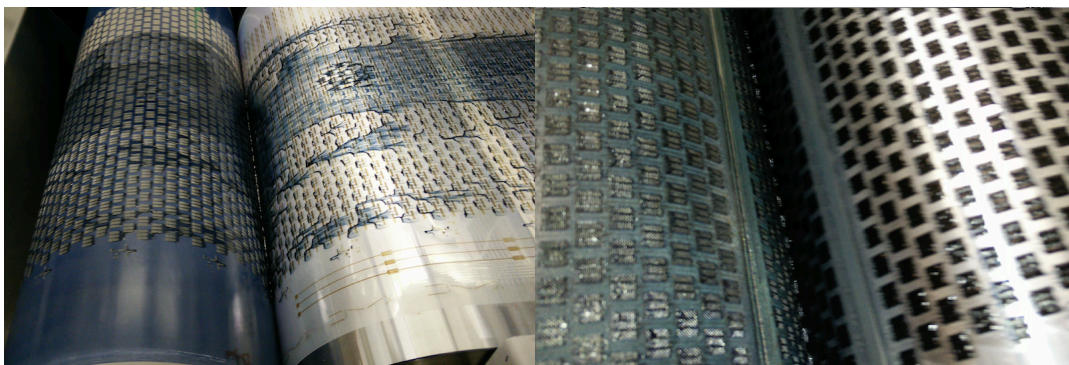


Abb. 25 Schlechte Druckbilder, Starkes Verschmieren des PEDOT:Tos beim rotativen Siebdruck (links), schwächeres Verschmieren (rechts).

Aus diesem Grund mussten die entsprechende Formulierungen des PEDOT:Tos erstellt und mittels Testdrucken verifiziert werden. Die Qualitätsmerkmale nach und während dem Druck und der Trocknung ist neben der gleichmäßigen Verteilung im rotativen Sieb auch das entsprechende optische Druckbild.

Die Formulierungen 1 bis 6 aus Kap 3.4.1 in Table 4 wurden im 120 Gramm Maßstab an der Druckmaschine getestet um das entsprechend aufwändig herzustellende Material einzusparen. Die erhaltenen Druckbilder mit dem Additiv PEO mit  $M_v$  5.000.000 sind in Table 5 aufgelistet.

**Table 5 Siebdruckbilder von PEDOT:Tos mit dem Additiv PEO ( $M_v$  5.000.000), verdruckt an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine (Skala in cm).**

Formulierung	Ausgewähltes Druckbild
1	
2	

Alle getesteten Formulierungen verteilten sich bereitwillig am Gummirakel des rotativen Siebdrucks. Dies ist auf den positiven Einfluss des Additivs PEO zurückzuführen. Die Druckbilder sind jedoch sehr unterschiedlich, was sich auf die unterschiedlichen Zugabemengen an PEO zurückzuführen lässt. Formulierung 2 zeigt deutliches Schmierer der gedruckten Strukturen, wohingegen Formulierung 1 etwas weniger Schmierer aufweist. Auffällig sind auch die Lochstrukturen im Film die auf die hohe Viskosität der Drucktinte und das grobmaschige Sieb zurückzuführen ist. Insgesamt scheint PEO mit einem  $M_v$  von 5.000.000 nicht gut geeignet zu sein um das Druckbild zu verbessern. Umso interessanter sind die Ergebnisse der mit PEO  $M_v$  8.000.000 additvierten PEDOT:Tos-Formulierungen (Table 6).

**Table 6** Siebdruckbilder von PEDOT:Tos mit dem Additiv PEO ( $M_v$  8.000.000), verdruckt an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine (Skala in cm).

Nummer	Ausgewähltes Druckbild
3	
4	
5	
6	

Wie auch die Formulierungen mit PEO  $M_v$  5.000.000 verteilten sich die Formulierungen mit dem Additiv PEO mit  $M_v$  8.000.000 bereitwillig am Gummirakel des rotativen Siebdrucks. Das Druckbild von Formulierung **3** zeigte ein leichtes Schmieren, an sich aber eine gute Kantenschärfe der gedruckten Strukturen. Formulierungen **4**, **5** und **6** zeigen beide leichtes Verschmieren wobei vor allem Formulierung **5** die beste Kantenschärfe aufweist. Im Vergleich zu den Formulierungen **1,2,3,4,5** und **6** wurde Formulierung **4** mit dem überzeugendsten Druckbild und Verhalten im rotativen Siebdruck für den finalen Druck an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine ausgewählt.



---

### 3.4.3. oTEG Foliendruck mit PEDOT:Tos

Die in Kap. 3.3.2 behandelte Aufskalierung wurde nun mittels der Ergebnisse bzgl. der Formulierung aus Kap. 3.4.2 kombiniert. Dies ermöglichte die Darstellung von über 1 kg an formulierter PEDOT:Tos-Siebdrucktinte nach der Formulierung 4 aus Kap. 3.4.2. Diese konnte nun bereitgestellt werden und über mehrere Minuten die Rolle-zu-Rolle Druckmaschine aus Kap. 3.4 mit Druckmaterial versorgt werden.

An der Druckmaschine wurde erst mittels dem sogenannten Flexodruckverfahren sehr dünne Schichten an Silberstrukturen aufgetragen. Dabei wurde eine Komplextinte verwendet, die erst beim Erhitzen aushärtet und leitfähige Silberfilme ergibt. Durch das Forscherteam vom LTI des KITs wurde ein weiterer IR-Trockner aufgebaut und hinter den schon verbauten Trockner platziert (Abb. 26). Dadurch war genug Trocknungskapazität vorhanden um bei 2 m/min Bandgeschwindigkeit für eine ausreichende Trocknung der verdruckten PEDOT:Tos-Schichten zu sorgen. Die Temperatur ist dabei auf ca. 170 °C beschränkt gewesen, da die bedruckte 1,4 µm PEN-Folie bei höheren Temperaturen verbrennt oder an Stabilität verliert und sich durch die Zugkraft der Walzen deformiert. Wie zu erwarten ist die Formulierung 4 aus Kap. 3.4.2 auch nach der Aufskalierung unproblematisch und reproduzierbar druckbar.

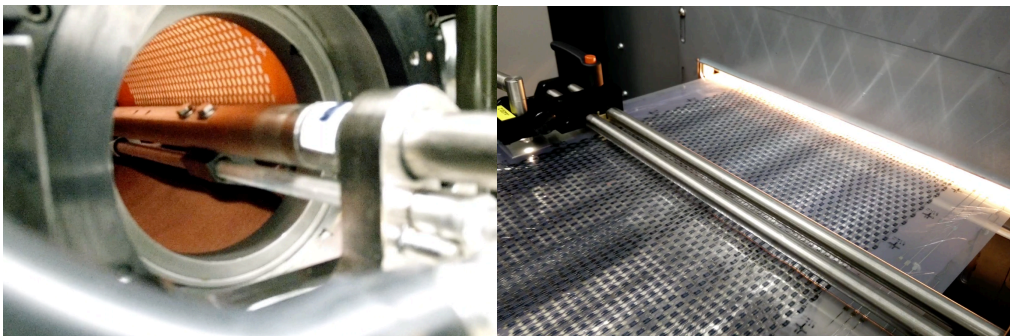
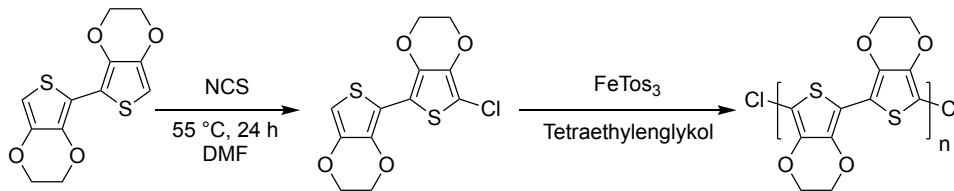


Abb. 26 Deutlich ist die gewünschte gleichmäßige Verteilung des Druckfluids am Gummirakel des rotativen Siebdruck zu erkennen (links), komplett bedruckte 1,4 µm Folie mit Einlauf in die Trocknungseinheit (rechts).

Die bedruckten Folien wurden dann weiter von den Forschern des LTIs und der Firma otego verarbeitet, um daraus einen thermoelektrischen Generator zu erstellen. Die Daten können aufgrund IP-rechtlicher Situation nicht veröffentlicht werden.

### 3.5. Polymerisation von BiEDOT-Derivaten

Auf der Suche nach weiteren einfach darzustellenden BiEDOT-Derivaten fiel sofort das BiEDOT-Chlorid in den Fokus zugänglicher Moleküle. Laut Literatur kann es in einer simplen Reaktion mit NCS in DMF aus BiEDOT dargestellt werden.<sup>[114]</sup> Diese Synthese ließ sich tatsächlich sehr einfach mittels NCS als Chlorierungsmittel durchführen und der Feststoff BiEDOT-Chlorid wurde als grünelber Feststoff erhalten. Anschließend wurde das BiEDOT-Chlorid mit dem in dieser Dissertation verwendeten Polymerisationsbedingungen umgesetzt (Schema 45). Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei entgegen der Erwartungen dunkellila und nach der Aufreinigung mittels Waschen und Zentrifugieren konnte es als dunkel-lila Fluid isoliert werden. Die angenommene Dichloridstruktur ist ein mögliches Polymerisationsprodukt dieser Reaktion.

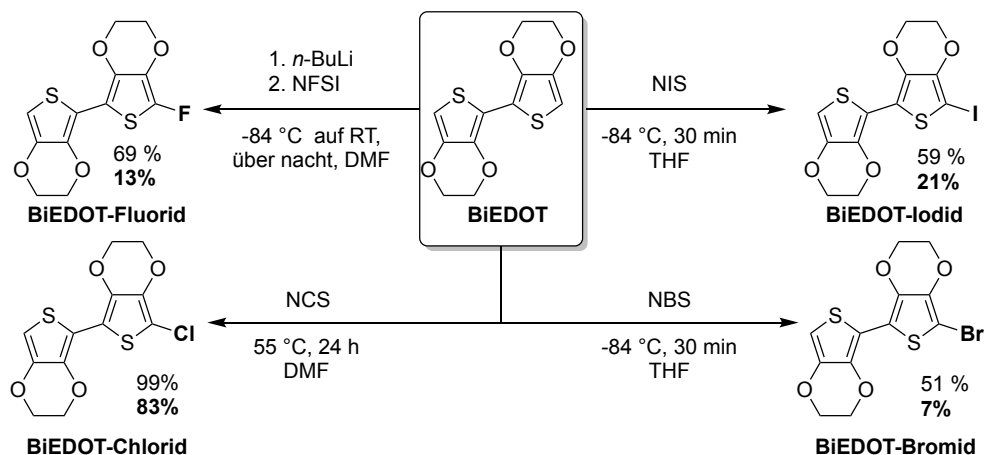


**Schema 45** Erste Versuche zur Synthese und Polymerisation des monochlorierten BiEDOTs mit erwartender Struktur des Produkts.

Das resultierende Fluid aus der Polymerisationsreaktion von BiEDOT-Chlorid ist im Gegensatz zur Polymerisation von reinem BiEDOT nicht blau sondern dunkellila. Auch getrocknete Filme dieses Fluids besitzen die gleiche Färbung. Die elektrische Leitfähigkeit liegt deutlich unter 10 S/cm und damit unter den Erwartungen für ein brauchbares thermoelektrisches Material. Die große Überraschung ist jedoch der gemessene Seebeck-Koeffizient, der mit  $-3,5 \mu\text{V/K}$  ein unerwartet negatives Vorzeichen aufweist. Dies ist für p-dotierte Polymere sehr ungewöhnlich, da diese klassischerweise einen positiven Seebeck-Koeffizienten aufweisen.

Diese Thematik wurde in der Masterarbeit von Sergej Baraban vertieft. Sie zeigte, dass vor allem die Synthese des BiEDOT-Halogenderivats ein wichtiger Ausgangspunkt für diese Polymerisationsreaktion ist.<sup>[115]</sup>

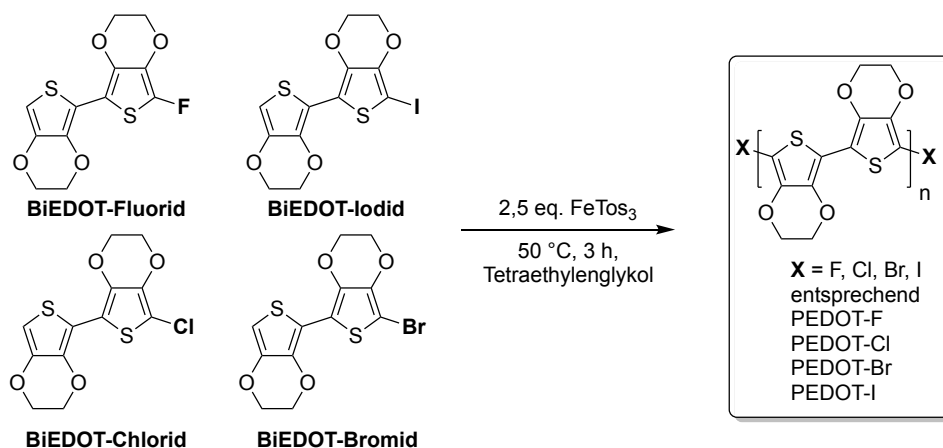
Im Laufe der Arbeit von Sergej Baraban wurden die als logisch erscheinenden BiEDOT-Halogenderivate bestehend aus dem BiEDOT-Fluorid, -Chlorid, -Bromid und -Iodid, synthetisiert. Die Synthese der Halogenderivate erfolgte für die Chlorid-, Bromid- und Iodid-Derivate mittels NCS, NBS bzw. NIS. Das Fluor-Derivat wurde mittels *n*-Butyllithium medierter Fluorierung durch NFSI in THF durchgeführt (Schema 46).



**Schema 46** Durch Sergej Baraban durchgeführten Synthesewege zu den entsprechenden BiEDOT-Derivaten. (% **in fett** entspricht Ausbeute des Reinstproduktes nach HPLC-Aufreinigung oder optimierter Syntheseführung)

Bei allen erhaltenen BiEDOT-Derivaten handelt es sich nach der Isolierung der Reaktionsprodukte jeweils um Monohalogenid- und Dihalogenid-Mischungen. Beim BiEDOT-Chlorid wurde eine optimierte Reaktionsführung mittels vorheriger Deprotonierung vor der NCS Zugabe durch *n*-Butyllithium durchgeführt, welche zu einer höheren Ausbeute und zum Erhalt der Monochlorierten BiEDOT Spezies führte. Die restlichen Derivate mussten aufwändig mittels präparativer HPLC isoliert werden.<sup>[115]</sup>

Die dargestellten BiEDOT-Derivate wurden anschließend sowohl als Monohalogenid-Dihalogenid Mischung als auch als entsprechendes Monohalogenid polymerisiert und die erhaltenen Fluide als Beschichtungen thermoelektrisch charakterisiert. Die Polymerisationsreaktionen wurden nach dem Standard Protokoll zur Polymerisation von BiEDOT-Chlorid durchgeführt (Schema 47).<sup>[115]</sup>



**Schema 47** Polymerisation der halogenierten BiEDOT-Derivate zur angenommenen Dihalogenid PEDOT-Struktur.

Alle Polymerisationsreaktionen der BiEDOT-Derivate ergaben nach der Aufreinigungsprozedur entsprechende Fluide, aus denen sich Beschichtungen anfertigen ließen, die thermoelektrisch charakterisiert werden konnten. In Table 7 sind die Ergebnisse der Beschichtungen ersichtlich.<sup>[115]</sup>

**Table 7 Werte der polymerisierten BiEDOT-Halogenid Mischungen**

<b>Eintrag</b>	<b>Polymer</b>	<b>Seebeck-Koeffizient (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b>Spezifische elektrische Leitfähigkeit (S/cm)</b>
1	PEDOT-F	7,0 <sup>a)</sup> , - <sup>b)</sup>	0,3 <sup>a)</sup> , - <sup>b)</sup>
2	PEDOT-Cl	-10,5 <sup>a)</sup> , -7,7 <sup>b)</sup>	1,8 <sup>a)</sup> , 0,2 <sup>b)</sup>
3	PEDOT-Br	-4,9 <sup>a)</sup> , -19,3 <sup>b)</sup>	8,2 <sup>a)</sup> , 0,7 <sup>b)</sup>
4	PEDOT-I	-4,7 <sup>a)</sup> , 4,6 <sup>b)</sup>	0,5 <sup>a)</sup> , 7,5 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>PEDOT-Derivate aus Reaktionsmischung, <sup>b)</sup> PEDOT-Derivate aus isolierten Monomeren

Es ist kein grundlegender Trend der negativen Seebeck-Koeffizienten oder der elektrischen Leitfähigkeit ersichtlich. Die Werte von bis zu -19,3  $\mu\text{V/K}$  sind jedoch für ein organisches p-Material beachtlich. Nachforschung von Sergej Baraban ergaben, dass es sich bei der Polymerisation der BiEDOT-Halogenide um einen komplizierten dissoziativen Reaktionsmechanismus handeln könnte. Eine eindeutige Erklärung in Bezug auf die erhaltenen thermoelektrischen Kennzahlen konnte bisher nicht gefunden werden. Die Synthese von BiEDOT-Derivaten und deren anschließende Polymerisation stellt ein großes neues und bisher unerforschtes Gebiet dar.

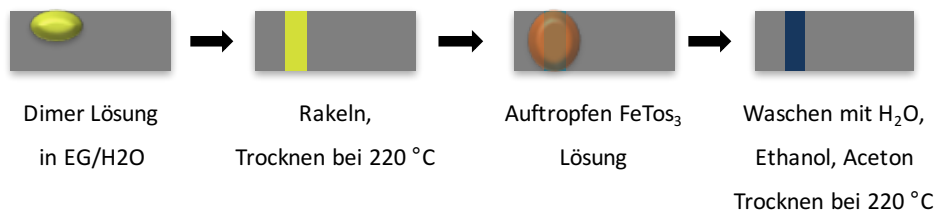
---

### 3.6. Festphasenpolymerisation von BiEDOT-Filmen

Während den Arbeiten mit PEDOT-Fluiden wurde auch die Möglichkeit eruiert ob das BiEDOT in einem zum oxidativen *in situ* PEDOT ähnlichen Prozess verarbeitet werden kann um das Spektrum an Methoden rund um die Polymerisation des BiEDOTs zu erweitern.

Dabei wurde festgestellt, dass in DMSO gelöstes BiEDOT mittels eines Ethylenglykol:Wasser-Gemisches gefällt werden. Hierbei entsteht ein gelb-beiges Gemisch aus voluminösen BiEDOT suspendierten Partikeln. Nach Zentrifugieren und Dekantieren wird eine gelbliche, viskose Suspension erhalten. Diese Suspension kann aufgrund ihrer Viskosität ebenfalls wie die in dieser Dissertation abgehandelten PEDOT:Tos-Fluide mit Hilfe einer Rakelschablone auf Glasobjektträger als Beschichtung appliziert werden. Werden diese Filme anschließend getrocknet, wird ein fester BiEDOT-Film erhalten.

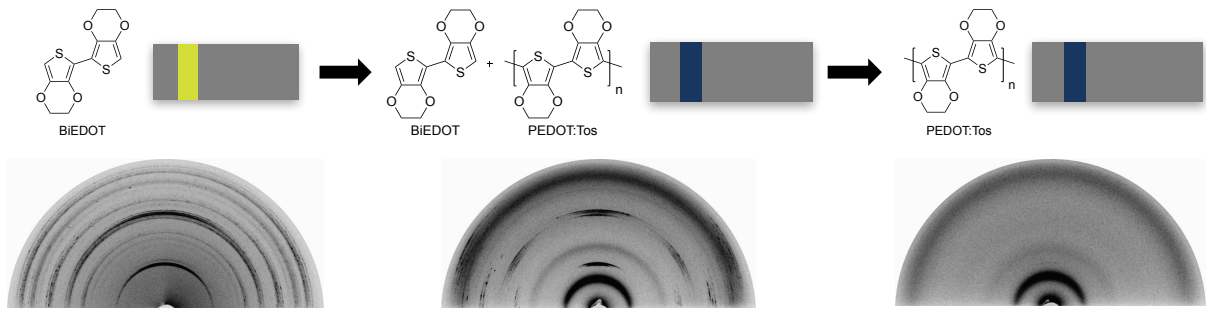
Interessanterweise lassen sich genau diese Filme ebenfalls zu PEDOT polymerisieren. Die Polymerisation kann durch die schnelle Farbänderung von gelblich zu blau beobachtet werden (Schema 48). Die so dargestellten PEDOT-Filme sind tiefblau und elektrisch leitfähig, es ist also von einer vollständig erfolgten Polymerisation auszugehen.



**Schema 48** Polymerisation von BiEDOT-Filmen zu PEDOT mittels *drop cast* Methode.

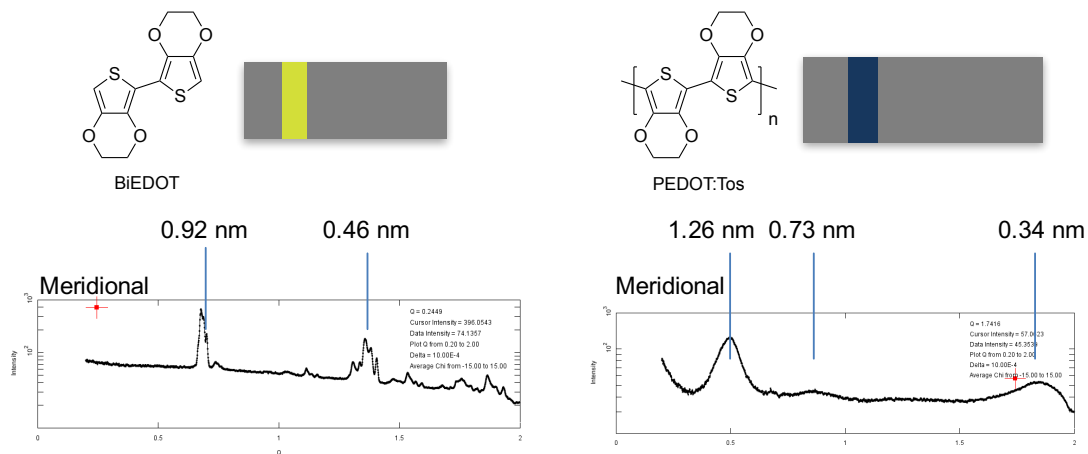
Um die Polymerisation zu verifizieren, wurden GIWAX Aufnahmen der BiEDOT-Filme vor und nach Durchführung der Polymerisation aufgenommen. Für die GIWAX Proben wurde die komplette Dicke der Beschichtungen untersucht und der Mittelwert der erhaltenen Aufnahmen zusammengefasst. Ein Vergleich mit den GIWAX Untersuchungen aus Kapitel 3.2.6 zeigt deutlich, dass der vollständig polymerisierte Film hauptsächlich aus reinem PEDOT besteht (Schema 49). Die Polymerisation wurde mittels aufgetropftem Eisen(III)-Tosylat in Tetraethylenglykol durchgeführt und auch eine frühzeitig gewaschene Probe untersucht, bei der davon auszugehen war, dass diese nicht vollständig umgesetzt wurde.





**Schema 49** Verlauf der Polymerisation des festen BiEDOT-Films mit Hilfe von GIWAX-Aufnahmen dargestellt (links, reines BiEDOT; mitte, BiEDOT PEDOT:Tos Mischung; rechts, reines PEDOT:Tos)

Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass sich durch das Auftropfen einer oxidativen Lösung an Eisen(III)-Tosylat auf die festen BiEDOT-Filme eine Polymerisation initiiert wird. In den GIWAX-Aufnahmen ist deutlich die Änderung des vorher sehr feinen und filigranen Beugungsmusters des BiEDOTs hin zu einem sehr charakteristischen Beugungsmuster bei der vollständig polymerisierten Probe zu erkennen (Schema 49, rechts). Um den Unterschied der beiden Proben genauer zu betrachten, wurde die GIWAX Aufnahme meridional betrachtet (Abb. 27).

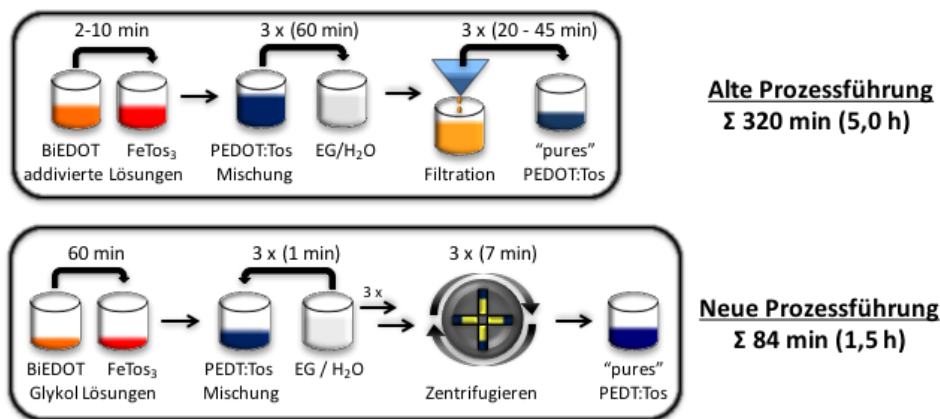


**Abb. 27** Meridionale Betrachtung der GIWAX-Aufnahme zur Polymerisation von Festphasen BiEDOT zu PEDOT (links, reines BiEDOT; rechts, PEDOT:Tos).

Der reine BiEDOT-Film besitzt markante scharfe Peaks bei 0,92 nm und 0,46 nm, nach der Polymerisation zum PEDOT werden die Peaks breiter und verschieben sich auf 1,26 nm und 0,73 nm sowie 0,34 nm. Die 0,34 nm entsprechen dem  $\pi$ -stacking des PEDOTs und ist damit sehr nahe an der ebenfalls detektierten  $\pi$ -stacking Distanz aus Kapitel 3.2.6. Das nicht vollständig polymerisierte BiEDOT aus Schema 49 findet sich auch wieder als Peak bei 0,92 nm zwischen denen des PEDOTs. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein weiteres Verfahren entwickelt wurde um BiEDOT gezielt als bestehende Beschichtung zu polymerisieren.

## 4. Zusammenfassung & Ausblick

Basierend auf den grundlegenden Ergebnisse der Masterarbeit (Kapitel 1.5.2) wurde in dieser Dissertation die Prozessführung zur Polymerisation von BiEDOT zum siebdruckfähigem PEDOT:Tos mittels Eisen(III)-Tosylat optimiert. Die alte Prozessführung nahm mit ca. 5 Stunden sehr viel Zeit in Anspruch. Daraus resultierende PEDOT-Beschichtungen lieferten nur um die 80 – 90 S/cm und besaßen einen niedrigen Seebeck-Koeffizienten von 11  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Durch die Optimierungsarbeiten, die in dieser Dissertation ausgeführt wurden, konnte neben einem vereinfachtem Lösungsmittelsystem (Kapitel 3.2.1), vereinfachter Aufreinigung mittels Zentrifugieren (Kapitel 3.1.1), Verbesserung der Reaktionsbedingungen durch das Additiv Lutidin bzw. *N,N*-Dimethylacetamid (Kapitel 3.2.4 & 3.2.5) auch die gesamte Prozessdauer auf ca. 1,5 Stunden verkürzt werden (Schema 50).



**Schema 50** Vergleich der alten Prozessführung mit der neu entwickelten Prozessführung die in dieser Dissertation entwickelt wurde.

Neben dieser signifikanten Verkürzung der Synthesedauer wiesen auch die daraus resultierenden PEDOT-Beschichtungen bessere thermoelektrische Kennzahlen auf. Diese lauten für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bis zu 350 S/cm und für den Seebeck-Koeffizienten bis zu 16  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Versuche mittels Formiaten das PEDOT:Tos beim Trocknungsprozess *in situ* zu reduzieren, um den Seebeck-Koeffizienten zu erhöhen und damit die Gesamtperformance des Materials zu verbessern, schlugen jedoch fehl (Kapitel 3.2.3). Die Aufskalierung von BiEDOT in den 10-Gramm Maßstab (Kapitel 3.3.1) als auch die Skalierung der Polymerisation in den Kilogramm Maßstab (Kapitel 3.3.2) verliefen nach kurzen Entwicklungsiteration einwandfrei unter der Verwendung eines Zahnscheibenrührers für das viskose Gemisch der Polymerisationsreaktion (Abb. 28).



Versuchsaufbau zur Aufskalierung



*doughnut*-Effekt während des dispergierens



Isoliertes und aufgereinigtes PEDOT-Fluid

Abb. 28 Aufskalierung der Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT:Tos mittels Zahnscheibenrührer.

Die ersten Drucktest verliefen nicht zufriedenstellend (Abb. 29, links) und es wurde mittels entsprechender Polyethylenoxid-Additive die Siebdruckfähigkeit des PEDOT:Tos weiterentwickelt (Kapitel 3.4.1 & 3.4.2). Die passende Formulierung wurde dann im Kilogramm Maßstab an der industriellen Rolle-zu-Rolle Druckmaschine verdruckt (Kapitel 3.4.3). Das Druckbild und die nicht komplette Verteilung des Druckfluids am Gummirakel des rotativen Siebdruck wurden durch die Additivierung mittels Polyethylenoxid ausgeglichen (Abb. 29, rechts).

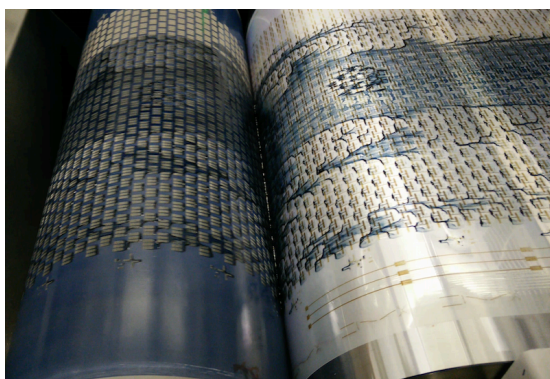


Abb. 29 Schmierendes Druckbild an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine ohne rheologische Anpassung des PEDOT:Tos (links), gutes Druckbild nach additiverter Anpassung des PEDOT:Tos (rechts).

---

Die erfolgreich bedruckten Folien wurden von den Wissenschaftlern des LTIs am KIT und der Firma otego weiterverarbeitet. Die Prozessierung der Folien und die daraus resultierende Gesamtperformance der oTEGs wurde nicht in dieser Dissertation abgehandelt. Generell macht es jedoch Sinn, die Leistungsfähigkeit der resultierenden oTEGs zu steigern. Dazu sollte neben den Silberkontakten, welche mittels Flexodruck auf die Folien bedruckt wurden, ein entsprechendes n-Material bereitgestellt werden. Weiterhin lässt sich resümieren, dass die Synthese des PEDOT:Tos scheinbar an einem Limit bezüglich der zu erreichenden thermoelektrischen Eigenschaften angekommen ist. Entsprechend sollten für zukünftige Bestrebungen die Performance des oTEGs zu erhöhen, weitere druckbare p-Materialien evaluiert werden.

Im Zuge dieser Dissertation wurden auch BiEDOT-Derivate auf ihre Fähigkeit zur Polymerisation evaluiert. Dabei zeigte sich, dass das BiEDOT-Chlorid als ein einfach zugängliches Derivat in Frage kam. Es ließ sich bereitwillig unter leicht angepassten Reaktionsbedingungen umsetzen. Die Beschichtungen des PEDOT-Chlorids wiesen interessanterweise einen negativen Seebeck-Koeffizienten auf, leider gepaart mit einer spezifischen, elektrischen Leitfähigkeit von unter 10 S/cm. Dieses Phänomen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden stellt für p-dotierte Polymere ein Novum dar.

Neben der Polymerisation von BiEDOT in Lösung wurde auch ein neues Verfahren entwickelt wie BiEDOT als Film mittels Festphasenpolymerisation zu PEDOT umgesetzt werden kann. Hierbei wurden sehr dicke, für die Thermoelektrik, generell interessante leitfähige Filme dargestellt.

---

## 5. Experimental Part

All reactions were carried out unless otherwise stated, under common laboratory conditions on air. Reactions requiring the exclusion of oxygen and/or moisture were carried out in heat-gun dried glassware under inert gas atmosphere (nitrogen/argon).

### 5.1. Reagents and Materials

All chemicals and solvents were purchased from Acros, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, fisher-scientific, carl-roth or ABCR. All chemicals were used without further purification. THF and toluene were dried employing a MB SPS-800 solvent purification system with drying columns from MBRAUN. Deuterated solvents were obtained from Deutero GmbH.

### 5.2. Sample preparation and characterization

#### 5.2.1. Sample preparation

A small amount of the polymer fluid was mixed if necessary with several drops of ethylene glycol and transferred on a glass substrate with a spatula. Using a plastic doctor blade of 0.15 mm thickness and 0.5 mm width the fluid was coated by hand onto the glass substrate. The prepared films were carefully dried at a maximum temperature of 220 °C. After cooling to room temperature two electrical contacts per thin film were made by applying silver varnish and heating the glass substrate at a maximum temperature of 220 °C until dryness.

#### 5.2.2. Characterisation

With a multimeter the resistivity of the dried and silver contacted films were measured in Ohm/square. The distance between the silver contacts were measured for factorization the Ohm/square by dividing the width of the film (usually 0.5 cm) through the measured length delivering a dimensionless number. The thickness of these films were measured by using a Profilometer (Dektak XT) on two random position between the silver contacts and the average thickness calculated. The specific electrical conductivity was calculated by the formula  $1/(\text{resistivity [Ohm]} * \text{factorization} * \text{thickness [m]})$ .

### 5.3. Instrumentation

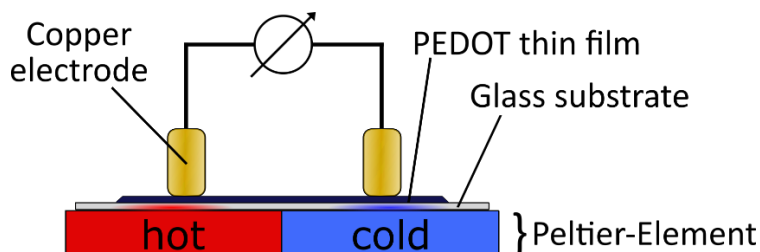
#### 5.3.1. NMR-Spectroscopy

<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and <sup>19</sup>F NMR measurements were performed on a Bruker Ultra Shield Plus 500 MHz or a Bruker Avance 300 MHz spectrometer with tetramethylsilane as standard reference (TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). Samples were dissolved in CDCl<sub>3</sub> or deuterated DMSO obtained from *deutero GmbH*. Abbreviations for the multiplicity of signals are: s (singlet), bs (broad singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet) and m (multiplet) or combinations thereof, for example dt (duplet of triplet).

---

### 5.3.2. Seebeck-Measurements

Seebeck coefficients of the prepared polymers were measured on blade coated glass substrates with a self-constructed device provided by André Gall of the KIT-LTI. A schematic depiction of the device is shown in Schema 51.



**Schema 51** Schematic depiction of the Seebeck coefficient measurement device.<sup>[115]</sup>

The polymer thin film is placed onto a Peltier-Element inside the device and connected with two copper metal contacts as the secondary thermoelement. During the measurement a set of temperature gradients (maximal T-difference: 4 K) is generated between the two copper-connected areas of the polymer thin film. The resulting voltage between both areas is measured by an especially designed LabView program. The final calculation of the Seebeck coefficient is achieved by a provided MatLab script.

### 5.3.3. Thin Film Characterization

Thickness of layer was measured on a Veeco Dektak 150 with a 12.5  $\mu\text{m}$  and 2.0  $\mu\text{m}$  tip. Analysis were done using Dektak v9.3 software.

### 5.3.4. Resistivity Measurements

The electrical resistance of the prepared polymers was measured with a LINI-T UT61E multimeter.

### 5.3.5. Centrifuge

For centrifugation, a Beckman-Coulter Allegra 6R centrifuge was used. Small samples were centrifuged in 50 mL Falcon Tubes, larger Samples in 750 Polypropylene centrifuge beaker.

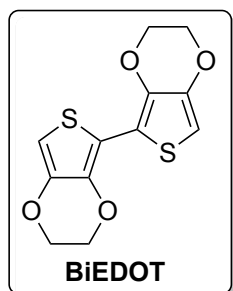
### 5.3.6. Scales

Solid chemicals were weighted with a Sartorius Type 1801 special accuracy scale.



## 5.4. Syntheses

### 5.4.1. BiEDOT synthesis at -78 °C



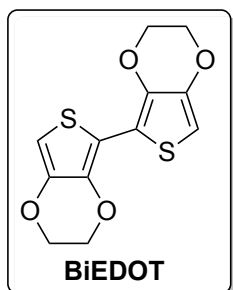
To a -78 °C cool solution of EDOT (5,00 g, 35,2 mmol) in dry THF (150 mL) was added *n*-butyllithium (2.5 M, 14,2 mL) dropwise. After 30 min dry CuCl<sub>2</sub> (4,73 g, 70,4 mmol) was added and the cooling bath was removed. After 1 hour the reaction mixture as heated to 40 °C for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the black oil redispersed in a DCM/H<sub>2</sub>O mixture (175 mL, 1:1). The aqueous phase was also extracted 3 times with DCM (50 mL) and the organic phases then filtered over a Celite plug. The

filtered organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The yellow residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (150 mL) and filtered over a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The residue was mixed with Et<sub>2</sub>O (50 mL) and the heterogeneous mixture was filtered and washed with Et<sub>2</sub>O (20 mL). The filter cake was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and the solvent removed *in vacuo* yielding a yellowish solid (3.34 g, 67 %).

The synthesis was slightly modified but mainly synthesized according to literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.27 (2 H, s, EDOT-H), 4.34 – 4.31 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.26 – 4.22 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR).

### 5.4.2. BiEDOT synthesis at -40 °C



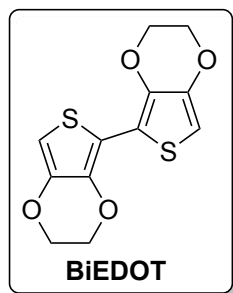
To a -40 °C cool solution of EDOT (5,00 g, 35,2 mmol) in dry THF (150 mL) was added *n*-butyllithium (2.5 M, 14,2 mL) dropwise. After 30 min dry CuCl<sub>2</sub> (4,73 g, 70,4 mmol) was added and the cooling bath was removed. After 1 hour the reaction mixture as heated to 40 °C for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the black oil redispersed in a DCM/H<sub>2</sub>O mixture (175 mL, 1:1). The aqueous phase was also extracted 3 times with DCM (50 mL) and the organic phases then filtered over a Celite plug. The

filtered organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The yellow residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (150 mL) and filtered over a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The residue was mixed with Et<sub>2</sub>O (50 mL) and the heterogeneous mixture was filtered and washed with Et<sub>2</sub>O (20 mL). The filter cake was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and the solvent removed *in vacuo* yielding a yellowish solid (3.34 g, 67 %).

The synthesis was slightly modified but mainly synthesized according to literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.27 (2 H, s, EDOT-H), 4.34 – 4.31 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.26 – 4.22 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR).

### 5.4.3. BiEDOT synthesis at 0 °C

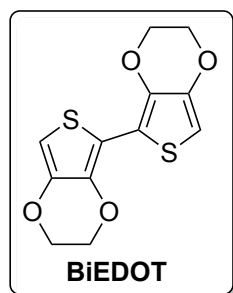


To a -0 °C cool solution of EDOT (5,00 g, 35,2 mmol) in dry THF (150 mL) was added *n*-butyllithium (2.5 M, 14,2 mL) dropwise. After 30 min dry CuCl<sub>2</sub> (4,73 g, 70,4 mmol) was added and the cooling bath was removed. After 1 hour the reaction mixture as heated to 40 °C for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the black oil redispersed in a DCM/H<sub>2</sub>O mixture (175 mL, 1:1). The aqueous phase was also extracted 3 times with DCM (50 mL) and the organic phases then filtered over a Celite plug. The filtered organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The yellow residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (150 mL) and filtered over a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The residue was mixed with Et<sub>2</sub>O (50 mL) and the heterogeneous mixture was filtered and washed with Et<sub>2</sub>O (20 mL). The filter cake was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and the solvent removed *in vacuo* yielding a yellowish solid (2.29 g, 46 %).

The synthesis was slightly modified but mainly synthesized according to literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.27 (2 H, s, EDOT-H), 4.34 – 4.31 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.26 – 4.22 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR).

### 5.4.4. BiEDOT 1 L synthesis in 2 L reactor at -22 °C



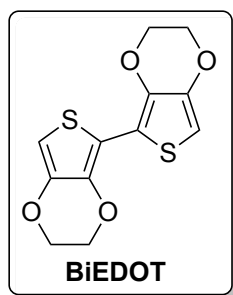
To a -22 °C cool solution of EDOT (35,5 g, 250 mmol) in dry THF (1.00 L) was added *n*-butyllithium (2.5 M, 100 mL) dropwise. After 30 min dry CuCl<sub>2</sub> (33,6 g, 250 mmol) was added and the cryostatic cooling bath was turned off. After 1 hour the reaction mixture as heated to 40 °C for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the black oil redispersed in a DCM/H<sub>2</sub>O mixture (1,20 L, 1:1). The aqueous phase was also extracted 3 times with DCM (50 mL) and the organic phases then filtered over a Celite plug. The filtered organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The yellow residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1,00 L) and filtered over a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The residue was mixed with Et<sub>2</sub>O (150 mL) and the heterogeneous mixture was filtered and washed with Et<sub>2</sub>O (150 mL). The filter cake was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and the solvent removed *in vacuo* yielding a yellowish solid (21,7 g, 61 %).

The synthesis was slightly modified but mainly synthesized according to literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.27 (2 H, s, EDOT-H), 4.34 – 4.31 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.26 – 4.22 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR).



#### 5.4.5. BiEDOT 2 L synthesis in 2 L reactor at -21 °C



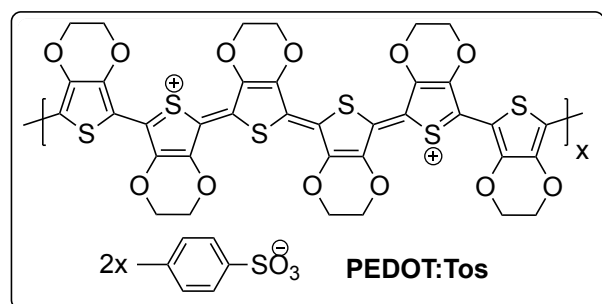
To a -21 °C cool solution of EDOT (71,1 g, 500 mmol) in dry THF (2.00 L) was added *n*-butyllithium (2.5 M, 200 mL) dropwise. After 30 min dry CuCl<sub>2</sub> (67,2 g, 500 mmol) was added and the cryostatic cooling bath was turned off. After 1 hour the reaction mixture was heated to 40 °C for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the black oil redispersed in a DCM/H<sub>2</sub>O mixture (2,40 L, 1:1). The aqueous phase was also extracted 3 times with DCM (150 mL) and the organic phases then filtered over a Celite plug.

The filtered organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The yellow residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (2,00 L) and filtered over a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The residue was mixed with Et<sub>2</sub>O (300 mL) and the heterogeneous mixture was filtered and washed with Et<sub>2</sub>O (300 mL). The filter cake was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and the solvent removed *in vacuo* yielding a yellowish solid (33,5 g, 47 %).

The synthesis was slightly modified but mainly synthesized according to literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.27 (2 H, s, EDOT-H), 4.34 – 4.31 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.26 – 4.22 (4 H, m, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR).

#### 5.4.6. Synthesis of PEDOT by changing oxidation agent and counter ions



##### Iron(III)-tosylate solution A

The oxidising agent stated (954 μmol) and the additive (3,36 mmol) was dissolved in triethylenglycole monomethylether (7,2 mL) and isopropyl alcohol (2,4 mL). The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room

temperature.

##### BiEDOT solution B

The BiEDOT (120 mg, 425 μmol) was dissolved in triethylenglycole monomethylether. The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

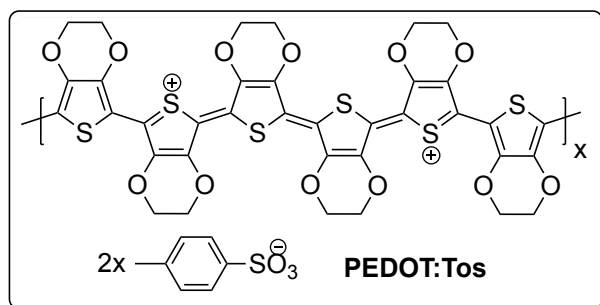
##### Polymerisation of BiEDOT

To solution A was added solution B under vigorous stirring at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and 20 mL of a mixture of ethylene glycol and water (1:1) was added. The resulting mixture was centrifuged in a 50 mL Falcon Tube at 4200 rpm for 7 minutes and then decanted. This process was repeated two

more times. The resulting blue PEDOT slurry mixture was then characterised as blade coated and dried film.

oxidative agent	additive	conductivity [S/cm]
FeCl <sub>3</sub>	none	2,0
FeCl <sub>3</sub>	benzenesulfonic acid	22,0
FeCl <sub>3</sub>	4-methylbenzenesulfonic acid	16,0
FeCl <sub>3</sub>	4-ethylbenzenesulfonic acid	5,0
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-	7
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	benzenesulfonic acid	10
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	4-methylbenzenesulfonic acid	34
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	4-ethylbenzenesulfonic acid	30
FeTos <sub>3</sub>	none	95
FeTos <sub>3</sub>	2,5-dimethylbenzenesulfonic acid	n.m.
FeTos <sub>3</sub>	(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)methanesulfonic acid	n.m
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	none	7,0
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	2,5-dimethylbenzenesulfonic acid	8,0
FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)methanesulfonic acid	22,0

#### 5.4.7. Synthesis of PEDOT using formates as additive



#### Iron(III)-tosylate solution A

The FeTos<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (720 mg, 954 μmol) and the additive in the amount stated was dissolved in triethyleneglycol (7,2 mL). The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

#### BiEDOT solution B

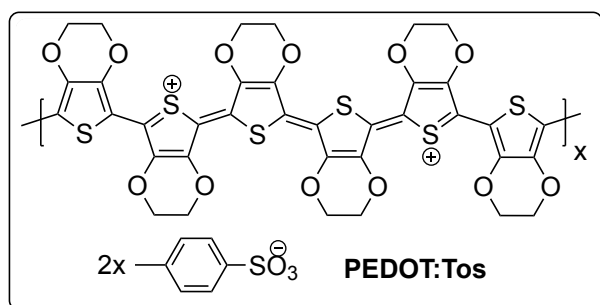
The BiEDOT (120 mg, 425 μmol) was dissolved in triethylenglycole. The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature. The formate additives were added afterwards and stirred over night until dissolved.

## Polymerisation of BiEDOT

To solution A was added solution B under vigorous stirring at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and 20 mL of a mixture of ethylene glycol and water (1:1) was added. The resulting mixture was centrifuged in a 50 mL Falcon Tube at 4200 rpm for 7 minutes and then decanted. This process was repeated two more times. The resulting blue PEDOT slurry mixture was then characterised as blade coated and dried film.

additive	equivalents	in solution	Seebeck-coefficient [ $\mu\text{V/K}$ ]	conductivity [S/cm]
Formic acid	1	A	11,2	190
Formic acid	2	A	11,1	187
Formic acid	4	A	11,3	201
Formic acid	8	A	11,2	188
Sodium formate	1	A	12,1	189
Sodium formate	2	A	13,1	182
Sodium formate	4	A	15,3	211
Sodium formate	8	A	22,2	0,5
Sodium formate	1	B	13,3	193
Sodium formate	2	B	14,2	197
Sodium formate	4	B	15,2	201
Sodium formate	8	B	16,9	58
Cesium formate	1	B	11,8	181
Cesium formate	2	B	13	172
Cesium formate	4	B	18	172
Cesium formate	8	B	16,9	33

### 5.4.8. Synthesis of PEDOT using formates and bases as additive



#### Iron(III)-tosylate solution A

The  $\text{FeTos}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (720 mg, 954  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in triethyleneglycol (7,2 mL). The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

---

### BiEDOT solution B

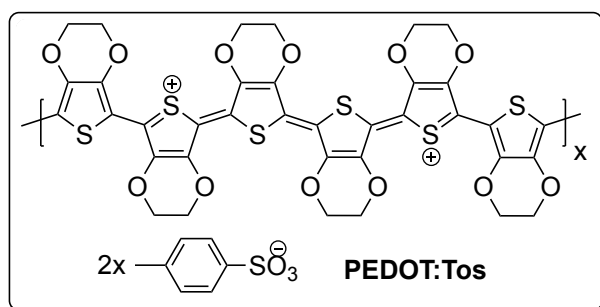
The BiEDOT (120 mg, 425  $\mu\text{mol}$ ) and Lutidine (100  $\mu\text{L}$ , 800  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in triethylenglycole. The mixture was heated to 200  $^{\circ}\text{C}$  to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature. The formate additives were added afterwards and stirred over night until dissolved.

### Polymerisation of BiEDOT

To solution *A* was added solution *B* under vigorous stirring at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and 20 mL of a mixture of ethylene glycol and water (1:1) was added. The resulting mixture was centrifuged in a 50 mL Falcon Tube at 4200 rpm for 7 minutes and then decanted. This process was repeated two more times. The resulting blue PEDOT slurry mixture was then characterised as blade coated and dried film.

additive	equivalents	in solution	Seebeck-coefficient [ $\mu\text{V/K}$ ]	conductivity [S/cm]
Sodium formate	1	Lutidine	14,3	302
Sodium formate	2	Lutidine	15,1	278
Sodium formate	4	Lutidine	18,8	81
Sodium formate	8	Lutidine	17,0	5
Sodium formate	1	Sodium acetate	17,7	251
Sodium formate	2	Sodium acetate	16,5	228
Sodium formate	4	Sodium acetate	18,1	66
Sodium formate	8	Sodium acetate	16,5	41
Sodium formate	1	B	13,3	193
Sodium formate	2	B	14,2	197
Sodium formate	4	B	15,2	201
Sodium formate	8	B	16,9	58

#### 5.4.9. Synthesis of PEDOT using bases as additive



##### Iron(III)-tosylate solution A

The  $\text{FeTos}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (720 mg, 954  $\mu\text{mol}$ ) and the additive in the amount stated was dissolved in tetraethylenglycol (7,2 mL). The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

##### BiEDOT solution B

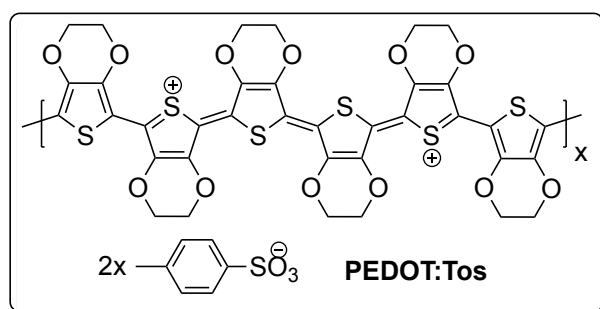
The BiEDOT (120 mg, 425  $\mu\text{mol}$ ) and Lutidine (100  $\mu\text{L}$ , 800  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in tetraethylenglycol. The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature. The bases additives were added afterwards and stirred for 30 min.

##### Polymerisation of BiEDOT

To solution A was added solution B under vigorous stirring at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and then 20 mL of a mixture of ethylene glycol and water (1:1) was added. The resulting mixture was centrifuged in a 50 mL Falcon Tube at 4200 rpm for 7 minutes and then decanted. This process was repeated two more times. The resulting blue PEDOT slurry mixture was the characterised as blade coated and dried film.

base	equivalents	reaction time [h]	conductivity [S/cm]
lutidine	2	1	302
pyridine	2	1	284
diazabicycloundecen	2	1	265
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	2	1	235
diphenylamine	1	1	47
none	0	1	288
lutidine	1	1	264
lutidine	2	1	302
lutidine	4	1	23
lutidine	4	16	126
lutidine	4	72	88

#### 5.4.10. Synthesis of PEDOT using formamides & derivates as additives



##### Iron(III)-tosylate solution A

The  $\text{FeTos}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (720 mg, 954  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in tetraethylenglycol (7,2 mL). The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

##### BiEDOT solution B

The BiEDOT (120 mg, 425  $\mu\text{mol}$ ) and the additive in the equivalents stated (100  $\mu\text{L}$ , 800  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in tetraethylenglycol. The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature. The bases additives were added afterwards and stirred for 30 min.

Polymerisation of BiEDOT

##### Polymerisation of BiEDOT

To solution A was added solution B under vigorous stirring at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and 20 mL of a mixture of ethylene glycol and water (1:1) was added. The resulting mixture was centrifuged in a 50 mL Falcon Tube at 4200 rpm for 7 minutes and then decanted. This process was repeated two more times. The resulting blue PEDOT slurry mixture was the characterised as blade coated and dried film.

additive	equivalents	conductivity [S/cm]
1-acetylzepan-2-one	2	311
1-cyclohexylpyrrolidin-2-one	2	301
1-ethylpyrroldin-2-one	9,4	301
1-methylazepan-2-one	2	314
1-methylpyrrolidin-2-one	10,7	306
1-methylpyrrolidone-2-on	2	288
1-octylpyrrolidin-2-one	4,9	313
1-pentylpyrrolidin-2-one	5,5	331
1-phenylpyrrolidin-2-one	2	324
1,1,3,3-tetramethylurea	8,8	325
5-methylpyrrolidin-2-one	10,7	318
acetamide	2	310

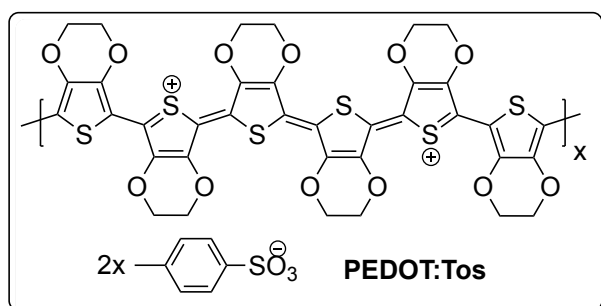
<b>additive</b>	<b>equivalents</b>	<b>conductivity [S/cm]</b>
azacyclotridecan-2-one	2	316
azocan-2-one	2	320
formamide	2	294
<i>N</i> -(2-methoxyphenyl)acetamide	6,4	342
<i>N</i> -(9H-fluoren-2-yl)acetamide	2	342
<i>N</i> -(hydroxymethyl)acetamide	2	266
<i>N</i> -( <i>o</i> -tolyl)acetamide	2	331
<i>N</i> -( <i>o</i> -tolyl)acetamide	2	329
<i>N</i> -methylacetamide	2	291
<i>N</i> -methylformamid	2	285
<i>N,N</i> -diethylformamide	2	313
<i>N,N</i> -diethylpropionamide	2	323
<i>N,N</i> -diethylacetamide	8,5	343
<i>N,N</i> -dimethylacetamid	11,4	354
<i>N,N</i> -dimethylpropionamide	9,6	327
piperazine-2,5-dione	2	299
piperidin-2-one	2	332
piperidin-2-one	1	297
piperidin-2-one	5	293
piperidin-2-one	9	290
piperidin-2-one	14	205
piperidin-2-one	16	118
piperidin-2-one	18	58
piperidin-2-one	20	43
piperidin-2-one	27	40
urea	2	246

#### 5.4.11. Synthesis of BiEDOT

To a solution of 3,4-ethylenedioxythiophene (10.0 g, 70.3 mmol) in 300 mL of dry THF was added 2.5 M *n*-butyllithium (28.1 mL, 70.3 mmol) at -78 °C within 5 minutes and stirred for 30 minutes. CuCl<sub>2</sub> (9.46 g, 70.3 mmol) was added in one portion at -78 °C and the cooling bath was removed. After 1 hour the mixture was heated to 40 °C and stirred for 2 hours. The mixture was concentrated *in vacuo* and poured in a DCM / H<sub>2</sub>O (350 mL, 1:1, v/v) mixture. The aqueous phase was extracted with DCM (3 x 100 mL). The combined organic layers were filtered through a Celite Plug, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed *in vacuo*. The residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub>, filtered through a silica plug and the solvent removed *in vacuo*. The yellow solid was then redispersed in Diethylether, washed with diethylether (3 x 50 mL) and dissolved in CHCl<sub>3</sub>. Removing the solvent *in vacuo* and drying under reduced pressure yielding a yellow solid (7.3 g, 25.9 mmol 74 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28 (dd, *J* = 5.0, 3.3 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J* = 3.1, 1.3 Hz, 2H), 7.03 (dd, *J* = 5.0, 1.3 Hz, 2H).

#### 5.4.12. PEDOT:Tos synthesis with ultra turrax



#### Iron(III)-tosylate solution A

A mixture of triethylglykolmonomethylether (72 mL) and isopropyl alcohol (24 mL) was added to dried FeTos<sub>3</sub> (21,6 g, 37,9 mmol) in a 500 mL round bottom flask. The mixture stirred under reflux for 15 min and then

allowed to then cooled to -30 °C.

#### BiEDOT solution B

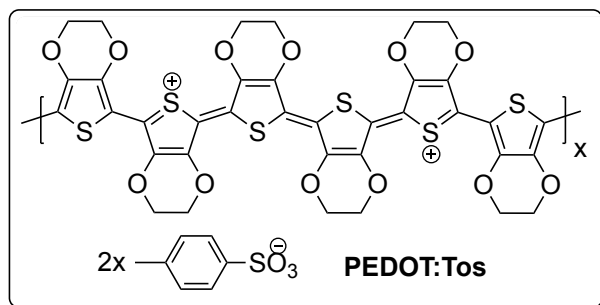
BiEDOT (4,80 g, 17,0 mmol) was dissolved in triethylglykolmonomethylether (120 mL) in a 250 mL round bottom flask. The mixture was refluxed and stirred for 15 min and then cooled to -30 °C. (SAMJ038, slide 481-485)

#### Polymerisation of BiEDOT

To solution A in a 500 mL flask was added solution B under vigorous stirring with an ultra turrax at 10.000 rpm at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour and of a mixture of ethylene glycol and water (600 mL, 1:1) was added. The resulting solution was stirred for 1 h and then centrifuged at 4200 rpm for 7 minutes and decanted. This process was then repeated two times yielding 226 g of a blue viscous liquid.



#### 5.4.13. Kilogram scale PEDOT:Tos synthesis with toothed disc mixer



##### **Iron(III)-tosylate solution A**

FeTos<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (120 g, 177 mmol) was added to tetraethyleneglykol (530 mL) in a 3 L beaker. The mixture was stirred at 120 °C for 15 min and then allowed to cool down to room temperature

##### **BiEDOT solution B**

BiEDOT (22 g, 77,9 mmol) was added to tetraethyleneglykol (500 mL) in a 1 L round bottom flask. The mixture was heated to 120 °C and stirred for 15 min and then allowed to cool down to room temperature. Then 2,6-Lutidine (15,7 mL, 143 mmol) was added and the mixture stirred for 5 minutes.

##### **Polymerisation of BiEDOT**

To solution A in a 3 L beaker was added solution B under vigorous stirring with a toothed disc stirrer at room temperature resulting in a dark blue slurry. The viscous blue mixture was stirred for 1 hour at 2000 rpm resulting in a visible doughnut effect. Then a mixture of ethylene glycol and water (600 mL, 1:1) was added. The resulting solution was stirred for 1 h and then centrifuged at 4200 rpm for 7 minutes and decanted. This process was then repeated two times yielding 1,08 kg of a blue viscous liquid. (SARM004, slide 1010)

#### 5.4.14. Formulation of screen printable PEDOT:Tos PEO M<sub>v</sub> 5.000.000

##### **Additive Solution**

To polyethylenoxide (150 mg, M<sub>v</sub> 5.000.000) in a 20 mL disposable vial was added 15 mL of ethylene glycol. The mixture is heated to 100 °C and stirred for 15 minutes until the PEO is completely dissolved.

##### **Formulation of PEDOT:Tos**

The hot additive solution (depending on the recipe) was directly pipetted to 120 g of PEDOT:Tos fluid. The remaining amount was filled with ethylene glycol. The mixture was then mixed thoroughly with a spatula for 5 minutes resulting in the formulated PEDOT:Tos.

<b>PEO amount [mL]</b>	<b>EG amount [mL]</b>	<b>conductivity [S/cm]</b>
1	9	265
2	8	255

---

#### 5.4.15. Formulation of screen printable PEDOT:Tos PEO $M_v$ 8.000.000

##### **Additive Solution**

To polyethylenoxide (150 mg,  $M_v$  8.000.000) in a 20 mL disposable vial was added 15 mL of ethylene glycol. The mixture is heated to 100 °C and stirred for 15 minutes until the PEO is completely dissolved.

##### **Fomulation of PEDOT:Tos**

The hot additive solution (depending on the recipe) was directly pipetted to 120 g of PEDOT:Tos fluid. The remaining amount was filled with ethylene glycol. The mixture was then mixed thoroughly with a spatula for 5 minutes resulting in the formulated PEDOT:Tos.

<b>PEO amount [mL]</b>	<b>EG amount [mL]</b>	<b>conductivity [S/cm]</b>
7	3	265
9	1	255
10	-	240

#### 5.4.16. Synthesis of PEDOT-films from BiEDOT

##### **BiEDOT-Slurry solution**

BiEDOT (360 mg, 1,28 mmol) was dissolved in DMSO (9 mL) under stirring at room temperature. Then, 30 ml of ethylene glycol-water (1:1) was added slowly to the solution. Afterwards the precipitated BiEDOT was centrifuged at 4000 rpm for 7 minutes and the supernatant decanted. This procedure was repeated two more times. The remaining yellow BiEDOT slurry was blade coated (gap = 150  $\mu$ m width = 0,5 cm) and dried with a hot-air gun at 220 °C.

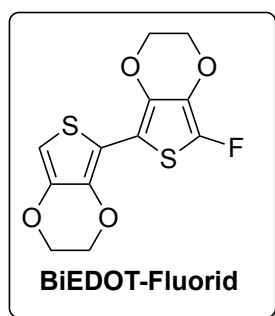
##### **Oxidative solution**

FeTos<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (1,00 g, 1,47 mmol) was dissolved in tetraethylenglycole (10 mL) under vigorous stirring. The mixture was heated to 200 °C to dissolve remaining chunks and then allowed to cool to room temperature.

##### **Solid state Polymerisation of BiEDOT**

The oxidative Iron(III)-solution was drop casted on three different BiEDOT films. Then, each of the films were washed first with water, ethanol and then acetone and then dried with a hot-air gun at 220 °C. After cooling to room temperature, two silver electrodes (distance = 0,5 cm) with silver conductive varnish were applied across the film and then dried with a hot-air gun at 220 °C. Afterwards, the electrical resistances between the electrodes were measured.

#### 5.4.17. Synthesis of 7-Fluoro-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bithieno[3,4-b][1,4]dioxine (BiEDOT-F)



In a flame-dried Schlenk tube BiEDOT (250 mg, 0.885 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in 10 mL of dry tetrahydrofuran (THF) under nitrogen atmosphere and the solution was cooled to  $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Subsequently, 0.372 mL of a *n*-butyllithium solution (2.5 M in hexanes, 0.929 mmol, 1.05 equiv.) were added dropwise to the reaction mixture. After complete addition, the reaction mixture was stirred for 30 minutes at  $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$  and was then removed from the cooling bath, stirred for 15 minutes at atmospheric temperature and again cooled to  $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In a second Schlenk tube *N*-fluorobenzenesulfonimide (NFSI, 307 mg, 0.974 mmol, 1.10 equiv.) was dissolved in 10 mL dry THF under nitrogen atmosphere and stirred for 15 minutes. The NFSI solution was then added dropwise to the cooled BiEDOT solution via syringe in the course of 20 minutes. After complete addition the reaction mixture was stirred at room temperature for 22 hours. The reaction was quenched by slow addition of  $\text{NaHCO}_3$  solution (100 mL). Dichloromethane (50 mL) were added, and the organic and aqueous layer were separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) and the combined organic layers were washed with water (50 mL) and brine (30 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure to give off-white solid. Since the crude product contained starting material and the monohalogenated species, four 5 mL-samples of a saturated acetonitrile solution were prepared, and the compound was isolated via preparative HPLC.<sup>[115]</sup>

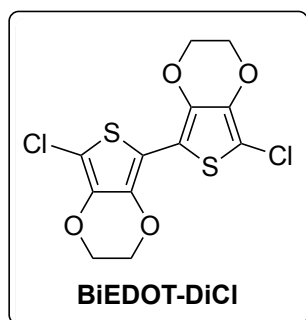
Yield: 35.0 mg, 13%.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 6.53 (s, 1H, 5-H), 4.37 – 4.34 (m, 2H), 4.31 – 4.26 (m, 4H), 4.22 – 4.19 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 141.5, 140.9, 139.3, 136.4, 124.4, 107.4, 97.7, 95.6, 65.4, 65.1, 64.6, 64.3.

$^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  / ppm = -159.4.

5.4.18. 7,7'-dichloro-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bithieno[3,4-b][1,4]dioxine  
(BiEDOT-DiCl)



A flame-dried Schlenk tube was equipped with BiEDOT (300 mg, 1.06 mmol, 1.00 equiv.) and 10 mL of dry *N,N*-dimethylformamide. The solution was purged with dry nitrogen for 10 minutes and then cooled to -84 °C. A second Schlenk tube was equipped with *N*-chlorosuccinimide (NCS) (303 mg, 2.23 mmol, 2.1 equiv.) and 5 mL of dry DMF. The solution was purged with nitrogen and added to the BiEDOT solution *via* syringe at once. After stirring for

30 minutes at -84 °C the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for another two hours. TLC control showed that mono-halogenated species remained in the mixture, whereupon another portion of NCS (50 mg, 0.367 mmol, 0.346 equiv.) were dissolved in dry DMF (2 mL), added to the mixture *via* syringe and stirred another hour at room temperature. The reaction was quenched by addition of water (100 mL). The formed precipitate was filtered off, washed with water (3 × 15 mL) and methanol (3 × 10 mL), dissolved in DCM and dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent was concentrated under reduced pressure and filtered through a silica pad that was soaked with triethylamine (15 mL) beforehand. The solvent was removed under reduced pressure. The product was obtained as a brown solid.<sup>[115]</sup>

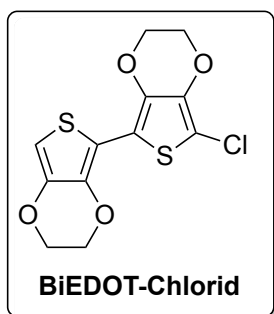
Yield: 370 mg, 99 %.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 4.39 – 4.30 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 138.2, 136.3, 105.5, 101.1, 65.7, 65.3.

---

5.4.19. Synthesis of 7-chloro-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bithieno[3,4-b][1,4]dioxine (BiEDOT-Cl)



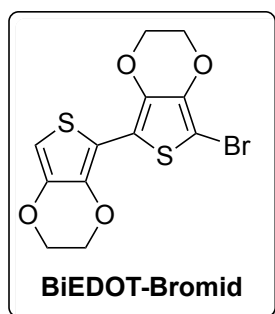
In a flame-dried Schlenk tube dichlorinated BiEDOT (**EE-DiCl**) (125 mg, 0.357 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in 10 mL of dry diethyl ether and the solution was cooled to -84 °C. Subsequently, 0.15 mL of a *n*-Butyllithium solution (2.5 M in hexanes, 0.375 mmol, 1.0 equiv.) were added dropwise to the reaction mixture. After complete addition, the reaction mixture was warmed to 0 °C, stirred for 30 minutes and again cooled down to -84 °C. The reaction was quenched by slow addition of water (100 mL). Dichloromethane (100 mL) were added, and the organic and aqueous layer were separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 20 mL) and the combined organic layers were washed with water (40 mL) and brine (30 mL) and dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to give a beige solid.<sup>[115]</sup>

Yield: 94.0 mg, 83 %.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 6.58 (s, 1H, 5-H), 4.36 – 4.34 (m, 2H), 4.33 – 4.30 (m, 4H), 4.24 – 4.21 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 140.9, 137.8, 137.2, 135.6, 107.7, 106.3, 99.9, 98.3, 65.2, 65.0, 64.8, 64.2.

5.4.20. Synthesis of 7-Bromo-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bithieno[3,4-b][1,4]dioxine (BiEDOT-Br)



A flame-dried Schlenk tube was equipped with BiEDOT (300 mg, 1.06 mmol, 1.00 equiv.) and dissolved in 10 mL of dry *N,N*-dimethylformamide and 10 mL acetic acid. The solution was cooled to -10 °C and stirred for 15 minutes. A second Schlenk tube was equipped with *N*-bromosuccinimide (NBS) (198 mg, 1.11 mmol, 1.05 equiv.) and 5 mL of dry DMF. The NBS solution was added dropwise to the BiEDOT solution *via* syringe over the course of 10 minutes. After complete addition the reaction mixture was stirred for 2 hours at -10 °C and subsequently quenched by addition 100 mL of water. Dichloromethane (70 mL) was added to the solution, the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 30 mL). The organic phases were combined, washed with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution (3 × 50 mL) and water (3 × 30 mL), dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered through a silica pad that was soaked with triethylamine (15 mL) beforehand. The solvent was removed under reduced pressure yielding 367 mg of a mixture that contained the starting material, monobromo- and dibromo-BiEDOT.<sup>[115]</sup>

From the compound mixture, five 5 mL–samples of a saturated acetonitrile solution were prepared, and the compound was isolated *via* preparative HPLC.

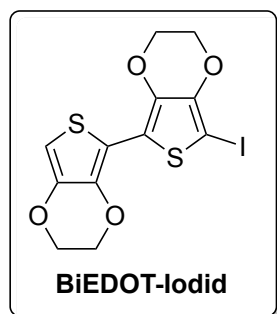
Yield: 27.0 mg, 7%.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 6.58 (s, 1H, 5-H), 4.37 – 4.28 (m, 6H), 4.25 – 4.18 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 141.1, 138.2, 137.5, 136.1, 108.3, 106.9, 100.4, 98.9, 66.1, 65.3, 64.9, 64.6.

---

5.4.21. Synthesis of 7-Iodo-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bithieno[3,4-b][1,4]dioxine (BiEDOT-I)



A flame-dried Schlenk tube was equipped with BiEDOT (150 mg, 0.531 mmol, 1.00 equiv.) and dissolved in 10 mL of dry tetrahydrofuran (THF). A second Schlenk tube was equipped with *N*-iodosuccinimide (NIS) (119 mg, 0.531 mmol, 1.00 equiv.) and dissolved in 6 mL dry THF. Both solutions were cooled down to -84 °C and the NIS solution was added dropwise to the BiEDOT solution over a course of 30 minutes. After complete addition TLC control showed that most of the starting material had reacted but also that dihalogenated BiEDOT had formed. The reaction was subsequently terminated by the addition of water (100 mL). The formed precipitate was filtered off, washed with methanol (5 × 10 mL), dissolved in DCM and dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. 191 mg of an orange-colored mixture that contained the starting material, monohalogenated and dihalogenated BiEDOT was obtained.

From the compound mixture, four 5 mL–samples of a saturated acetonitrile solution were prepared, and the compound was isolated *via* preparative HPLC.

Yield: 45.6 mg, 21%.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ / ppm = 6.54 (s, 1H, 5-H), 4.39 – 4.19 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

#### 5.4.22. Polymerisation of solid state BIEDOT-films

##### **BiEDOT slurry**

First, BiEDOT (360 mg, 1,28 mmol) was dissolved in DMSO (9 mL) under stirring at room temperature. Then ethylene glycol-water (30 mL, 1:1) was slowly added to the solution. Afterwards the precipitated BiEDOT was centrifuged at 4000 rpm for 7 minutes, this procedure was repeated three times. The remaining yellow BiEDOT slurry was blade coated by hand (gap = 150  $\mu\text{m}$ , width = 0,5 cm) and dried with a hot-air gun at 220 °C.

##### **BiEDOT-film polymerisation**

Later,  $\text{FeTos}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (1,00 g, 1,48 mmol) was dissolved in tetraethylenglycol (10 mL) under vigorous stirring at room temperature. The oxidative solution ( $c_{\text{Fe}} = 100 \text{ mg/mL}$ ) was drop casted on three dried BiEDOT films. Then, each of the films were washed first with water and ethanol and then dried with a hot-air gun at 220 °C.

The following table shows the concentrations of the applied solutions, as well as the time passed before applying the washing solutions and the measured electrical conductivities.

$c(\text{FeCl}_3)$		5%	10%	15%	20%
5 min	X	X		15,62 S/cm	19,75 S/cm
10 min	X	X		14,2 S/cm	16,95 S/cm
15 min	X	X		17,30 S/cm	22,71 S/cm

X = No measurable films were acquired.

$c(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3)$	5%	7,5%	10%	12,5%	15%	20%
5 min	0,6 S/cm	1,84 S/cm	20,61 S/cm	X	X	X
10 min	1,45 S/cm	5,16 S/cm	11,22 S/cm	X	X	X
15 min	2,71 S/cm	7,88 S/cm	7,05 S/cm	X	X	X

X = No measurable films were acquired.



---

## 6. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Auswahl leitfähiger organischer Stoffe, kleine Moleküle (links) und Polymere (rechts), gemein sind die konjugierten Strukturen. ....	1
Abb. 2	PANI (oben), Emeraldin (unten).....	2
Abb. 3	Struktur von undotiertem Polyacetylen. ....	3
Abb. 4	<i>Links</i> : Auswahl an offenkettigen und cyclischen Alkoxythiophen Strukturmotiven, R=Alkyl, <i>Rechts</i> : Das bicyclische Thiophenderivat EDOT .....	5
Abb. 5	PEDOT:PSS und PEDOT:Tos, zwei großtechnisch sehr relevante leitfähige organische Polymere. ....	6
Abb. 6	Qualitativer Vergleich von Leitfähigkeit $\sigma$ , Seebeck-Koeffizient $\alpha$ und thermischen Leitfähigkeit $\kappa$ von verschiedenen Materialien und deren Auswirkung auf Z. ....	17
Abb. 7	Typischer kommerziell erhältlicher thermoelektrischer Generator. ....	18
Abb. 8	Der OTEG in einer Temperaturdifferenz. ....	20
Abb. 9	ZT-Werte der nach Sun <i>et al.</i> synthetisierten PolyMetts - Poly(Na[Ni-ett]) (Quadrate) Poly(Cu[Cu-ett]) (Dreiecke) Poly(K[Ni-ett]) (Kreise). ....	22
Abb. 10	Per Dispenserdruck aufgetragene PolyMett Struktur auf Kapton Folie.....	23
Abb. 11	Publikationszahlen der <i>Web of Science</i> Suche nach „PEDOT & thermoelectric“ (Stand Oktober 2018) <sup>[84]</sup> .....	25
Abb. 12	Einfluss des Oxidationslevels von PEDOT:Tos auf dessen thermoelektrische Eigenschaften. ....	26
Abb. 13	An einer Rolle-zu-Rolle Druckmaschine siebgedrucktes PEDOT:Tos auf 1,4 $\mu\text{m}$ PEN-Folie.....	30
Abb. 14	Vergleich der Viskositätseigenschaften des in dieser Dissertation untersuchten PEDOT-Fluids mit einer umgekippten Flasche Ketchup.....	35
Abb. 15	Gerakelte PEDOT-Probe auf einem handelsüblichen Objektträger (links), Trocknen des aufgerakelten PEDOT-Fluids mittels Heißluft (rechts). ....	36
Abb. 16	Trocknung eines final mit PEDOT beschichteten und mit Silberleitlack kontaktierten Objektträger (links), Messung des elektrischen Widerstandes mit einem Multimeter (rechts). ....	36
Abb. 17	Aus binärem Lösungsmittelgemisch dargestellter PEDOT-Film (links), aus mTEG dargestelltem PEDOT-Film (rechts), POLMIC-Aufnahme.....	38
Abb. 18	Untersuchte Formamid-, Acetamid-, Lactam und Harnstoff-Derivate. ....	53
Abb. 19	Übersicht der umgesetzten Amid-Derivate und der Einfluss auf die elektrischen Leitfähigkeiten der Beschichtungen aus den Polymerisationsreaktionen zu PEDOT , Legende zur Beschreibung (unten rechts). ....	54

---

Abb. 20	Identifizierte, leistungsfördernde Amide für die Polymerisationsreaktion.....	55
Abb. 21	Synthese des untersuchten PEDOTs (links), GIWAX Aufnahmen der PEDOT:Tos Filme (unten). .....	57
Abb. 22	Synthese des untersuchten PEDOTs (links), GIWAX Aufnahmen der PEDOT:Tos Filme (unten). .....	58
Abb. 23	Rolle-zu-Rolle Druckmaschine der InnovationLab GmbH. <sup>[113]</sup> .....	66
Abb. 24	IT & Heißlufttrockner der Druckmaschine (links), KIT IR-Trocknungseinheit (rechts). 68	
Abb. 25	Schlechte Druckbilder, Starkes Verschmieren des PEDOT:Tos beim rotativen Siebdruck (links), schwächeres Verschmieren (rechts). .....	68
Abb. 26	Deutlich ist die gewünschte gleichmäßige Verteilung des Druckfluids am Gummirakel des rotativen Siebdruck zu erkennen (links), komplett bedruckte 1,4 µm Folie mit Einlauf in die Trocknungseinheit (rechts). .....	71
Abb. 27	Meridionale Betrachtung der GIWAX-Aufnahme zur Polymerisation von Festphasen BiEDOT zu PEDOT (links, reines BiEDOT; rechts, PEDOT:Tos). .....	76
Abb. 28	Aufskalierung der Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT:Tos mittels Zahnscheibenrührer. ....	78
Abb. 29	Schmierendes Druckbild an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine ohne rheologische Anpassung des PEDOT:Tos (links), gutes Druckbild nach additiverter Anpassung des PEDOT:Tos (rechts). .....	78

## 7. Tabellenverzeichnis

Table 1	Ausbeute bei unterschiedlichen THF Temperaturen bei n-Buthyllithium Zugabe. ....	61
Table 2	Eingesetzte Menge an EDOT im Reaktor sowie Ausbeuten an BiEDOT.....	61
Table 3	Durchgeführte Aufskalierung der Polymerisationsreaktion von BiEDOT zu PEDOT:Tos .....	65
Table 4	Angesetzten Formulierungen zu siebdruckfähigem PEDOT:Tos.....	67
Table 5	Siebdruckbilder von PEDOT:Tos mit dem Additiv PEO (M <sub>v</sub> 5.000.000), verdruckt an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine (Skala in cm).....	69
Table 6	Siebdruckbilder von PEDOT:Tos mit dem Additiv PEO (M <sub>v</sub> 8.000.000), verdruckt an der Rolle-zu-Rolle Druckmaschine (Skala in cm).....	70
Table 7	Werte der polymerisierten BiEDOT-Halogenid Mischungen .....	74

---

## 8. Schemataverzeichnis

<b>Schema 1</b>	Mögliche alpha- bzw. beta-Polymerisate aus Thiophen. ....	3
<b>Schema 2</b>	Herstellung von regioregularem P3HT nach Yokozawa <i>et al.</i> <sup>[23]</sup> .....	4
<b>Schema 3</b>	Darstellung von 3,4-Ethylendioxythiophen. <sup>[26]</sup> .....	5
<b>Schema 4</b>	Darstellung von PEDOT:Tos mittels oxidativer <i>in situ</i> Polymerisation.....	7
<b>Schema 5</b>	Polymerisation von EDOT zu PEDOT:Tos mittels Additiven nach Eunkyong <i>et al.</i> <sup>[48]</sup> 7	7
<b>Schema 6</b>	Reaktionsgleichung zur Synthese von PEDOT:PSS (oben), Ausschnitt aus der polymeren Struktur von PEDOT:PSS (unten). ....	8
<b>Schema 7</b>	Mechanismus zur Polymerisation von EDOT durch Eisen(III) in Gegenwart von Na-PSS in wässrigem Millieu (oben), Oxidation von Eisen(II)-Salzen mittels Kaliumperoxodisulfat (unten). ....	9
<b>Schema 8</b>	Aufreinigung einer PEDOT:PSS Reaktionslösung mittels Anionen- und Kationentauscherharze (Schematische Darstellung der Tauscherharze).....	10
<b>Schema 9</b>	Darstellung des Verlaufs eines Siebdruckdurchganges (Seitenansicht oben, Vogelperspektive unten).....	12
<b>Schema 10</b>	Seitenansicht einer Druckwalze (links), Nahansicht der Siebdruckwalze (rechts) Druckerpaste (blau) und Gummirakel (grün).....	12
<b>Schema 11</b>	Schematische Darstellung eines Thermoelektrischen Generators. <sup>[55]</sup> .....	14
<b>Schema 12</b>	ZT-Werte von verschiedenen thermoelektrisch aktiven Materialien. <sup>[60]</sup> .....	15
<b>Schema 13</b>	Patentiertes Verfahren zum gedruckten, gewickelten und gefalteten organischen thermoelektrischer Generator kurz: oTEG (links), gefertigter gewickelter und gefalteter oTEG (rechts).....	19
<b>Schema 14</b>	Synthese und Druck von Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,8</sub> Se <sub>0,2</sub> -Tinten.....	21
<b>Schema 15</b>	Synthese von Poly(Na[Ni-ett]) nach Sun <i>et al.</i> ....	22
<b>Schema 16</b>	Radiales Design nach Yee <i>et al.</i> mit n- und p-Material (links), Leistungsoutput des radial-TEGs (rechts). <sup>[77]</sup> .....	23
<b>Schema 17</b>	Darstellung von prozessierbaren Titandisulfid nach Kuomoto <i>et al.</i> <sup>[79]</sup> , ZT-Werte von Titandisulfid (schwarz, Einkristall; rot, Hybridfilm) .....	24
<b>Schema 18</b>	PEDOT:PSS nach EG-Behandlung (oben, PEDOT = blaue Kasten, PSS = graue Linien), ZT-Werte von behandelten PEDOT:PSS Proben (unten).....	26
<b>Schema 19</b>	Synthese von BiEDOT aus EDOT.....	28
<b>Schema 20</b>	Polymerisationsreaktion von BiEDOT durch Eisen(III)-Tosylat in Gegenwart der Additive mPEG und PEO.....	29
<b>Schema 21</b>	Prozessführung zur Polymerisation von BiEDOT (oben), Vergleich PEDOT:Tos-Formulierungen mit kommerzieller PEDOT:PSS Siebdruckpaste (unten). ....	29

---

<b>Schema 22</b>	Hauptstränge dieser Dissertation, mit dem Fokus Prozessoptimierung der Polymerisation von BiEDOT.....	31
<b>Schema 23</b>	Aufskalierung der BiEDOT Synthese, Polymerisation und Rolle-zu-Rolle Druck. 32	
<b>Schema 24</b>	Wichtige Stellschrauben der Prozessführung (mit Blitzen gekennzeichnet). <sup>[55]</sup> 33	
<b>Schema 25</b>	Weiterentwickeltes Prozessschema zur Synthese des PEDOT:Tos-Fluids für diese Dissertation.....	34
<b>Schema 26</b>	Reproduzierbarkeit der PEDOT:Tos-Synthese anhand 6 paralleler Versuche mit Triethylenglykolmonomethylether als Lösungsmittel.....	39
<b>Schema 27</b>	Reproduzierbarkeit der PEDOT:Tos-Synthese anhand 6 paralleler Versuche mit Triethylenglykol als Lösungsmittel zur Bestimmung der Standardabweichung.....	40
<b>Schema 28</b>	Reaktionsführung mit aromatischen Sulfonsäure Additiven (links), spezifische elektrische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit zu den Additiven ( <b>schwarz</b> FeCl <sub>3</sub> , <b>rot</b> FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ).....	41
<b>Schema 29</b>	Einfluss der alkylierten sulfonhaltigen Additive auf die PEDOT Darstellung in Gegenwart von Eisen(III)-Chlorid ( <b>schwarz</b> ) oder -Tosylat ( <b>rot</b> ). ....	42
<b>Schema 30</b>	Beispielhafte Synthese eines Formiat-PEDOT Komplexes, während der Trocknung durch Erhitzen sollte die Reduktion durch Hydrid des Formiats erfolgen. ....	43
<b>Schema 31</b>	Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT in Gegenwart von Natriumformiat oder Ameisensäure. ....	44
<b>Schema 32</b>	Polymerisation von BiEDOT zu PEDOT in Gegenwart von Natriumformiat oder Cäsiumformiat. ....	46
<b>Schema 33</b>	Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Natriumformiat unter Baseneinfluss (oben), Einfluss der Basen Lutidin und Kaliumacetat auf die thermoelektrischen Eigenschaften (unten).....	47
<b>Schema 34</b>	Möglicher Mechanismus zur Reoxidation der Hydrothiophen Verbindungen. .	48
<b>Schema 35</b>	Stickstoffhaltige Basen in der Polymerisationsreaktion von BiEDOT (oben), elektrische Leitfähigkeit der korrespondierenden PEDOT-Filme (unten). ....	49
<b>Schema 36</b>	Polymerisation von BiEDOT mit der Base Lutidin zu verschiedenen Zeiten und Äquivalenten an Base. ....	50
<b>Schema 37</b>	Mögliche Koordination von NMP an Eisen(III)-Tosylat. ....	52
<b>Schema 38</b>	Durchgeführte Reaktion (oben), Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Gehalt an 2-Pipridone (unten). ....	56
<b>Schema 39</b>	AFM Aufnahme (links) und POLMIC-Aufnahme (rechts) von in Triethylenglykol synthetisierten PEDOT:Tos (oben) .....	58

---

---

<b>Schema 40</b>	AFM Aufnahme (links) und POLMIC-Aufnahme (rechts) von in Tetraethylenglykol synthetisiertem PEDOT:Tos (oben).....	59
<b>Schema 41</b>	Ullmann-Kupplung von EDOT zum EDOT-Dimer, dem BiEDOT (links), Synthesereaktor (rechts).....	60
<b>Schema 42</b>	Aufskalierung der PEDOT-Drucktinten Synthese mittels Ultra Turrax als Mischorgan, Ausbeute 300 Gramm PEDOT-Fluid. ....	62
<b>Schema 43</b>	Aufskalierung der PEDOT-Drucktinten Synthese mittels Ultra Turrax als Mischorgan, Ausbeute 565 Gramm PEDOT-Fluid. ....	63
<b>Schema 44</b>	Durchgeführte Polymerisationsreaktion (oben), vor der Aufskalierung (links), <i>doughnut</i> Effekt am Polymerisationsgemisch durch den Zahnscheibenrührer (mitte), Aufgereinigtes PEDOT-Fluid (rechts).....	64
<b>Schema 45</b>	Erste Versuche zur Synthese und Polymerisation des monochlorierten BiEDOTs mit erwarteter Struktur des Produkts.....	72
<b>Schema 46</b>	Durch Sergej Baraban durchgeführten Synthesewege zu den entsprechenden BiEDOT-Derivaten. (% <b>in fett</b> entspricht Ausbeute des Reinstproduktes nach HPLC-Aufreinigung oder optimierter Syntheseführung) .....	73
<b>Schema 47</b>	Polymerisation der halogenierten BiEDOT-Derivate zur angenommenen Dihalogenid PEDOT-Struktur. ....	73
<b>Schema 48</b>	Polymerisation von BiEDOT-Filmen zu PEDOT mittels <i>drop cast</i> Methode....	75
<b>Schema 49</b>	Verlauf der Polymerisation des festen BiEDOT-Films mit Hilfe von GIWAX-Aufnahmen dargestellt (links, reines BiEDOT; mitte, BiEDOT PEDOT:Tos Mischung; rechts, reines PEDOT:Tos) .....	76
<b>Schema 50</b>	Vergleich der alten Prozessführung mit der neu entwickelten Prozessführung die in dieser Dissertation entwickelt wurde. ....	77
<b>Schema 51</b>	Schematic depiction of the Seebeck coefficient measurement device. <sup>[115]</sup> .....	81

---

## 9. Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
Abb	Abbildung
acac	Acetylacetonat
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraft Mikroskop)
AG	Aktien Gesellschaft
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bismuttellurid
BiEDOT	2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene)
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDOT	3,4-Ethylenedioxythiophen
FWEHM	Full Width With Half Maximum (Halbwertsbreite)
GIWAX	<i>Grazing Incidence Wide Angle X-Ray</i>
HOMO	highest occupied molecule orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
IR	Infrarot
IWS	Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik
K	Kelvin
Kappa	thermische Leitfähigkeit
L	Liter
LTI	Lichttechnische Institut
LUMO	lowest occupied molecule orbital (niedrigstes besetztes Molekülorbital)
mL	Milliliter
Mn	Zahlenmittel von Polymeren
mPas	Viskosität
mPEG	Polyethylenglykol monomethylether
mTEG	Tirethylenglykolmonomethylether
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Mv	Viskositätsmittel von Polymeren
Mw	Gewichtsmittel von Polymeren
NaPSS	Natrium Polystyrolsulfonat
NBS	N-Bromsuccinimid
NCS	N-Chlorsuccinimid
NFSI	N-Fluorsulfonimide
NIS	N-Iodsuccinimid
NMP	N-Methylpyrrolidone

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz Spektroskopie)
OFET	organic field effect transistor (organischer Feldeffekt Transistor)
OLED	<i>organic light emitting diode</i> (organische Licht emittierende Diode)
OPV	<i>organic photovoltaik</i> (organische Photovoltaik)
oTEG	organischer thermoelektrischer Generator
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PAc	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PEDOT	Poly-(3,4-Ethylendioxythiophen)
PEN	Polyethylennaphthalat
PEO	Polyethylenoxid
pH	potentia hydrogenii <i>Polarization Microscopy</i> (Polarisations Mikroskop)
POLMIC	
PPE	Polyphenylethylen
PPEG	Polypropylethylenglykol
PSS	Polystyrolsulfonat
PVDF	Polyvinylidifluorid
RT	<i>Raumtemperatur</i>
S/cm	Siemens pro cm
T	Temperatur
TEG	thermoelektrischer Generator
THF	<i>Tetrahydrofuran</i>
TIPS	Triisopropylsilan
Tos	Tosylat
TPD	1,3,4,6-Tetrathiapentalen-2,5-dione
U/min	Umdrehungen pro Minute
ZT	Einheitslose Gütezahl für Thermoelektrika
µm	Mikrometer
µV/K	<i>Seebeck-Koeffizient</i>

---

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] A. Facchetti, *Chemistry of Materials Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733.
- [2] S. A. Jenekhe, D. Zhu, *Polymer Chemistry Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5142.
- [3] M. Hamzah, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya, H. N. M. Mahmud, *Conjugated conducting polymers: A brief overview*, **2007**, p. 63.
- [4] T. K. Das, S. Prusty, *Polymer-Plastics Technology and Engineering Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2012**, *51*, 1487.
- [5] M. D. Levi, D. Aurbach, *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 902.
- [6] J. T. E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang, Y. Li, *Journal of Materials Chemistry C J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8654.
- [7] Zhou,X., Pfeiffer,M., Blochwitz,J., Werner,A., Nollau,A., Fritz,T., Leo,K., *Applied Physics Letters Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 410.
- [8] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Organic Electronics* **2001**, *2*, 97.
- [9] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Progress in Polymer Science* **1998**, *23*, 277.
- [10] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 783.
- [11] M. Aldissi, *Synthetic Metals* **1984**, *9*, 131.
- [12] J. Tsukamoto, *Advances in Physics Advances in Physics* **1992**, *41*, 509.
- [13] H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 3.
- [14] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, M. S. Freund, *Chemistry of Materials Chem. Mater.* **2017**, *29*, 10248.
- [15] H. Mario, L. T. a. O. N. Michael, *Current Organic Chemistry* **2011**, *15*, 3263.
- [16] R. S. Bobade, *polyeng* **2011**, *31*, 209.
- [17] R. D. McCullough, S. P. Williams, *Journal of the American Chemical Society J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11608.
- [18] K. A. Murray, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synthetic Metals* **1996**, *76*, 161.
- [19] R. D. McCulloch, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, L. Miller, *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 279.
- [20] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
- [21] S. Agbolaghi, S. Zenoozi, *Organic Electronics* **2017**, *51*, 362.



- 
- [22] T. Higashihara, E. Goto, *Polymer Journal* **2014**, *46*, 381.
- [23] Z. Xue, D. He, X. Xie, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1663.
- [24] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, *DE3813589A1*
- [25] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, **2010**,
- [26] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2437.
- [27] Webseite aufgerufen am 11.07.2018, Link:  
[https://www.heraeus.com/media/media/group/doc\\_group/products\\_1/conductive\\_polymers\\_1/HNBI70006\\_CLEVIOS\\_FL\\_Innovate\\_04.pdf](https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/conductive_polymers_1/HNBI70006_CLEVIOS_FL_Innovate_04.pdf)
- [28] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Ľňpik, J. Kois, *Synthetic Metals* **2005**, *152*, 81.
- [29] Y. Ding, M. Invernale, G. Sotzing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1588.
- [30] R. Gangopadhyay, B. Das, M. Molla, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43912.
- [31] H. Ju, J. Kim, *Chemical Engineering J.* **2016**, *297*, 66 - 73.
- [32] S. Lee, H. Park, S. Kim, W. Son, I. Cheong, J. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7288.
- [33] S. Liu, H. Deng, Y. Zhao, S. Ren, Q. Fu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1910.
- [34] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, L. Van, J. E. Verdonck, L. Leenders, *Synthetic Metals* **2003**, *135-136*, 115.
- [35] H. Park, S. Lee, F. Kim, H. Choi, I. Cheong, J. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6532.
- [36] A. W. Rinaldi, R. Matos, A. F. Rubira, O. P. Ferreira, E. M. Giroto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1710.
- [37] S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, K. De, M M, S. Schrader, *Chemical Physics Letters* **2004**, *394*, 339.
- [38] H. Yan, T. Jo, H. Okuzaki, *Polym. J.* **2009**, *41*, 1028.
- [39] Z. Zhang, G. Chen, H. Wang, X. Li, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 149.
- [40] Z. Zhao, M. Moussa, G. Shi, Q. Meng, R. Wang, **2016**,
- [41] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.
- [42] M. Fabretto, D. R. Evans, M. Muller, *Patent* **2013**,
- [43] M. Fabretto, K. Zuber, C. Hall, P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1403.
- [44] M. Fabretto, M. Muller, K. Zuber, P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1846.
- [45] M. Fabretto, C. Jariego-Moncunill, J.-P. Autere, A. Michelmore, R. Short, P. Murphy, *Polymer* **2011**, *52*, 1725.
-

- 
- [46] M. Fabretto, D. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R. Short, G. Wallace, P. Murphy, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3998.
- [47] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber, P. Murphy, *Polymer* **2012**, *53*, 2146.
- [48] T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, E. Kim, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 788.
- [49] B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, G. Wallace, *Polymer* **2005**, *46*, 4664.
- [50] J. Wang, G. Cai, X. Zhu, X. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 109.
- [51] Zuletzt aufgerufen am 11.07.2018, Link:  
[https://www.heraeus.com/media/media/group/doc\\_group/products\\_1/conductive\\_polymers\\_1/TD\\_Clevios\\_S\\_V\\_4\\_Stab.pdf](https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/conductive_polymers_1/TD_Clevios_S_V_4_Stab.pdf)
- [52] A. Pettegree, *Reformation Reformation* **2006**, *11*, 220.
- [53] F. Krebs, M. Jorgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, N. D., Torben, J. Fyenbo, K. Larsen, J. Kristensen, *Krebs, F. C., Jorgensen, M., Norrman, K., Hagemann, O., Alstrup, J., Nielsen, T. D., Fyenbo, J., Larsen, K. & Kristensen, J. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-first public demonstration. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 422-441, **2009**, p. 422.
- [54] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 394.
- [55] S. Aslan, *Masterarbeit* **2013**, 1.
- [56] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Materials* **2008**, *7*, 105.
- [57] G. Ren, J. Lan, C. Zeng, Y. Liu, B. Zhan, S. Butt, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *JOM* **2015**, *67*, 211.
- [58] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Wan, K. Koumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24541.
- [59] A. Datta, J. Paul, A. Kar, A. Patra, Z. Sun, L. Chen, J. Martin, G. S. Nolas, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 3983.
- [60] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch, J. Zou, *Advanced Energy Materials Advanced Energy Mater.* **2017**, *8*, 1701797.
- [61] F. Curzon, L., Ahlborn, B., *American Journal of Physics American Journal of Physics* **1975**, *43*, 22.
- [62] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy & Environmental Science Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 466.
- [63] P. J. Taroni, I. Hoces, N. Stingelin, M. Heeney, E. Bilotti, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 534.
-

- 
- [64] Zuletzt aufgerufen am 11.07.2018, Link: <https://www.alphabetenergy.com/thermoelectric-advances/>, *alphabet energy inc.* **2018**,
- [65] M. Orrill, S. LeBlanc, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, n/a.
- [66] U. Lemmer, A. Gall, S. Kettlitz, M. Gültig, *WO2013185903A1* **2014**, 1.
- [67] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597.
- [68] S. W. Finefrock, H. Yang, H. Fang, Y. Wu, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2015**, *6*, 247.
- [69] J. H. We, S. J. Kim, G. S. Kim, B. J. Cho, *Journal of Alloys and Compounds 552 IS -*, 107.
- [70] L. Ren, X. Qi, Y. Liu, G. Hao, Z. Huang, X. Zou, L. Yang, J. Li, J. Zhong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4921.
- [71] J. Lee, H. Kim, L. Chen, S. Choi, M. N., Gyanesh, V. Varadan, *Development of Thermoelectric Inks for the Fabrication of Printable Thermoelectric Generators Used in Mobile Wearable Health Monitoring Systems*, **2013**,
- [72] D. Madan, Z. Wang, A. Chen, P. Wright, J. Evans, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11872.
- [73] T. Varghese, C. Hollar, J. Richardson, N. Kempf, C. Han, P. Gamarachchi, D. Estrada, R. J. Mehta, Y. Zhang, *Nature Publishing Group* **2016**, 1.
- [74] H. Poleschner, W. John, F. Hoppe, E. Fanghänel, S. Roth, *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 957.
- [75] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 932.
- [76] A. K. Menon, E. Uzunlar, R. M. W. Wolfe, J. R. Reynolds, S. R. Marder, S. K. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, n/a.
- [77] A. K. Menon, O. Meek, A. J. Eng, S. K. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, n/a.
- [78] A. Ramakrishnan, S. Raman, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Journal of Elec Materi* **2017**,
- [79] C. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, K. Koumoto, *Nano Energy 30 IS -*, 840.
- [80] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. B. X. Crispin, *Nature Materials* **2011**, *10*, 429.
- [81] O. Bubnova, X. Crispin, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9345.
- [82] O. Bubnova, M. Berggren, X. Crispin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16456.
- [83] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nature Materials* **2013**, *12*, 1.
- [84] <http://wcs.webofknowledge.com/>, **2018**,
- [85] N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. RANNOU, G. Laval, C. Celle, J.-P. SIMONATO, *J. Mater. Chem. C VL - IS -* **2013**,
-

- 
- [86] J. McCarthy, C. Hanley, L. Brennan, V. Lambertini, Y. Gun'ko, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 764.
- [87] J. Wang, K. Cai, S. Shen, *Organic Electronics* **2015**, 17, 151.
- [88] M. Culebras, C. Gomez, A. Cantarero, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 10109.
- [89] T.-C. Tsai, H.-C. Chang, C.-H. Chen, W.-T. Whang, *Organic Electronics* **2011**, 12, 2159.
- [90] J. Zhang, K. Zhang, F. Xu, S. Wang, Y. Qiu, *Composites Part B* **2018**, 136, 234.
- [91] R. Brooke, D. Evans, M. Dienel, P. Hojati-Talemi, P. Murphy, M. Fabretto, *J. Mater. Chem. C VL - IS -* **2013**, 1, 3353.
- [92] D. Evans, M. Fabretto, M. Mueller, K. Zuber, R. Short, P. Murphy, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14889.
- [93] E. M. Stewart, M. Fabretto, M. Mueller, P. J. Molino, H. J. Griesser, R. D. Short, G. G. Wallace, *Biomater. Sci.* **2013**, 1, 368.
- [94] K. Zuber, M. Fabretto, C. Hall, P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1503.
- [95] Y. Li, Y. Du, Y. Dou, K. Cai, J. Xu, *Synthetic Metals* **2017**, 226, 119.
- [96] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. Isikgor, J. Ouyang, *J Mater Sci: Mater Electron* **2015**, 26, 4438.
- [97] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, T. Ishida, *Materials* **2015**, 8, 732.
- [98] G. Sotzing, J. Reynolds, P. Steel, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 795.
- [99] H. Goto, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4914.
- [100] H. Goto, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, 50, 622.
- [101] J. Arias-Pardilla, P. Gimenez-Gomez, I. P. de, Alejandro, J. Segura, T. Otero, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4944.
- [102] J. Chen, C.-A. Dai, W.-Y. Chiu, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, 46, 1662.
- [103] S. L. Mcfarlane, B. A. Deore, N. Svenda, M. S. Freund, *Macromolecules* **2010**, 43, 10241.
- [104] M. C. Morvant, J. R. Reynolds, *Synthetic Metals* **1998**, 92, 57.
- [105] J. Lomas, J. Vaissermann, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 102.
- [106] E. Hwang, S. de, K, C. Seevers, J.-R. Li, J. Garno, E. Nesterov, *Langmuir* **2008**, 24, 9700.
- [107] S. de, K, E. Hwang, W. Serem, F. Fronczek, J. Garno, E. Nesterov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5430.
- [108] *BASF Patent, patent pending* **2018**
- [109] T. Kim, C. Park, J. Kim, K. Suh, *Synthetic Metals* **2005**, 149, 169.
- [110] K. Müller, K. Brooks, T. Autrey, *Energy & Fuels* **2017**, 31, 12603.
- [111] N. Sauer, R. Angelici, Y. Huang, W. Trahanovsky, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 113.
-

- 
- [112]I. Petsagkourakis, E. Pavlopoulou, G. Portale, B. A. Kuropatwa, S. Dilhaire, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Scientific Reports* 6, 30501 EP.
- [113]Zuletzt aufgerufen am 11.07.2018, Link:  
[https://www.innovationlab.de/uploads/Printing\\_Stage\\_3\\_Gallus\\_RCS330.jpg](https://www.innovationlab.de/uploads/Printing_Stage_3_Gallus_RCS330.jpg) **2018**,
- [114]Patent *JP2013125705*.
- [115]S. Baraban, *Masterarbeit* **2018**,
- [116]P. Wei, T. Menke, B. Naab, K. Leo, M. Riede, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3999.

---

## 11. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und dabei keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder gesamt noch in Teilen einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Karlsruhe, den \_\_\_\_\_

---

Unterschrift (Silas M. Aslan)

---

## Danksagung

Herzlich Danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. Stefan Bräse für die Möglichkeit unter seiner Schirmherrschaft meine Dissertation zu fertigen. Für die ständige Bereitschaft und den Input seinerseits bin ich sehr dankbar.

Mein Dank geht auch an Prof. Uli Lemmer, der mir die Möglichkeit gab in den Räumlichkeiten des LTIs und am Inkubator Unterschlupf zu finden. Dies gab mir den Raum mich in Ruhe dem Projekt prozessierbarer thermoelektrischen Materialien zu widmen.

Zusätzlich geht mein Dank an die zwei ausdauernden Sekretärinnen Astrid Henne und Claudia Holeisen, die am LTI die geheimen Player im Hintergrund sind. Ohne euch läuft gar nichts rund, weiter so!

Im Rahmen dieser Dissertation geht mein Dank vor allem an meine ehemaligen und stellenweise derzeit noch aktiven HiWis, Praktikanten, Bachelorstudenten, Masterstudenten und Werkstudenten in chronologischer Reihenfolge: Jasper Möhler, Rafael Mayorga Gonzalez, Felix Reul, Lea Winter, Philipp Avon, Ecem Aydan, Patrick Lieber, Simon Spiegel, Tolga Yildiz, Jaroslav Knack, Alexander Lutz, Sergej Baraban, Yuan-Yuan Peng, Nina Barzen und Lukas Richter. Ohne euch wären die zahlreichen neuen Erkenntnisse in diesem kurzen Zeitraum niemals möglich gewesen! Ich wünsche euch das Beste auf eurer persönlichen Laufbahn.

Weiterhin möchte ich mich bei Verena Schendel bedanken, die während ihres PostDocs am LTI einen maßgeblichen Beitrag zur analytischen Untersuchung der von mir erstellten Materialien beigetragen hat. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Tomasz Marszalek vom MPIP in Mainz für die aufschlussreichen POM, AFM und vor allem GIWAX-Aufnahmen bedanken.

Mein besonderer Dank geht an das *tego-energy* (jetzt: otego GmbH) Mitgründerteam André Gall, Frederick Lessmann und Matthias Hecht. Ohne sie wäre ich gar nicht auf dem Gebiet der Thermoelektrik unterwegs und hätte mich schon gar nicht erst auf die Achterbahnfahrt Start-Up getraut. Durch euch erfahre ich eine sehr intensive Zeit in der ich jetzt schon sehr viel gutes als auch schlechtes erfahren, dazugelernt und erkannt habe.

Herzlich möchte ich auch Sigfried Kettlitz danken, der zusammen mit André Gall ursprünglich das Thema gedruckte Elektronik am LTI feinpolierte und uns dann nach seiner Promotion im

---

Jahre 2015 aufgrund aufregender Tischtennisschlägerbeläge verließ. Vielen Dank für den immer noch aktiven witzigen Kontakt!

Weiterhin möchte ich mich beim ganzen AK Bunz aus Heidelberg bedanken. Während der Masterarbeit und den ersten 1,5 Jahren, die ich im Spagat zwischen KIT und Universität Heidelberg verbrachte habt ihr immer für eine durchgeknallte lustige Atmosphäre gesorgt. Ich vermisse euch!

Hierbei gilt mein besonderer Dank meinem guten Freund, ehemaligen Mitbewohner, 1.Semester-Labortisch-Partner, Osteuropareiseorgansiator und Schnade Mitläufer Ost- & Westwegbegleiter Dr. rer. nat. PostDoctoritis Florian Geyer! Auf viele weitere Jahrzehnte spitzbub und blödel Kontakt. ;-)

Nicht zu vergessen sind meine ehemaligen Mentoren an deren Führung, Diskussionsbereitschaft, Wissen und aufgewendete Zeit ich mich immer gerne erinnere. Danken möchte ich hier besonders: Dr. rer. nat. Matthias Rudolph (Bachelorarbeit), Prof. PhD. John Bower (ERASMUS-Supervisor), Jens Engelhardt (Homogenkatalyse Praktikum), Dr. rer. nat. Manuel Hamburger (Masterarbeit & Teile der Promotion), Dr. rer. nat. Florian Golling (Teile der Promotion). Den schlechten Beispielen, die hier nicht genannt wurden, ebenfalls Danke. Aus allem solle die beste Erkenntnis gezogen werden auch wenn sie lautet: So nicht.

Schlussendlich gilt mein herzlicher Dank meinen beiden seit Jahrzehnten geschiedenen und mittlerweile wieder glücklich (anderweitig) verheirateten Elternteilen Uta Weigel-Aslan und Mehmet Wagner die mich finanziell als auch mental unterstützen. Ohne euch wäre dieser Lebensweg niemals zu beschreiten gewesen!

Zu guter Letzt geht mein persönlicher Dank an meinen ehemaligen Oberstufen Chemielehrer Wolfgang Hafner. Wolfgang, Dein unerbittliches Engagement und mitgebrachte Motivation zu jeder neuen Chemiestunde hatte mich damals darin bestärkt den Weg der Chemie zu gehen! Danke Dir, ich wünsche Dir alles Gute!

Mein Dank geht auch an das Universum und an das zufällige Geschenk ein Mensch zu sein.