

**Organische Solarzellen:  
Synthese und Stabilisierung tensidfreier organischer  
Halbleiterdispersionen**

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)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Philipp Marlow  
geb. in Neumarkt i.d.OPf.

1. Referent:	Prof. Dr. Stefan Bräse
2. Referent:	apl. Prof. Dr.-Ing. Alexander Colsmann
Tag der mündlichen Prüfung:	19.07.2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

## Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Herstellung tensidfreier Nanopartikeldispersionen organischer Halbleiter. Die Forschung an diesem Thema motiviert sich aus der Diskussion, ob die üblicherweise beim Druckprozess organischer Solarzellen verwendeten, giftigen und umweltschädlichen organischen Lösungsmittel durch umweltfreundlichere Alternativen ersetzt werden können. In der Vergangenheit wurde bereits gezeigt, dass tensidfreie Nanopartikeldispersionen aus einem Gemisch der organischen Halbleiter Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und Inden-C<sub>60</sub>-bisaddukt (ICBA) in Ethanol mit einer einfachen Fällungsmethode zugänglich sind und eine attraktive Alternative zur Verwendung chlorierter Lösungsmittel darstellen. Die Übertragung dieses vielversprechenden Ansatzes auf effizientere organische Halbleiter scheiterte bislang an der geringen kolloidalen Stabilität der Dispersionen. Daran anknüpfend bestand die Zielsetzung dieser Arbeit darin, Kriterien für die Bildung stabiler Dispersionen zu erarbeiten und schließlich die Anwendbarkeit der Fällungsmethode auf beliebige organische Halbleiter zu beurteilen.

Ausgehend von Fällungen von P3HT in Ethanol wurde der Mechanismus der Partikelbildung und -stabilisierung untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass eine elektrostatische Stabilisierung die zentrale Voraussetzung für die Bildung stabiler Dispersionen darstellt und weiterhin einen großen Einfluss auf die resultierende Partikelgröße hat. Zur Erklärung wurde ein Modell entwickelt: Nach Fällung im Nichtlösungsmittel kollabieren die Polymerketten und agglomerieren zu annähernd sphärischen Partikeln. Mit zunehmender Oberflächenladung und Partikelgröße steigt die repulsive Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln an, sodass der Agglomerationsprozess je nach Stabilisierung bei kleineren oder größeren Partikeln zum Erliegen kommt.

Optische Anregung, Oxidation oder Protonierung des Polymers wurden als Methoden identifiziert, um eine Partikelladung zu erzeugen und somit die elektrostatische Stabilisierung zu erhöhen. Ohne zugesetzte Oxidationsmittel muss der Ladungsaustausch mit dem Dispersionsmedium stattfinden. Als besonders geeignete Dispersionsmedien für P3HT stellten sich die meisten protischen Lösungsmittel heraus, was eine Ladungserzeugung durch Protonierung nahelegt.

Eine umfangreiche Versuchsreihe mit weiteren halbleitenden Polymeren führte zu der Schlussfolgerung, dass eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung vor allem mit leicht ionisier-

baren Polymeren gelingt. Nur wenige kommerziell erhältliche organische Halbleiter erfüllen dieses Kriterium, was die zuvor nicht erfolgreiche Übertragbarkeit der Fällungsmethode erklärt. Schließlich wurde in der Arbeit die Co-Fällung von P3HT mit verschiedenen Akzeptoren untersucht, mit dem Ziel, durchmischte Nanopartikel zu erhalten, wie sie für die Herstellung organischer Solarzellen benötigt werden. Hierbei wurde eine generelle Tendenz zur Sedimentation des Akzeptors beobachtet, wobei das Ausmaß dieser Separation vom jeweiligen Halbleiter abhing. Dispersionen mit ausgeprägter Separation des Akzeptors eigneten sich nicht zur Herstellung organischer Solarzellen. Neben ICBA zeigte auch Phenyl-C<sub>71</sub>-Buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM) eine geringe Separation und eine gute Durchmischung mit P3HT. Aus den P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Dispersionen wurden organische Solarzellen mit gutem Wirkungsgrad hergestellt. In der Summe wurden zahlreiche Kriterien für die Bildung stabiler, tensidfreier Nanopartikel-dispersionen aus organischen Halbleitern identifiziert. Diese Kriterien werden nur von wenigen der derzeit gebräuchlichen organischen Halbleitern erfüllt.

# Publikationen

## Veröffentlicht in referierten Fachjournalen

- S. Saxena, **P. Marlow**, J. Subbiah, A. Colsmann, W. W. H. Wong, D. J. Jones, „Pyridine End-Capped Polymer to Stabilize Organic Nanoparticle Dispersions for Solar Cell Fabrication through Reversible Pyridinium Salt Formation“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 36044–36052 (2021).

## In Vorbereitung

- **P. Marlow**, F. Manger, K. Fischer, C. Sprau, A. Colsmann, „Controlling the size distribution of surfactant-free organic semiconductor dispersions by illumination“, in Vorbereitung.



## Betreute studentische Arbeiten

- Jan Ehrmann, *Stabilisierung organischer Nanopartikeldispersionen durch Zugabe von Säure*, Bachelorarbeit, 2018.
- Roger Laguarda Alapont, *Novel stabilizers for P3HT:ICBA nanoparticle dispersions*, Masterarbeit, 2018.
- Amer Hasecic, *Separation von Akzeptoren und Donatoren in organischen Nanopartikel-dispersionen*, Bachelorarbeit, 2020.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>i</b>
<b>Publikationen</b>	<b>iii</b>
<b>Betreute studentische Arbeiten</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie der Nanopartikel-Bildung</b>	<b>5</b>
2.1 Organische Halbleiter . . . . .	5
2.1.1 Das Molekülorbitalmodell . . . . .	5
2.1.2 Interpretation und Grenzen des MO-Modells . . . . .	7
2.1.3 Organische Halbleiter in kondensierter Phase . . . . .	11
2.1.4 Organische Solarzellen . . . . .	14
2.2 Mischbarkeit und Phasenseparation . . . . .	15
2.2.1 Bedingungen für Phasengleichgewichte . . . . .	16
2.2.2 Löslichkeitsgleichgewicht eines Feststoffs . . . . .	17
2.2.3 Mischbarkeit von Flüssigkeiten und Polymeren . . . . .	18
2.2.4 Phasenseparation und Phasendiagramme . . . . .	22
2.2.5 Keimbildung . . . . .	28
2.2.6 Konformation von Polymeren . . . . .	32
2.3 Stabilität von Nanopartikel-Dispersionen . . . . .	34
2.3.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung . . . . .	35
2.3.2 Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	39
2.3.3 Gesamtwechselwirkung . . . . .	44
<b>3 Präparationstechniken</b>	<b>49</b>
3.1 Nanopartikel-Synthese . . . . .	49
3.2 Schichtabscheidung und Herstellung organischer Solarzellen . . . . .	51
3.2.1 Rotationsbeschichtung . . . . .	52
3.2.2 Thermisches Verdampfen der Silberelektrode . . . . .	52

3.2.3	Solarzellenarchitektur . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>55</b>
4.1	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	55
4.2	Elektrophoretische Lichtstreuung . . . . .	61
4.3	UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie . . . . .	64
4.4	Photoelektronenspektroskopie an Luft . . . . .	65
4.5	Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung . . . . .	66
4.6	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	68
4.7	Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Der Fällungsmechanismus am Beispiel von P3HT</b>	<b>71</b>
5.1	Experimentelle Hinweise auf den Mechanismus . . . . .	71
5.1.1	Grundlegende Beobachtungen bei der Fällung von P3HT . . . . .	71
5.1.2	Elektrostatistische Stabilisierung . . . . .	73
5.1.3	Zusammenhang zwischen Stabilisierung und Partikelgröße . . . . .	74
5.2	Anwendung der Theorie auf Agglomeration und Fällung . . . . .	77
5.2.1	Modellierung der Agglomeration . . . . .	77
5.2.2	Modellierung des Fällungsprozesses . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Kontrolle der Nanopartikel-Synthese</b>	<b>87</b>
6.1	Stabilisierungsmethoden . . . . .	87
6.1.1	Einfluss von Beleuchtung auf die Fällung . . . . .	87
6.1.2	Stabilisierung durch chemische Reaktionen . . . . .	89
6.1.3	Mechanismus der Ladungserzeugung unter Beleuchtung . . . . .	96
6.1.4	Zeta-Potential von P3HT-Nanopartikeln . . . . .	109
6.2	Einfluss der Ausgangskonzentration . . . . .	112
6.3	Weitere Einflussfaktoren . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Übertragbarkeit der Fällungsmethode auf weitere Halbleiter</b>	<b>123</b>
7.1	Einfluss des Nichtlösungsmittels . . . . .	123
7.2	Übertragung der Fällungsmethode auf weitere Polymere . . . . .	132
7.2.1	Korrelation zwischen Stabilität und Ionisationspotential . . . . .	134
7.2.2	Beziehung zwischen Löslichkeit, Partikelgröße und Stabilität . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Donator-Akzeptor-Mischsysteme</b>	<b>141</b>
8.1	Co-Fällung von Donatoren und Akzeptoren . . . . .	141

---

8.1.1	Separate Fällung und Co-Fällung . . . . .	141
8.1.2	Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT . . . . .	143
8.1.3	Einfluss von Beleuchtung . . . . .	146
8.1.4	Konzentrationsabhängigkeit der Co-Fällung . . . . .	147
8.2	Modellbildung zum Separationsverhalten . . . . .	150
8.2.1	Mischbarkeit im Nanopartikel . . . . .	150
8.2.2	Keimbildung in gemischter Lösung . . . . .	152
8.2.3	Agglomeration bei der Co-Fällung . . . . .	155
8.3	Solarzellen aus P3HT:PC <sub>71</sub> BM-Nanopartikeln . . . . .	157
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
<b>A</b>	<b>Kolloidchemische Grundbegriffe</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Verwendete Halbleiter</b>	<b>173</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>181</b>
<b>D</b>	<b>Matlab-Code: Smoluchowski-Koagulation</b>	<b>187</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>197</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>211</b>



# 1 Einleitung

Angesichts des fortschreitenden anthropogenen Klimawandels besteht dringender Handlungsbedarf, die Energieversorgung der Menschheit zu dekarbonisieren. Diese Erkenntnis schlägt sich inzwischen auch in internationalen Abkommen und nationalen Strategien nieder. So haben sich im Rahmen des Pariser Klimaabkommens von 2015 bislang 191 Staaten dazu verpflichtet, durch Maßnahmen der Emissionsbegrenzung den globalen Temperaturanstieg auf deutlich unter  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen und „Anstrengungen zu unternehmen“, den Temperaturanstieg sogar bei unter  $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu halten [1, 2]. In Europa wurden die damit verbundenen Handlungsanforderungen im European Green Deal zusammengefasst und verfolgen das Ziel, die Netto- $\text{CO}_2$ -Emissionen bis zum Jahr 2050 auf Null zu senken [3].

Insbesondere die Nutzung der Sonnenenergie wird als wichtiger Bestandteil einer nachhaltigen Energieerzeugung gesehen. Ein einfacher Vergleich der jährlichen Strahlungsleistung der Sonne mit dem jährlichen Energiebedarf Deutschlands zeigt, dass die Sonne hierfür ausreichend Energie zur Verfügung stellt. So beträgt die jährliche Sonneneinstrahlung hierzulande im Mittel etwa  $1000\text{ kWh}$  pro Quadratmeter [4]. Auf die gesamte Landfläche Deutschlands gerechnet, ergibt sich daraus eine jährliche Strahlungsenergie von  $3,6 \cdot 10^{17}\text{ Wh}$ . Der Strombedarf lag im Jahr 2018 bei  $5,13 \cdot 10^{14}\text{ Wh}$ , bei einem Gesamtenergiebedarf (d.h. inklusive Wärmeenergie und Brennstoffe) von  $2,5 \cdot 10^{15}\text{ Wh}$  [5].

Zur Deckung des Energiebedarfs mittels Photovoltaik sind dennoch erhebliche Flächen und große Photovoltaik-Installationen nötig. Um eine Konkurrenz mit landwirtschaftlich genutzten und naturbelassenen Flächen zu reduzieren, sollten zuerst bereits versiegelte Flächen wie Dächer und Gebäudefassaden genutzt werden. Auch eine Strategie zur Reduzierung des Ressourcenverbrauchs beim Aufbau der entsprechenden Photovoltaik-Kapazitäten ist erstrebenswert. Neben der etablierten Technologie der Silizium-Solarzellen lohnt es sich deshalb, auch alternative Photovoltaik-Technologien mit spezifischen Vorteilen zu untersuchen.

Organische Solarzellen stellen aufgrund ihrer Eigenschaften eine vielversprechende Ergänzung dar. Potentiell großflächig auf dünne Kunststofffolien druckbar, punkten die Solarmodule der Zukunft durch geringes Gewicht und mechanische Flexibilität. Durch die Vielfalt und chemische Modifizierbarkeit organischer Halbleiter lassen sich organische Solarzellen farblich anpassen oder sogar semitransparente Module herstellen. Damit ist nicht nur eine Integration der

Solarzellen in Fenster möglich, auch Gebäudefassaden werden auf architektonisch ansprechende Weise zur Energieerzeugung nutzbar.

Allem voran bestechen organische Solarzellen durch einen geringen Energiebedarf bei der Herstellung sowie durch ihren geringen Rohstoffbedarf [6]. Da die Schichtdicken nur im Bereich von etwa 100 nm liegen, genügt bereits etwa 1 g eines organischen Halbleiters, um eine Solarzellen-Fläche von 10 m<sup>2</sup> zu produzieren. Organische Halbleiter enthalten in der Regel keine seltenen Rohstoffe, sodass zu ihrer Herstellung weder Versorgungsengpässe noch eine Ausbeutung der Natur riskiert werden müssen. Zudem sind organische Halbleiter meist ungiftig, was den Umgang sicher und eine Entsorgung veralteter Module (z.B. durch thermische Verwertung) wenig problematisch macht. Die Energierücklaufzeiten organischer Solarzellen liegen künftig im Idealfall im Bereich von nur wenigen Tagen [7].

Während im Labormaßstab mittlerweile Wirkungsgrade von über 18 % erreicht wurden [8] und mit einigen Halbleiterkombinationen extrapolierte Lebensdauern im Bereich von 10 Jahren erzielt werden [9], besteht die große Herausforderung darin, diese vielversprechenden Ergebnisse mit einem kostengünstig herstellbaren organischen Halbleiter auf eine großskalige Produktion zu übertragen.

Als ein wichtiger Schritt wird dabei der Einsatz umweltfreundlicher und ungiftiger Lösungsmittel im Druckprozess angesehen. Dies trägt zu einer Kostensenkung bei und steht eher im Einklang mit einer umweltverträglichen Herstellung [6, 10, 11]. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die besten Lösungsmittel für organische Halbleiter oft halogenierte oder aromatische Lösungsmittel sind, von denen zumeist hohe Gesundheits- und Umweltgefahren ausgehen. Die Limitierung durch die Löslichkeit wird geschickt umgangen, wenn die organischen Halbleiter nicht gelöst, sondern in Form von Nanopartikeln in einem Nichtlösungsmittel dispergiert werden [12].

Dabei ist zu beachten, dass organische Solarzellen zur Stromerzeugung auf das Zusammenspiel zweier Halbleiter angewiesen sind, einem Donator und einem Akzeptor. In effizienten organischen Solarzellen bilden Donator und Akzeptor ein einander durchdringendes Netzwerk, die sogenannte Bulk-Heterojunction (BHJ), und ermöglichen damit die Erzeugung und den Transport freier Ladungsträger. Bei der Herstellung der Solarzellen aus Nanopartikeln müssen Donator und Akzeptor bereits in den Partikeln miteinander vermischt sein, um die entsprechenden Strukturen zu erreichen [13].

Zur Herstellung von Nanopartikeln aus organischen Halbleitern wird entweder die Miniemulsions-Methode oder die Fällungsmethode angewendet. Bei der Miniemulsions-Methode wird zunächst eine Lösung der organischen Halbleiter in einem nicht mischbaren, hochsiedenden Dispersionsmedium emulgiert und durch Zusatz eines Tensids stabilisiert [14]. Anschließend wird das leichter flüchtige Lösungsmittel durch Erhitzen aus der Dispersion verdampft und

---

mit Tensid stabilisierte Halbleiter-Nanopartikel bleiben zurück. Die Miniemulsions-Methode ist auf beliebige Halbleiter übertragbar und wurde bereits zur Herstellung organischer Solarzellen angewendet [15–17]. Dabei wurden jedoch eher geringe Wirkungsgrade erzielt, was auf eine ungünstige Mikrostruktur der organischen Halbleiter in den Nanopartikeln sowie auf Tensidrückstände in der photoaktiven Schicht zurückgeführt wurde [18, 19].

Als Alternative zur Miniemulsion werden Dispersionen organischer Halbleiter durch die Fällungsmethode hergestellt, bei der eine Lösung des Materials rasch zu einem mischbaren Nichtlösungsmittel hinzugegeben wird. Durch die Durchmischung der beiden Lösungsmittel sinkt die Löslichkeit des Halbleiters rapide ab und es findet eine Phasenseparation unter Bildung von Nanopartikeln statt. Durch die schnelle Phasenseparation bildet sich eine feinere Durchmischung zwischen Donator und Akzeptor aus, was einen Vorteil gegenüber der Miniemulsion darstellt [13, 18]. Wie Xie et al. zeigten, ist die Fällungsmethode ebenfalls auf eine Vielzahl organischer Halbleiter anwendbar, wenn ein Tensid als Stabilisator zum Nichtlösungsmittel zugegeben wird [20]. Wie bei der Miniemulsions-Methode müssen allerdings aufwendige Reinigungsschritte durchlaufen werden, um überschüssiges Tensid aus der Dispersion zu entfernen.

Aus dem Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) sowie dem Donator:Akzeptor-Gemisch<sup>1</sup> aus P3HT und Inden-C<sub>60</sub>-bisaddukt (ICBA) gelingt die Herstellung stabiler Dispersionen mit der Fällungsmethode auch ohne Zusatz von Stabilisatoren [21, 22]. Der Verzicht auf Tenside vereinfacht den Herstellungsprozess durch die wegfallenden Reinigungsschritte noch einmal deutlich. Die tensidfreie Fällung von Chloroform-Lösungen aus P3HT:ICBA in Ethanol oder Methanol lieferte langzeitstabile Dispersionen, mit denen organische Solarzellen produziert werden konnten [13, 19, 22–24]. Ihre Wirkungsgrade lagen dabei nah an den Wirkungsgraden, die erreicht wurden, wenn das Halbleitergemisch auf konventionelle Weise aus einem organischen Lösungsmittel abgeschieden wurde [19, 22]. Neben der Vermeidung von Tensiden wurde der relativ hohe Wirkungsgrad darauf zurückgeführt, dass die Mikrostruktur der Nanopartikel bereits recht nah an der optimalen Morphologie einer BHJ-Solarzelle lag [13].

Ihre einfache Durchführbarkeit und die mutmaßlich günstige Mikrostruktur der Nanopartikel machen die tensidfreie Fällung zu einer Synthesemethode, deren Übertragbarkeit auf weitere organische Halbleiter äußerst attraktiv erscheint. Bisherige Versuche waren jedoch deutlich weniger erfolgreich als im Falle von P3HT:ICBA [24, 25]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, das Verständnis der tensidfreien Fällung organischer Halbleiter auf eine solide wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Im Zentrum stehen dabei die Fragen, wie die Partikelbildung abläuft, welche Faktoren die Partikelgrößen beeinflussen und welche Parameter entscheidend für die Stabilität einer Dispersion sind. Dies soll letztlich klären, weshalb bislang ausschließlich

---

<sup>1</sup> In dieser Arbeit werden Mischungen aus zwei Stoffen mit einem Doppelpunkt zwischen den beiden Komponenten dargestellt.

das Polymer P3HT bzw. das Halbleitergemisch P3HT:ICBA zur Herstellung stabiler, tensidfreier Dispersionen verwendet werden konnten. Schließlich soll die Arbeit auch die grundsätzliche Fragestellung beantworten, ob oder unter welchen Umständen die tensidfreie Fällung auf weitere organische Halbleiter übertragbar ist.

Die Arbeit gibt dabei zunächst eine Einführung in die physikalisch-chemischen Eigenschaften organischer Halbleiter sowie in die Grundlagen der Kolloidchemie. Anschließend werden anhand der bereits bekannten Fällung des Polymers P3HT in das Nichtlösungsmittel Ethanol die wichtigsten Einflussfaktoren in Bezug auf die Partikelgröße sowie Stabilität der resultierenden Dispersionen untersucht. Die Erkenntnisse werden um die Verwendung anderer Nichtlösungsmittel erweitert und dazu genutzt, die Übertragbarkeit der Fällungsmethode auf weitere Polymere zu untersuchen. Zuletzt wird die Fällungsmethode auf Halbleitergemische aus Donator und Akzeptor angewendet, wie sie zur Herstellung von BHJ-Solarzellen nötig sind. Die Kompatibilität der beiden Halbleiter stellt für die Fällung eine weitere Herausforderung dar.



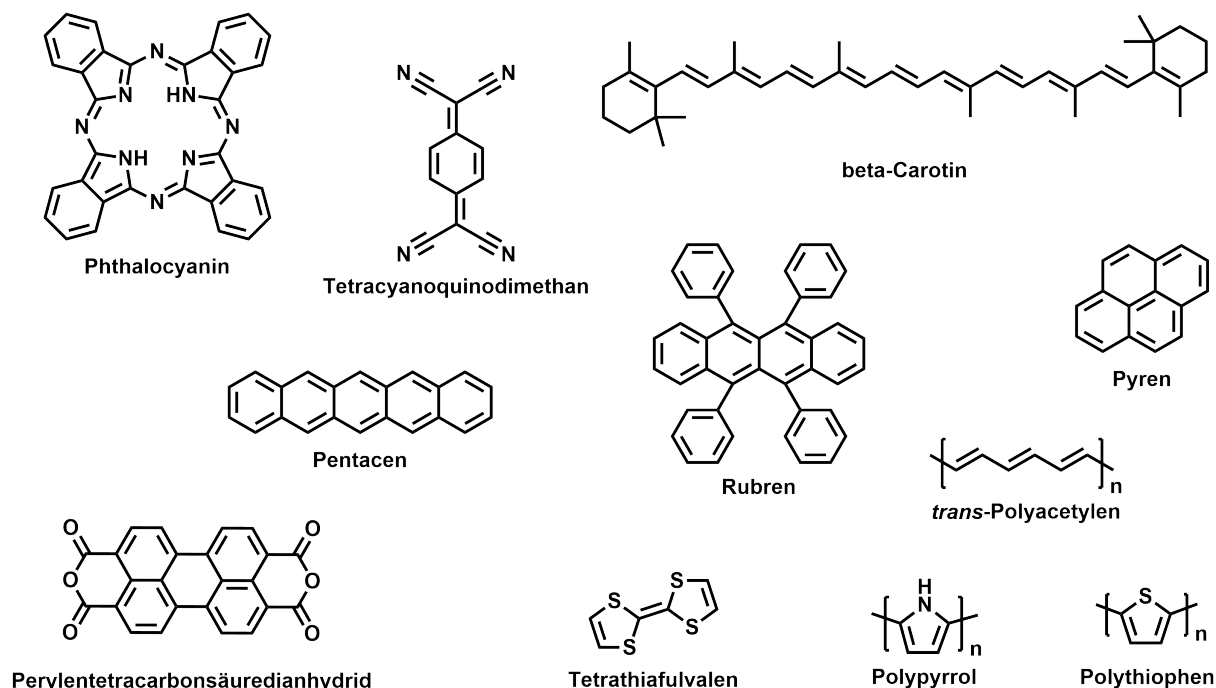
## 2 Theorie der Nanopartikel-Bildung

Dieses Kapitel stellt zunächst die Substanzklasse der organischen Halbleiter vor. Deren Eigenschaften sind die Grundlage für ihre Anwendung in organischen Solarzellen und stellen zentrale Parameter bei der Herstellung organischer Halbleiterdispersionen dar. Im Anschluss werden Löslichkeit und Phasenseparation diskutiert, da diese Konzepte die Grundlage der Fällungsmethode bilden. Die Faktoren, welche die Stabilität von Nanopartikeldispersionen bestimmen, werden in den darauffolgenden Abschnitten dargestellt.

### 2.1 Organische Halbleiter

#### 2.1.1 Das Molekülorbitalmodell

Organische Halbleiter bezeichnen eine Klasse von organischen Molekülen, also Kohlenstoffverbindungen, die halbleitende Eigenschaften aufweisen. Ihre besonderen Eigenschaften in Bezug auf elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption und Ladungstransferreaktionen beruhen auf der Delokalisierung von Elektronen über weite Teile des Moleküls. Die grundlegenden Eigenschaften lassen sich im Rahmen der Molekülorbital(MO)-Theorie erklären und veranschaulichen. In organischen Halbleitern stellen konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme das grundlegende Strukturelement dar. Das Grundgerüst der Moleküle wird dabei von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebildet, wobei die  $\sigma$ -Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatomen Bindungswinkel von etwa  $120^\circ$  einnehmen. Die einfach besetzten  $p_z$ -Orbitale stehen senkrecht auf der Ebene der  $sp^2$ -Orbitale. Bei planarer Ausrichtung des Grundgerüsts stehen die  $p_z$ -Orbitale parallel zueinander und können durch Überlappung  $\pi$ -Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen bilden. Abbildung 2.1 zeigt einige Beispiele für Moleküle bzw. organische Halbleiter mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen – verknüpfte Ringsysteme, lineare Polyene oder Polymere aus verknüpften (Hetero-)Aromaten. In den entsprechenden chemischen Strukturformeln erscheinen die konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme in Form von alternierenden Doppel- und Einfachbindungen. Diese lokalisierte Darstellung der Bindungen wird den tatsächlichen Bindungsverhältnissen jedoch nicht gerecht, da die Eigenschaften der Bindungen (Bindungslänge, Drehbarkeit) meist zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen liegen. Die  $\pi$ -Elektronen müssen vielmehr als teilweise delokalisiert betrachtet werden. Eine umfassendere Beschreibung hierfür bietet die MO-Theorie.



**Abbildung 2.1:** Beispiele für organische Moleküle mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen.

Der Ansatz der MO-Theorie besteht darin, die Wellenfunktion der Elektronen des Moleküls, welche von den Koordinaten aller Elektronen abhängt, durch ein Produkt von Einelektronen-Wellenfunktionen zu vereinfachen [26]. Diese rein mathematischen Funktionen werden als Molekülorbitale (MOs) bezeichnet. Sinnvolle Molekülorbitale erhält man durch eine Linearkombination der Atomorbitale oder vergleichbarer Basissätze aller beteiligten Atome. Dies ist als LCAO-Ansatz (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) bekannt. Für die weitere Diskussion wird angenommen, dass die MOs bekannt sind und die im Rahmen der MO-Theorie exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für das Molekül darstellen.

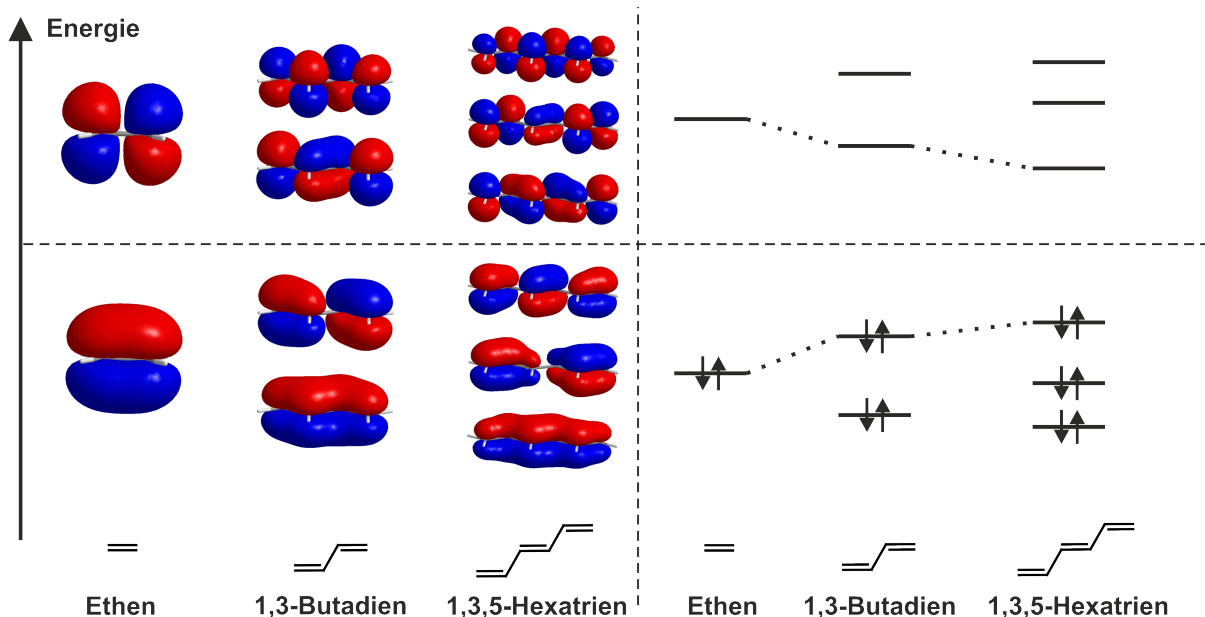
Den Elektronen in den Orbitalen lässt sich jeweils eine Orbitalenergie zuordnen. Aus einem Basissatz von mindestens einem Atomorbital pro Elektron ergibt sich in der MO-Theorie durch Linearkombinationen dieselbe Anzahl Molekülorbitale. Die MOs lassen sich nach aufsteigender Energie sortieren und können gemäß der Hund'schen Regel mit jeweils bis zu zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Somit ergeben sich besetzte und unbesetzte Molekülorbitale, wobei die entsprechende Verteilung der Elektronen auf die Orbitale als Elektronenkonfiguration bezeichnet wird [26]. Die besetzten Orbitale besitzen generell negative Orbitalenergien und tragen damit zur Stabilisierung der Bindung bei. Für die chemischen Eigenschaften sind vor allem die besetzten Orbitale mit den höchsten Energien relevant, da die energiereichsten Elektronen am ehesten für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Die Interpretation der MO-Theorie wird im Folgenden in Abbildung 2.2 anhand der einfachs-

ten, linearen Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen dargestellt – Ethen, 1,3-Butadien und 1,3,5-Hexatrien. Die Berechnungen wurden mit der Hartree-Fock-Methode und minimalem STO-3G Basissatz durchgeführt [27].

Bei diesen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen sind die energiereichsten Orbitale die  $\pi$ -Orbitale. Abbildung 2.2 zeigt jeweils die energiereichsten besetzten und energieärmsten unbesetzten Orbitale für Ethen, 1,3-Butadien und 1,3,5-Hexatrien. Das Vorzeichen der Einelektronen-Wellenfunktionen (Orbitale) ist hier mit unterschiedlichen Farben dargestellt. Mit zunehmender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen steigt die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (*Highest occupied molecular orbital*, HOMO) an, die des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (*Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) sinkt ab. Entsprechend verringert sich die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO. Die Orbitale besitzen jeweils eine Knotenfläche der Wellenfunktion in der Molekülebene, also genau die Symmetrie, die für  $\pi$ -Orbitale zu erwarten ist. Die weiteren besetzten Molekülorbitale (hier nicht abgebildet), welche die chemischen  $\sigma$ -Bindungen in der Molekülebene repräsentieren, liegen bei niedrigerer Energie und sind für die Eigenschaften und chemischen Reaktionen der Moleküle weniger relevant als die  $\pi$ -Orbitale. Die Anzahl der besetzten  $\pi$ -Orbitale entspricht stets der Anzahl der Doppelbindungen in den jeweiligen Molekülen. Die  $\pi$ -Orbitale aus dem MO-Ansatz erstrecken sich jeweils über das gesamte Molekül und geben die Bindungsverhältnisse genauer wieder als die Strukturformeln. Zum Beispiel zeigt das energetisch tiefstliegende, also stabilste, besetzte  $\pi$ -Orbital im Butadien eine Elektronenverteilung, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Das energetisch höchste, besetzte Orbital, zeigt eine Knotenebene, also reduzierte Elektronendichte, im Bereich der mittleren Bindung. Die wahren Bindungsverhältnisse ergeben sich somit aus einer hohen  $\pi$ -Elektronendichte im Bereich der beiden äußeren C-C-Bindungen und einer geringeren  $\pi$ -Elektronendichte im Bereich der mittleren C-C-Bindung. Die mittlere Bindung hat damit teilweisen Doppelbindungscharakter, was sich in einer reduzierten Bindungslänge und einer verminderten Drehbarkeit gegenüber einer Einfachbindung äußert [28].

### 2.1.2 Interpretation und Grenzen des MO-Modells

Für organische Halbleiter ist insbesondere interessant, dass sich das MO-Modell für eine qualitative Erklärung der elektronischen Anregung eines Moleküls durch Licht sowie der Ladungstransferreaktionen heranziehen lässt. Die elektronische Anregung wird hierbei als Übergang eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital interpretiert [26]. Der Übergang kann optisch angeregt werden durch die Absorption eines Photons, dessen Wellenlänge genau der Energiedifferenz der beiden Orbitale entspricht. Insbesondere der Übergang vom HOMO ins LUMO ist als langwelligste Anregung von Bedeutung. Der angeregte Zustand besitzt dann



**Abbildung 2.2:** Qualitative Darstellung der Grenzorbitale und entsprechenden Orbitalenergien der Moleküle Ethen, 1,3-Butadien und 1,3,5-Hexatrien. Berechnungen mit der Hartree-Fock-Methode und STO-3G Minimalbasis in GAMESS (Version 2018 R1) [27].

eine Elektronenkonfiguration, bei der das HOMO und das LUMO jeweils einfach besetzt sind. Wie in Abbildung 2.2 skizziert, ergeben sich bei zunehmender Konjugation (zunehmende Anzahl alternierender Einfach- und Doppelbindungen) des  $\pi$ -Systems zunehmend energiereichere HOMOs und energieärmere LUMOs, die Anregung eines Elektrons wird also erleichtert. Dies äußert sich darin, dass die Wellenlänge, die zur elektronischen Anregung des Moleküls nötig ist, mit steigender Konjugationslänge bzw. Größe des  $\pi$ -Elektronensystems zunimmt [28, 29]. Für Ladungstransfer-Reaktionen sind das Ionisationspotential (benötigte Energie zum Entfernen eines Elektrons) sowie die Elektronenaffinität (Energiegewinn bei Hinzufügen eines Elektrons) der beteiligten Moleküle wichtige Größen. Sie lassen sich ebenfalls mit dem MO-Modell anschaulich interpretieren. Das Ionisationspotential (IP) des Moleküls ergibt sich nach Koopmans Theorem gerade aus dem Negativen der Orbitalenergie des HOMO und entspricht damit anschaulich dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO [30, 31]. Analog ergibt sich die Elektronenaffinität (EA) des Moleküls durch Hinzufügen eines Elektrons in das LUMO, sie entspricht also dem Negativen der Orbitalenergie des LUMO [31]. In der Realität nehmen viele neutrale Moleküle freiwillig, also unter Energiegewinn, ein weiteres Elektron auf [31]. Moleküle mit niedrigem Ionisationspotential (energetisch hoch liegendes HOMO) geben leicht Elektronen ab, sind also gute Elektronendonatoren, Moleküle mit hoher Elektronenaffinität (energetisch tief liegendes LUMO) nehmen leicht Elektronen auf und sind damit gute Elektronenakzeptoren.

Die Annäherung von Ionisationspotential und Elektronenaffinität durch die Grenzorbitale basiert auf der Annahme, dass die Molekülorbitale des Grundzustands die Molekülorbitale des Kations bzw. des Anions ebenfalls ideal beschreiben. Tatsächlich werden sich die Elektronenverteilung und damit die Orbitale nach der Ionisation ändern, was eine Absenkung der Energie des ionisierten Moleküls bedeutet [31]. Das IP wird dementsprechend nach obiger Näherung überschätzt, die EA unterschätzt. Die Fehler durch Vernachlässigung der Elektronenkorrelation (siehe unten) kompensieren die Überschätzung des IP teilweise, verschlechtern allerdings die Abschätzung der EA [31]. Somit liefern die Orbitalenergien eine passable Abschätzung für das IP, jedoch eine deutlich schlechtere Abschätzung für die EA. Die korrekte Bestimmung von IP und EA ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen neutralem (M) und ionisiertem Molekül ( $M^+$  bzw.  $M^-$ ) [26]:

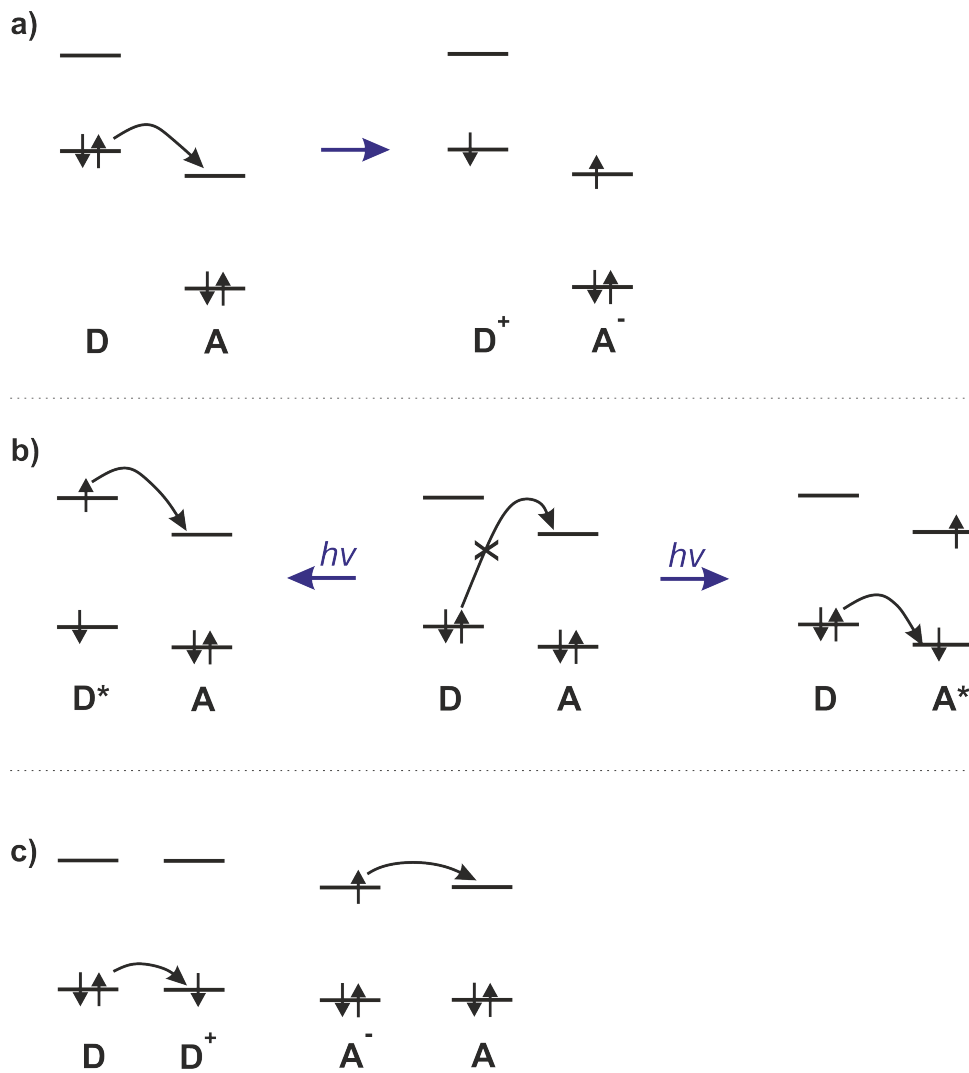
$$IP = E(M^+) - E(M) \quad (2.1)$$

$$EA = E(M) - E(M^-) \quad (2.2)$$

Redoxreaktionen (Elektronentransfer-Reaktionen) lassen sich somit nach dem MO-Modell veranschaulichen. Sie können zwischen zwei Molekülen im Grundzustand stattfinden, wenn, wie in Abbildung 2.3a dargestellt, besetzte Orbitale des einen Moleküls bei einer höheren Energie liegen als unbesetzte Orbitale des anderen Moleküls.

Für organische Halbleiter ist auch der photoinduzierte Elektronentransfer von Bedeutung, also eine Redoxreaktion unter Beteiligung eines elektronisch angeregten Moleküls. Dies ist in Abbildung 2.3b dargestellt. Nach Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO durch ein Photon passender Energie ( $h\nu$ ) besitzt das Molekül jeweils ein halbbesetztes Orbital bei den jeweiligen Energien. Ins halbbesetzte HOMO kann ein weiteres Elektron aufgenommen werden, das Elektron im LUMO hingegen kann an ein anderes Molekül mit energetisch passenden, freien Orbitalen abgegeben werden (Abbildung 2.3b). Ein elektronisch angeregtes Molekül ist damit sowohl ein stärkeres Reduktionsmittel (ein besserer Elektronendonator) als auch ein stärkeres Oxidationsmittel (ein besserer Elektronenakzeptor) [26]. Wie in Abbildung 2.3c dargestellt, ist ein Ladungstransfer weiterhin dann möglich, wenn ein Molekül durch Ionisation (Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons) halbbesetzte Orbitale besitzt. Dies ist ein vereinfachtes Modell für den Ladungstransport in organischen Halbleitern.

Das MO-Modell liefert für isolierte Moleküle also eine anschauliche Interpretation von Bindungsverhältnissen, elektronischer Anregung durch Lichtabsorption sowie von Elektronentransferreaktionen. Da es sich bei dem Modell um eine Näherung handelt, weichen die experimentell bestimmbaren Messgrößen mehr oder weniger stark von der Theorie ab. Die MO-

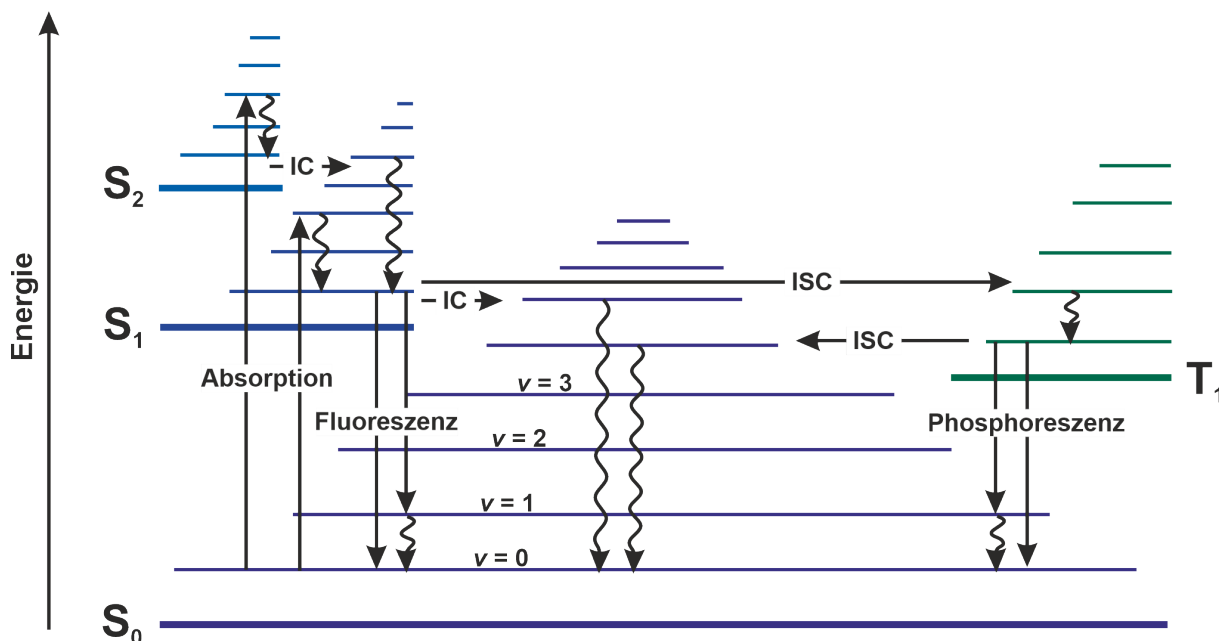


**Abbildung 2.3:** Elektronentransfer-Reaktionen zwischen einem Donatormolekül D und einem Akzeptormolekül A. a) Elektronentransfer (Redoxreaktion) zwischen zwei Molekülen im Grundzustand nach dem Molekülorbital-Modell. b) Photoinduzierter Elektronentransfer: Erst nach Absorption eines Photons passender Energie ( $h\nu$ ) ist eine Elektronentransferreaktion mit den angeregten Molekülen  $\text{D}^*$  oder  $\text{A}^*$  möglich. c) Elektronentransfer zwischen je einem neutralen und einem ionisierten Molekül (Ladungstransport).

Theorie vernachlässigt die Elektronenkorrelation, also die momentane elektrostatische Wechselwirkung zweier Elektronen. Sie berücksichtigt lediglich die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem mittleren elektrischen Feld der anderen Elektronen (und Kerne) [26, 32]. Unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sind elektronische Anregungen nicht mehr anschaulich durch den Übergang eines Elektrons von einem besetzten in ein unbesetztes Orbital darstellbar, sondern ergeben sich als Linearkombination vieler möglicher Elektronenkonfigurationen. Diese Konfigurationswechselwirkung wird immer dann relevant, wenn ein Molekül energetisch entartete oder sehr nah zusammen liegende Orbitale besitzt [26, 31]. Ausgedehnte, konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme besitzen eine Vielzahl energetisch ähnlicher Molekülorbitale und unterliegen deshalb starker Konfigurationswechselwirkung [33]. Sollen die Orbitalenergien konkret mit quantenchemischen Methoden berechnet werden, kommt hinzu, dass die Genauigkeit der Ergebnisse durch die verfügbare Rechenleistung begrenzt ist [31]. Diese Unzulänglichkeiten sind bei der Verwendung des MO-Modells zu berücksichtigen.

### 2.1.3 Organische Halbleiter in kondensierter Phase

Neben der Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO sind Übergänge in höher angeregte Zustände möglich. Zusätzlich zur elektronischen Anregung, die mit dem MO-Modell interpretierbar ist, kann gleichzeitig eine Schwingungsanregung der Moleküle stattfinden. Die möglichen Übergänge sind in Abbildung 2.4 in Form eines sogenannten Jablonski-Diagramms zusammengefasst [26]. Der elektronische Grundzustand eines closed-shell Moleküls besitzt ausschließlich gepaarte Elektronen und ist daher ein Singulett-Zustand ( $S_0$ ). Spinerlaubte, elektronische Übergänge führen zur Anregung des Moleküls in energetisch höher liegende Singulett-Zustände ( $S_1$ ,  $S_2$ , usw.). Mit geringer Wahrscheinlichkeit ist von dort ein Übergang unter Spinumkehr (Interkombination, englisch *Intersystem Crossing*, ISC) in den jeweiligen Triplett-Zustand ( $T_1$ ,  $T_2$ , usw.) möglich. In kondensierten Phasen wird die Schwingungsenergie der Moleküle sehr schnell (innerhalb weniger Schwingungsperioden) an die Umgebung abgegeben, sodass die Moleküle nach kurzer Zeit im Schwingungsgrundzustand des jeweiligen elektronischen Zustands vorliegen. Weiterhin gehen die höher angeregten Zustände ( $S_2$ ,  $S_3$ , usw.) sehr schnell strahlungslos in den  $S_1$ -Zustand über, was analog für die Triplett-Zustände gilt. Dies ist die Grundlage für Kashas Regel, die besagt, dass Folgeprozesse wie die spontane Emission eines Photons (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) oder chemische Reaktionen stets vom Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  (bzw.  $T_1$ ) ausgehen, unabhängig von der Anregungsenergie [26]. Eine Lebensdauer des angeregten Zustands  $S_1$  von wenigen Nanosekunden ist aus chemischer Sicht signifikant, da sie immerhin der Dauer einiger Zehntausend Molekülschwingungen (Frequenz  $\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) entspricht und somit genügend Zeit für chemische Reaktionen

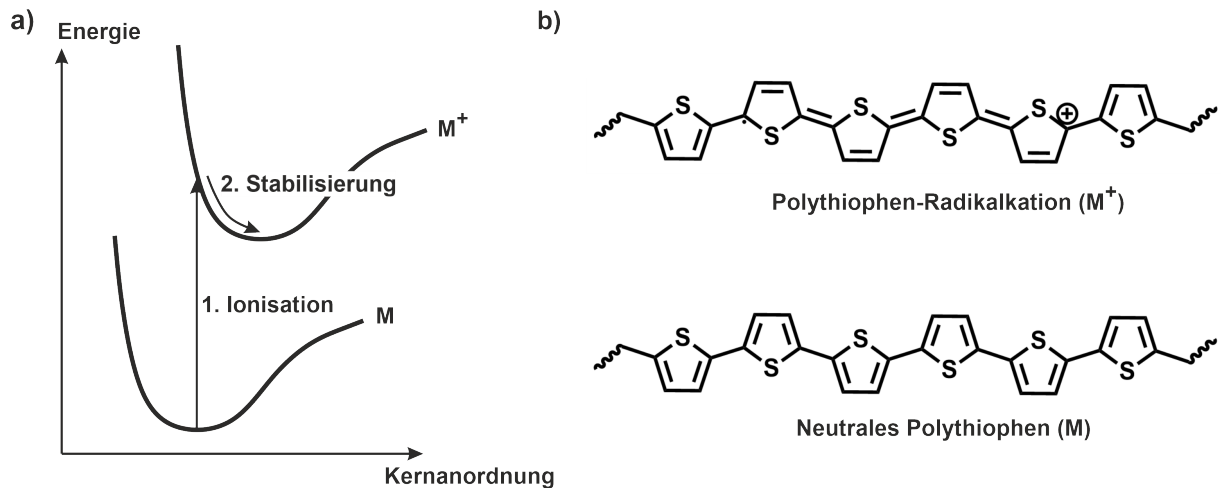


**Abbildung 2.4:** Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ) und Schwingungszuständen ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) eines Moleküls. Die durchgezogenen, senkrechten Pfeile beschreiben dabei die Emission oder Absorption von Licht. Die gewellten, senkrechten Pfeile deuten eine strahlungslose Relaxation der Schwingungsenergie an. Die horizontalen Pfeile stellen isoenergetische Übergänge dar: IC = Internal Conversion (innere Umwandlung), ISC = Intersystem Crossing (Interkombination). Diagramm in Anlehnung an [26].

bietet [26]. Triplett-Zustände sind üblicherweise um etwa einen Faktor von  $10^6$  langlebiger. Neben Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist auch eine strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand möglich: Durch innere Umwandlung (*Internal Conversion*, IC) kann ein Übergang von einem elektronisch angeregten Zustand in einen hohen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands erfolgen. Die Schwingungsenergie wird anschließend wieder strahlungslos an die Umgebung abgegeben.

Liegt der organische Halbleiter als Feststoff vor, so hängen die molekularen Energieniveaus aufgrund der intermolekularen Wechselwirkung stark von der Orientierung des jeweiligen Moleküls im Festkörper ab. Die Energieniveaus (HOMO und LUMO) individueller Moleküle variieren somit über einen endlichen Bereich, wodurch sich eine gewisse Analogie zu den Valenz- und Leitungsbändern in anorganischen Halbleitern ergibt [34]. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern führt eine optische Anregung der organischen Halbleiterschicht nicht direkt zur Erzeugung freier Ladungsträger. Nach der Absorption eines Photons durch ein Halbleitermolekül im Material relaxiert das Molekül rasch in den Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  (Kashas Regel). Die Anregungsenergie ist somit auf einzelnen Molekülen (bzw. bei halbleitenden Polymeren auf einzelnen Molekülabschnitten) lokalisiert. Energieübertragung auf benachbarte Moleküle ist nach dem Förster- oder Dexter-Mechanismus möglich, allerdings bleiben die Mole-





**Abbildung 2.5:** a) Energiediagramm bei der Ionisation eines Moleküls M. Nach Ionisation nimmt das Kation eine energetisch günstigere Kernanordnung ein und wird dadurch stabilisiert. Auch die Polarisation der Umgebung trägt zur Stabilisierung des Kations bei. b) Änderung der Struktur von Polythiophen nach einer Ionisation [36, 37].

küle dabei elektrisch neutral und es findet keine Ladungstrennung statt [26, 33]. Aus diesem Grund wird die elektronische Anregung in der Festkörperphysik auch als gebundenes Elektron-Loch-Paar bezeichnet und aufgrund ihrer Beweglichkeit durch ein Quasiteilchen, das Exziton, beschrieben [34].

Freie Ladungsträger können auf mehrere Arten entstehen. Eine Möglichkeit stellen Redoxreaktionen dar, bei denen starke Oxidations- oder Reduktionsmittel Elektronen vom organischen Halbleiter aufnehmen oder an diesen abgeben [35]. Durch solche Redoxreaktionen werden die ursprünglich isolierenden organischen Halbleiter leitfähig. In Analogie zu anorganischen Halbleitern wird dieser Prozess als Dotierung bezeichnet, obwohl er tatsächlich eine chemische Redoxreaktion darstellt [35]. Dabei entspricht eine n-Dotierung einer Reduktion des Halbleiters, eine p-Dotierung hingegen einer Oxidation. Weiterhin führt auch ein photoinduzierter Elektronentransfer wie in Abbildung 2.3 zwischen einem geeigneten Donator-Akzeptor-Paar zur Erzeugung freier Ladungsträger. Insbesondere letzteres spielt eine zentrale Rolle für die Funktionsweise organischer Solarzellen.

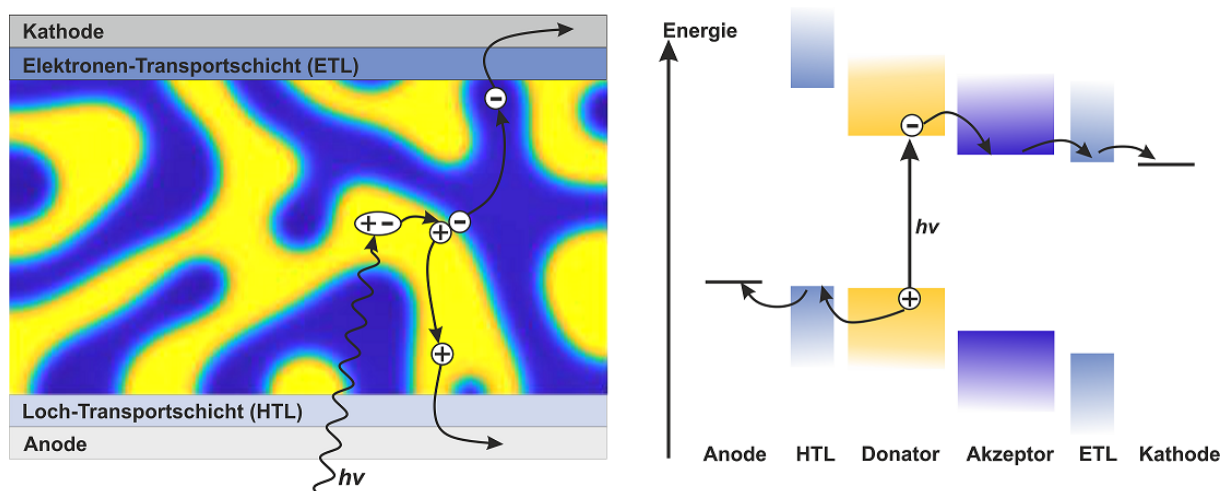
Als ein weiterer Unterschied zu anorganischen Halbleitern ist die Mobilität dieser Ladungsträger gegenüber anorganischen Halbleitern deutlich reduziert [33]. Anionen und Kationen organischer Halbleiter sind oftmals durch eine Änderung der Gleichgewichtsgeometrie gegenüber dem neutralen Molekül energetisch stabilisiert. Eine weitere Stabilisierung der ionisierten Form des Moleküls erfolgt durch Polarisation der Umgebung [36]. Diese Effekte sind in Abbildung 2.5 dargestellt und führen zu einer Lokalisierung und geringen Beweglichkeit der Ladungsträger. Die stabilisierten (Radikal-) Kationen oder Anionen innerhalb des organischen Halbleiters werden in der Festkörperphysik als Polaronen bezeichnet [36]. Der Ladungstransport erforder-

dert einen Elektronentransfer zwischen ionisierten und elektrisch neutralen Molekülen. Aufgrund der Lokalisierung und Stabilisierung der Ladungsträger erfordert der Elektronentransfer jeweils eine gewisse Aktivierungsenergie, weshalb der Transport als „Hopping“-Mechanismus beschrieben wird [38]. Der Transport positiver Ladungen lässt sich anschaulich durch Transfer von Defektelektronen beschreiben, die auch als Löcher bezeichnet werden. Die tatsächlich beweglichen Ladungsträger sind jedoch auch in diesem Fall Elektronen.

### 2.1.4 Organische Solarzellen

Wie im vorherigen Abschnitt dargelegt, ist in organischen Halbleiterschichten sowohl die Erzeugung als auch der Transport freier Ladungsträger erschwert. Um die Eigenschaften organischer Halbleiter zur Erzeugung elektrischer Energie in organischen Solarzellen zu nutzen, ist eine angepasste Konstruktion nötig. Als lichtabsorbierende Schicht wird eine Mischung aus mindestens zwei aufeinander abgestimmten organischen Halbleitern verwendet. Dies ermöglicht einen photoinduzierten Elektronentransfer und damit eine Erzeugung freier Ladungsträger an der Grenzfläche (Heterojunction) zwischen beiden Halbleitern. Hierbei fungiert ein Halbleiter als Elektronen-Donator, der andere als Elektronen-Akzeptor. Zur effizienten Ladungserzeugung ist eine möglichst große Grenzfläche wünschenswert, wie sie in einem Halbleitergemisch vorliegt. Zum optimalen Ladungstransport wiederum werden jeweils große, zusammenhängende Bereiche der beiden reinen Halbleiter benötigt, sowie möglichst kurze Transportwege zu den Elektroden. Als eine sehr geeignete Morphologie hat sich die sogenannte Bulk-Heterojunction (BHJ) herausgestellt, bei der Donator- und Akzeptor-Phasen ein bikontinuierliches, einander durchdringendes Netzwerk bilden.

Die Funktionsweise einer organischen BHJ-Solarzelle ist in Abbildung 2.6a dargestellt. Die Absorption von Licht in der organischen Halbleiterschicht führt zur elektronischen Anregung eines Moleküls – in der Sprache der Festkörperphysik zur Bildung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares, eines Exzitons. Das Exziton kann durch Energietransferprozesse auf benachbarte Moleküle übertragen werden und innerhalb seiner Lebensdauer eine Strecke in der Größenordnung von 10–20 nm zurücklegen [39]. An der Grenzfläche kann schließlich eine Dissoziation des Exzitons in freie Ladungsträger, ein Elektron und ein Loch, stattfinden. Als Zwischenschritt wird hierbei oft ein Charge-Transfer-Zustand zwischen Donator und Akzeptor gebildet [33]. Nach der Dissoziation des Exzitons befindet sich das Elektron auf dem Akzeptor, das Loch auf dem Donator. Der Ladungstransport zu den Elektroden verläuft über einen Hopping-Mechanismus in den reinen Halbleiterdomänen hin zu den jeweiligen Elektroden [38]. Die Ladungsträger werden an den Elektroden eingesammelt, wobei die Kathode aus einem Material mit niedriger Austrittsarbeit besteht und bevorzugt Elektronen aufnimmt, während die Anode aus einem



**Abbildung 2.6:** a) Schematischer Aufbau einer organischen Solarzelle und Darstellung von Erzeugung und Transport freier Ladungsträger in der photoaktiven Schicht. Die photoaktive Schicht besteht aus einem Gemisch zweier organischer Halbleiter, dem Donator (gelb) und dem Akzeptor (blau). In dieser Abbildung findet die Absorption eines Photons durch den Donator statt. b) Energiediagramm für den Ladungstransport.

Material mit hoher Austrittsarbeit besteht und die Löcher aufnimmt [40, 41]. Die Selektivität der Elektroden für bestimmte Ladungsträger kann durch Einbau dünner Transportschichten mit passenden Energieniveaus erhöht werden [42]. Um die Einstrahlung von Licht zu ermöglichen, muss mindestens eine Elektrode mit zugehöriger Transportschicht transparent sein.

In Abbildung 2.6b sind Erzeugung und Transport der Ladungsträger in der organischen Solarzelle in einem Energiediagramm dargestellt. Die farbig eingezeichneten Bereiche stellen energetisch nah beieinander liegende Orbitale dar. Der Ladungstransport zwischen den verschiedenen Materialien erfolgt durch den Transfer von Elektronen in unbesetzte bzw. unvollständig besetzte Orbitale bei niedrigerer Energie.

## 2.2 Mischbarkeit und Phasenseparation

In Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Herstellung organischer Nanopartikel mithilfe der Fällungsmethode. Sie beruht darauf, dass ein gelöster Stoff durch Veränderung seiner Löslichkeit unlöslich wird und unter Phasenseparation feste Nanopartikel innerhalb der zuvor homogenen, flüssigen Phase bildet. Im konkreten Fall wird hierzu ein organischer Halbleiter bzw. ein Gemisch mehrerer organischer Halbleiter in einem Lösungsmittel gelöst und diese Lösung anschließend unter Rühren zu einem mischbaren Nichtlösungsmittel gegeben. Bei Mischung der Lösung mit dem Nichtlösungsmittel wird die Löslichkeit der organischen Halbleiter deutlich herabgesetzt und es kommt zu einer Phasenseparation unter Bildung von Halbleiter-Nanopartikeln.

Die Löslichkeit der Halbleiter im Lösungsmittel, die Mischbarkeit von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel sowie die Unlöslichkeit der Halbleiter im Flüssigkeitsgemisch geben den Rahmen der Partikelbildung vor. Die Bildung der Nanopartikel selbst unterliegt zunächst den Gesetzmäßigkeiten der Phasenseparation. Dieses Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen von Mischbarkeit und Phasenseparation vor, da diese wichtig für das Verständnis und die Kontrolle des Fällungsprozesses sind.

### 2.2.1 Bedingungen für Phasengleichgewichte

Zur Beschreibung der Mischbarkeit und Löslichkeit bzw. der Bedingungen einer Phasenseparation werden in diesem Kapitel Phasengleichgewichte betrachtet. Die grundlegende Frage ist hierbei, ob ein Gemisch aus verschiedenen chemischen Komponenten bei einer bestimmten Zusammensetzung im Gleichgewicht als einzige homogene Phase oder in Form mehrerer, separater Phasen vorliegt. Zur thermodynamischen Beschreibung von Phasengleichgewichten werden meist die Freie Enthalpie  $G$  (Gibbs-Energie) oder die chemischen Potentiale  $\mu_i$  der einzelnen Komponenten  $i$  betrachtet.

Die Freie Enthalpie  $G$  (Gibbs-Energie) ist eine Zustandsgröße des Systems und hat die Dimension einer Energie. In einem geschlossenen System (Wärmeaustausch mit der Umgebung, aber kein Materieaustausch) sowie bei konstantem Druck ist  $G$  ein sinnvolles Maß für die Richtung eines chemischen oder physikalischen Prozesses sowie für dessen Gleichgewichtslage [43]. Die genannten Kriterien stellen eine gute Näherung für die Versuchsbedingungen während den Fällungsreaktionen dar: In einem offenen Reaktionsgefäß herrscht konstant der Atmosphärendruck, ein Wärmeaustausch mit der Umgebung ist möglich und der Materieaustausch mit der Umgebung ist bei Reaktionen in Flüssigkeiten bzw. Lösungen vernachlässigbar.

Ein Prozess läuft freiwillig (d.h. von selbst) in der Richtung ab, in der sich die Freie Enthalpie des Systems verringert. Die Änderung  $\Delta G = G_{\text{Ende}} - G_{\text{Anfang}}$  der Freien Enthalpie ist bei einem freiwillig ablaufenden Prozess negativ. Nimmt die Freie Enthalpie ein Minimum an bzw. wird ihre Änderung  $\Delta G = 0$ , so ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Ein Prozess, bei dem die Freie Enthalpie des gesamten Systems zunimmt, ist physikalisch nicht möglich [43].

Die Freie Enthalpie  $G$  veranschaulicht in einem geschlossenen System die Konkurrenz zweier Tendenzen, nämlich der Maximierung der Entropie  $S$  und der Minimierung der inneren Energie, die bei konstantem Druck durch die Enthalpie  $H$  ausgedrückt wird [43]:

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

In einem Gemisch hängen die einzelnen Beiträge zu  $G$  von den Stoffmengen  $n_i$  der Komponenten  $i$  ab. Eine analoge Definition des Phasengleichgewichts erfolgt deshalb mithilfe der chemi-

schen Potentiale  $\mu_i$ . Sie ergeben sich als partielle Ableitungen der Freien Enthalpie nach den Stoffmengen der einzelnen Komponenten in der jeweiligen Phase bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  [43]:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2.4)$$

Das chemische Potential gibt die Änderung der Freien Enthalpie an, wenn der entsprechenden Phase eine (infinitesimale) Stoffmenge der Komponente hinzugefügt wird. Wie die Freie Enthalpie strebt auch das chemische Potential  $\mu$  ein Minimum an, das heißt ein Phasenübergang des Stoffes  $i$  von Phase A nach Phase B findet dann statt, wenn  $\mu_i^A > \mu_i^B$  gilt. Die Gleichgewichtsbedingung ist entsprechend erreicht, wenn  $\mu_i^A = \mu_i^B$  ist [43].

### 2.2.2 Löslichkeitsgleichgewicht eines Feststoffs

Die Bedingungen für Phasengleichgewichte werden im Folgenden für ein System aus einem Feststoff (z.B. einem organischen Halbleiter) und einer Flüssigkeit (z.B. einem organischen Lösungsmittel) näher betrachtet. Von dem Feststoff ist in dem Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur nur eine gewisse Konzentration löslich, bestimmt durch die Löslichkeitsgrenze. An der Löslichkeitsgrenze besteht ein Gleichgewicht zwischen makroskopischer, fester Phase („Bulk“) und Lösung (L) und das chemische Potential des Stoffes ist in Lösung und im Feststoff gleich groß:

$$\mu_{\text{Bulk}} = \mu_{\text{L}} \quad (2.5)$$

Das chemische Potential in der Lösung lässt sich für jede Aktivität  $a$  des gelösten Stoffes aus einem Referenzzustand  $\mu_{\text{L}}^*$  berechnen [43]:

$$\mu_{\text{L}}(a) = \mu_{\text{L}}^* + k_{\text{B}}T \ln(a) \quad (2.6)$$

In einer realen Lösung ist  $a$  gemäß  $a = f \cdot c$  proportional zur Konzentration  $c$ . Der Aktivitätskoeffizient  $f$  beschreibt die Abweichungen von einer idealen Lösung, in welcher die gelösten Moleküle nicht miteinander wechselwirken und dementsprechend  $a = c$  gilt. Die Bedingung für das Gleichgewicht (GG) zwischen Lösung und fester Phase an der Löslichkeitsgrenze lässt sich durch Zusammenfassen der Gleichungen 2.5 und 2.6 folgendermaßen schreiben:

$$\mu_{\text{bulk}} = \mu_{\text{L}}(a_{\text{GG}}) = \mu_{\text{L}}^* + k_{\text{B}}T \ln(a_{\text{GG}}) \quad (2.7)$$

Befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, so unterscheidet sich das chemische Potential des Stoffes in Feststoff und Lösung. Für  $\mu_{\text{Bulk}} > \mu_{\text{L}}$  findet ein Auflösenvorgang statt, während sich für  $\mu_{\text{Bulk}} < \mu_{\text{L}}$  gelöstes Material an der festen Phase absetzt. Dies kann ebenso auf Basis der Freien Enthalpie  $G$  betrachtet werden. Bei Transfer von  $N$  Molekülen des gelösten Stoffes aus einer Lösung mit konstanter Aktivität  $a$  in die feste Phase („Bulk“) ändert sich die Freie Enthalpie um [44]:

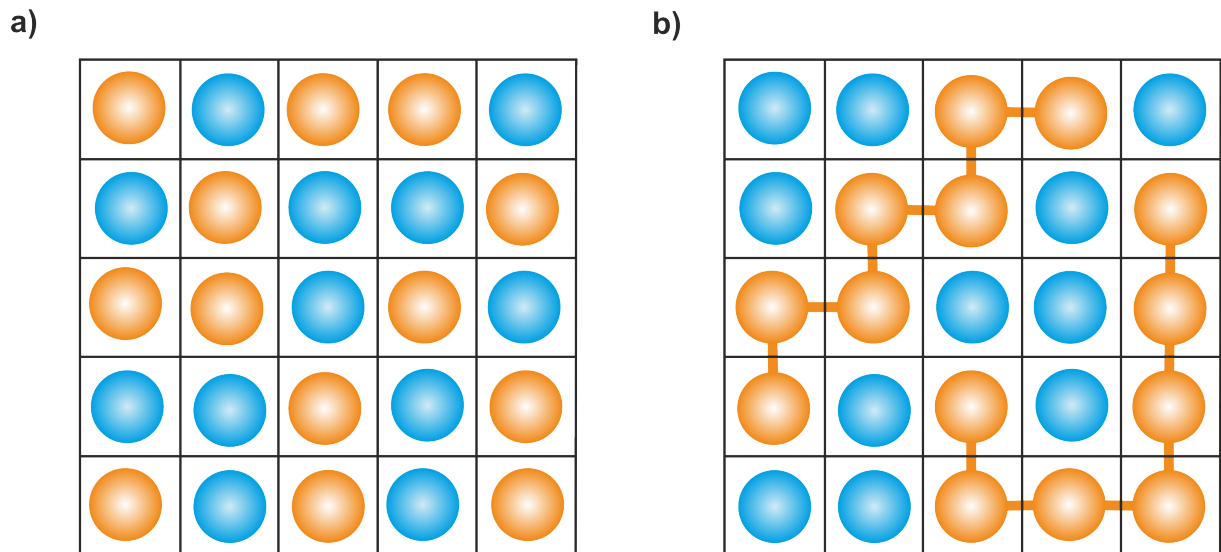
$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{bulk}} &= N(\mu_{\text{bulk}} - \mu_{\text{L}}) = N(\mu_{\text{L}}^* + k_{\text{B}}T \ln(a_{\text{GG}}) - \mu_{\text{L}}^* - k_{\text{B}}T \ln(a)) \\ &= -Nk_{\text{B}}T(\ln(a) - \ln(a_{\text{GG}})) = -Nk_{\text{B}}T \ln\left(\frac{a}{a_{\text{GG}}}\right) = -Nk_{\text{B}}T \ln(S_{\text{sat}})\end{aligned}\quad (2.8)$$

Die Freie Enthalpie ist demnach eine Funktion der Größe  $S_{\text{sat}} = a/a_{\text{GG}}$ , welche als Übersättigung bezeichnet wird.  $S_{\text{sat}}$  gibt an, wie viel Stoff die Lösung im Vergleich zur Sättigungskonzentration bzw. Löslichkeitsgrenze  $a_{\text{GG}}$  enthält. Werden statt den Aktivitäten die Konzentrationen  $c$  bzw.  $c_{\text{GG}}$  verwendet, so lässt sich  $S_{\text{sat}}$  leicht experimentell bestimmen. Ist die Löslichkeitsgrenze des Feststoffs in der Flüssigkeit bekannt, so lässt sich das Verhalten der beiden Phasen voraussagen: Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze wird  $S_{\text{sat}}$  größer als 1 und es kommt zur Abscheidung des Feststoffs aus der Lösung, bis die Übersättigung abgebaut ist ( $S_{\text{sat}} = 1$ ). An der Löslichkeitsgrenze ist  $S_{\text{sat}} = 1$  und Lösung und Feststoff stehen miteinander im Gleichgewicht. Ist die Löslichkeitsgrenze unterschritten und  $S_{\text{sat}}$  kleiner als 1, so löst sich ein Teil des Feststoffs auf bis die Löslichkeitsgrenze wieder erreicht und die Lösung gesättigt ist.

Diese Zusammenhänge gelten jedoch in dieser Form nur bei Anwesenheit einer ausreichend großen festen Phase. Wenn ausgehend von einer homogenen Lösung die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, etwa durch Verdunstung des Lösungsmittels oder durch Zusatz eines Nichtlösungsmittels, so setzt sich zunächst kein Feststoff ab. Die Lösung ist dann übersättigt, das heißt die Konzentration ist höher als an der Löslichkeitsgrenze. Dies liegt daran, dass sich zunächst winzige Partikel des Feststoffs bilden müssen, welche aufgrund ihrer großen Oberfläche eine deutlich höhere Löslichkeit als die Bulk-Phase besitzen. Die Löslichkeitsgrenze für diese sogenannten „Keime“ ist damit bei leichter Übersättigung noch nicht erreicht. Eine ausführliche Behandlung des Keimbildungsprozesses findet sich in Abschnitt 2.2.5.

### 2.2.3 Mischbarkeit von Flüssigkeiten und Polymeren

Die Mischbarkeit zwischen Flüssigkeiten und Polymeren lässt sich mathematisch mithilfe des Flory-Huggins-Modells beschreiben [45]. Das Modell wird hier herangezogen, da es sehr nützlich zur Veranschaulichung der Phasengleichgewichte in Polymerlösungen ist. Es ermöglicht



**Abbildung 2.7:** a) Gittermodell (Flory-Huggins-Modell) für die Berechnung der Freien Enthalpie bei der Mischung zweier Flüssigkeiten, dargestellt durch die blauen und orangefarbenen Kugeln. Aus der Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen der Kugeln auf dem Gitter ergibt sich die Mischungsentropie, aus den paarweisen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gitterplätzen ergibt sich die Mischungsenthalpie. b) Ein Polymer kann in diesem Modell durch Verknüpfung mehrerer „Kugeln“ dargestellt werden. Dadurch nimmt die Zahl möglicher Anordnungen auf dem Gitter ab und die Mischungsentropie ist entsprechend geringer.

eine Abschätzung der Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$  bei Durchmischung bzw. bei Entmischung. Die Beiträge der Mischungsentropie und der Mischungsenthalpie werden dabei aus einem Gittermodell abgeleitet. Abbildung 2.7 skizziert dieses Modell für eine Mischung zweier Komponenten, dargestellt als verschiedenfarbige Kugeln, auf einem zweidimensionalen Gitter. Hierbei wird vereinfacht angenommen, dass alle Moleküle das gleiche Volumen einnehmen und jeweils genau einen Gitterplatz besetzen. Analog nimmt jedes Monomer (bzw. Segment) eines Polymers genau einen Gitterplatz ein. Im Folgenden wird das Modell für den Fall zweier Flüssigkeiten beschrieben und anschließend auf Polymere erweitert.

Die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$  bei Durchmischung zweier flüssiger Komponenten A und B setzt sich aus den Beiträgen der Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{mix}}$  sowie der Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}$  zusammen [46]:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (2.9)$$

In dem Gittermodell lassen sich die Beiträge gut veranschaulichen und mathematisch beschreiben. Die Entropie ergibt sich gemäß der statistischen Definition nach Boltzmann aus der Anzahl der möglichen Anordnungen der Moleküle auf dem Gitter. Dabei sind einzelne Moleküle nicht unterscheidbar, es zählt lediglich die Tatsache, ob ein Gitterplatz von einem Molekül A oder einem Molekül B besetzt ist. Die Wahrscheinlichkeit, an einem bestimmten Gitterplatz ein Mo-

lekül A oder B aufzufinden, entspricht dem Volumenanteil  $\phi$  der jeweiligen Komponente. Für die Entropie pro Gitterplatz ergibt sich mit der statistischen Definition der Entropie [45]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B(\phi_A \ln(\phi_A) + \phi_B \ln(\phi_B)) \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnen  $k_B$  die Boltzmann-Konstante sowie  $\phi_A$  und  $\phi_B$  die Volumenanteile der Komponenten A und B, wobei  $\phi_A + \phi_B = 1$  gilt. In einer Reinphase eines Stoffes ist dessen Volumenanteil  $\phi = 1$  und die Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{mix}} = 0$ . Folglich nimmt die Entropie  $\Delta S_{\text{mix}}$  bei der Durchmischung stets zu und führt entsprechend zu einer Minimierung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$ . Wenn die beiden Komponenten A und B nicht miteinander wechselwirken ( $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ), so läuft ihre Durchmischung immer freiwillig ab und ist irreversibel.

Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}$  charakterisiert die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Stoffen im Gemisch. Eine Mischungsenthalpie von Null entspricht einer gleich starken Wechselwirkung zwischen allen Komponenten. Eine negative Mischungsenthalpie beschreibt eine bevorzugte Wechselwirkung von A mit B gegenüber der Wechselwirkung von A mit A bzw. von B mit B. Für die meisten Stoffgemische sind jedoch Reinphasen energetisch günstiger, ihre Mischungsenthalpie ist demnach positiv [46].

Im Gittermodell wird die Mischungsenthalpie aus den paarweisen Wechselwirkungen  $\varepsilon$  eines jeden Moleküls mit seinen  $z$  nächsten Nachbarn auf dem Gitter berechnet. Je stärker die attraktive Wechselwirkung ist, desto negativer wird das jeweilige  $\varepsilon$ . Die mittlere Mischungsenthalpie pro Gitterplatz lässt sich wie folgt bestimmen:

Die Moleküle A besetzen einen Anteil  $\phi_A$  aller Gitterplätze und haben  $z\phi_A$  nächste Nachbarn A, mit denen sie eine Wechselwirkung von  $\varepsilon_{AA}$  haben, sowie  $z\phi_B$  nächste Nachbarn B, mit denen die Wechselwirkung  $\varepsilon_{AB}$  beträgt. Die Moleküle B besetzen einen Anteil  $\phi_B$  aller Gitterplätze, haben  $z\phi_A$  nächste Nachbarn A (Wechselwirkung  $\varepsilon_{AB}$ ) sowie  $z\phi_B$  nächste Nachbarn B (Wechselwirkung  $\varepsilon_{BB}$ ). In der Summe ergibt das für eine durchmischte Phase [45]:

$$H_{\text{mix, Mischung}} = \frac{z}{2} \cdot (\phi_A^2 \varepsilon_{AA} + \phi_B^2 \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB}) \quad (2.11)$$

Der Faktor 1/2 vermeidet hierbei eine Doppelzählung. Ein System aus zwei getrennten Phasen, welche die Volumina  $\phi_A$  und  $\phi_B$  einnehmen, zeichnet sich dadurch aus, dass  $\phi$  in den Reinphasen jeweils 1 ist. Die Wechselwirkung  $\varepsilon_{AB}$  entfällt komplett. Für das System aus getrennten Phasen ergibt sich daher für die Mischungsenthalpie pro Gitterplatz [45]:

$$H_{\text{mix, getrennte Phasen}} = \frac{z}{2} \cdot (\phi_A \varepsilon_{AA} + \phi_B \varepsilon_{BB}) \quad (2.12)$$



Die Änderung der Mischungsenthalpie bei Durchmischung der beiden Reinphasen ergibt sich aus der Differenz der beiden Gleichungen 2.11 und 2.12 [45]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \frac{z}{2} \cdot [(\phi_A^2 - \phi_A)\epsilon_{AA} + (\phi_B^2 - \phi_B)\epsilon_{BB} + 2\phi_A\phi_B\epsilon_{AB}] \quad (2.13)$$

Da  $\phi_A + \phi_B = 1$  gilt und somit  $(\phi_A^2 - \phi_A) = -\phi_A\phi_B$ , kann ein dimensionsloser Wechselwirkungsparameter

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad (2.14)$$

eingeführt werden, mit dem sich der Ausdruck für  $\Delta H_{\text{mix}}$  deutlich vereinfacht [45]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = k_B T \chi \phi_A \phi_B \quad (2.15)$$

Ein negativer Wert von  $\chi$  entspricht einer enthalpisch günstigen Durchmischung von A und B, ein positives  $\chi$  bedeutet, dass Reinphasen enthalpisch günstiger sind. Unter Einbezug der Mischungsentropie lässt sich die Freie Enthalpie pro Gitterplatz nun mit folgendem Ausdruck darstellen [45]:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{k_B T} = \phi_A \ln(\phi_A) + \phi_B \ln(\phi_B) + \chi \phi_A \phi_B \quad (2.16)$$

Dies ist der gesuchte Ausdruck für die Änderung der Freien Enthalpie bei Durchmischung nach dem Flory-Huggins-Modell. Die ersten beiden Summanden in der Gleichung repräsentieren die Mischungsentropie und sind stets negativ. Der letzte Summand steht für die Mischungsenthalpie und kann je nach Vorzeichen von  $\chi$  positiv oder negativ sein.

Durch eine geringfügige Anpassung lässt sich dieses Modell auch auf Polymerlösungen oder auf Mischungen zweier Polymere übertragen. Ein Polymer wird dabei als Kette aus  $N$  Monomeren (bzw. Segmenten) betrachtet [46]. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  bezieht sich hier auf die Wechselwirkung zwischen Monomereinheiten und Lösungsmittelmolekülen, bzw. auf die Wechselwirkung zwischen zwei Monomereinheiten (nicht jedoch auf die chemische Bindung zwischen den Monomeren). Entsprechend bedeutet ein negativer Wert von  $\chi$  eine energetisch favorisierte, ein positiver Wert eine energetisch ungünstige Durchmischung. Für eine Mischung aus zwei Polymeren A und B, bestehend aus Ketten mit jeweils  $N_A$  und  $N_B$  Monomeren ergibt sich für die Freie Enthalpie pro Gitterplatz [46]:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{k_B T} = \left( \frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B) + \chi \phi_A \phi_B \right) \quad (2.17)$$

Der Fall einer Polymerlösung in einem Lösungsmittel A ergibt sich dabei für  $N_A = 1$ . Der Ausdruck auf der rechten Seite unterscheidet sich von Gleichung 2.16 darin, dass die ersten beiden Summanden, also die Beiträge der Mischungsentropie, jeweils um den Faktor der Kettenlänge der Polymere reduziert sind. Da die Polymermoleküle deutlich größer sind als die Lösungsmittelmoleküle aus dem vorherigen Beispiel, lassen sie nur eine deutlich niedrigere Zahl an Anordnungen auf dem Gitter zu und verringern dementsprechend die Mischungsentropie.

Bei großer Kettenlänge führen bereits geringfügig positive Werte von  $\chi$  zu einer Entmischung. Aus diesem Grund bilden nur wenige Polymergemische eine homogene Phase aus [45]. Auch für die Lösung eines Polymers in einem Lösungsmittel ( $N_A = 1$ ) nimmt die Mischbarkeit mit steigender Kettenlänge ab.

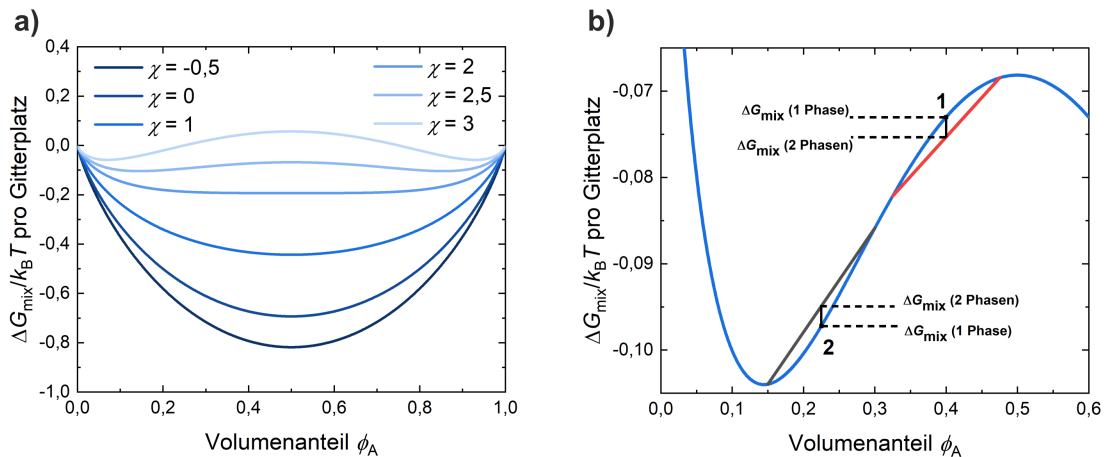
Das Flory-Huggins-Modell lässt sich auch auf mehr als zwei Komponenten erweitern, z.B. auf ein ternäres Gemisch aus Polymer (3), Lösungsmittel (2) und Nichtlösungsmittel (1). Die Änderung der Freien Enthalpie pro Gitterplatz bei Durchmischung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [47]:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{k_B T} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{N_2} \ln(\phi_2) + \frac{\phi_3}{N_3} \ln(\phi_3) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3 \quad (2.18)$$

Auch hier sind  $\phi_i$  die Volumenanteile,  $N_i$  die Größen der Moleküle (Anzahl der Gitterplätze pro Molekül) und  $\chi_{ij}$  die Wechselwirkungsparameter. Um anhand des Flory-Huggins-Modells praktische Berechnungen durchzuführen, wird meist versucht, die Größenverhältnisse der Lösungsmittelmoleküle und der Polymersegmente exakter im Gittermodell zu berücksichtigen (für ternäre Gemische siehe z.B. Altena et al. [48]). Zudem müssen die Wechselwirkungsparameter  $\chi$  bekannt sein. Deren Bestimmung ist grundsätzlich mit verschiedenen Methoden möglich, etwa durch Viskositätsmessungen [49], durch Bestimmung des „Cloudpoints“, durch dynamische Differenzkalorimetrie oder mithilfe von Löslichkeitsparametern [50]. Derartige Messungen sind jedoch anfällig für Verunreinigungen oder die Anwesenheit kristalliner Phasen und verschiedene Methoden liefern oft unterschiedliche Ergebnisse [50]. Aus diesem Grund stehen im Folgenden die qualitativen Aussagen des Modells im Vordergrund. Als grobe Einteilung für die Wechselwirkungsparameter  $\chi$  wird dabei verwendet, dass  $\chi$  für schlecht mischbare Komponenten (etwa Polymer und Nichtlösungsmittel) einen hohen Wert annimmt, für gut mischbare Komponenten (Lösungsmittel mit Nichtlösungsmittel oder Polymer mit Lösungsmittel) einen niedrigen.

## 2.2.4 Phasenseparation und Phasendiagramme

Das Flory-Huggins-Modell ermöglicht das Erstellen von Phasendiagrammen. Anhand dieser lässt sich für jede Zusammensetzung eines Gemischs ablesen, ob eine vollständige Mischbarkeit



**Abbildung 2.8:** a) Freie Enthalpie einer Mischung aus zwei Flüssigkeiten A und B, in Abhängigkeit von ihrem Wechselwirkungsparameter  $\chi$ . b) Beurteilung der Stabilität gegenüber einer Phasenseparation anhand der Kurve für  $\chi = 2,5$ . Ausgehend von Zusammensetzung 1 führt selbst eine geringfügige Konzentrationschwankung zu einer Minimierung der Freien Enthalpie, wohingegen eine Konzentrationschwankung um Zusammensetzung 2 zunächst zu einer Erhöhung der Freien Enthalpie führt. Eigene Berechnungen in Anlehnung an [45].

gegeben ist, oder ob eine Auftrennung in mehrere Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt. Der Übergang von einer Zusammensetzung mit vollständiger Mischbarkeit zu einer Zusammensetzung, bei der eine Entmischung stattfindet, ist die Voraussetzung für die Bildung von Nanopartikeln mit der Fällungsmethode. In einem Phasendiagramm lassen sich genau diese erwünschten Übergänge erkennen.

Das entsprechende Vorgehen wird zunächst erneut am Beispiel einer Mischung aus zwei Flüssigkeiten A und B gezeigt. Die Funktion  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$  nach Gleichung 2.16 gibt die Freie Enthalpie der Mischung im Vergleich zu getrennten Reinphasen an und ist in Abbildung 2.8a als  $\frac{\Delta G}{k_B T}$  grafisch dargestellt. Für  $\chi \leq 2$  hat die Freie Enthalpie bei  $\phi_A = 0,5$  ihr Minimum und es liegt in jedem Fall eine homogene, einphasige Mischung vor. Für  $\chi \geq 2$  bilden die Kurven hingegen zwei Minima aus. Gemische mit einer Zusammensetzungen  $\phi$ , die zwischen diesen Minima liegen, können ihre Freie Enthalpie reduzieren, indem sie zwei neue Phasen ausbilden, deren Zusammensetzung durch ebendiese Minima gegeben ist.

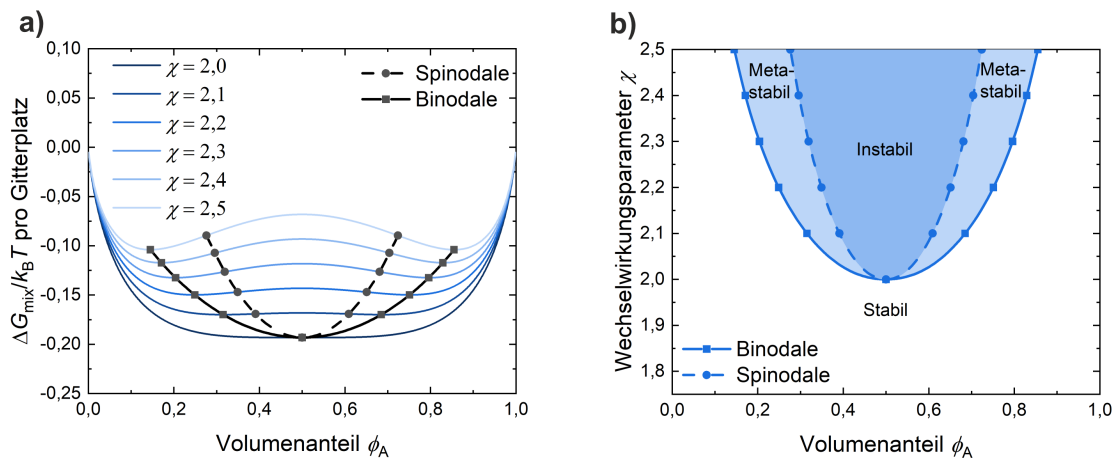
Die Freie Enthalpie gibt damit zwar die Gleichgewichtslage der Phasenseparation an (die beiden Minima in der Kurve  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$ ), trifft jedoch keine Aussage über ihren Ablauf. Grundsätzlich ist zu unterscheiden, ob die Phasenseparation spontan oder mit Verzögerung stattfindet. Dies hängt mit der Änderung von  $\Delta G_{\text{mix}}$  bei leichten Konzentrationschwankungen zusammen. Diese Überlegung ist in Abbildung 2.8b dargestellt. Zufällige, lokale Konzentrationschwankungen entsprechen der Entstehung zweier neuer Phasen mit geringfügig anderer Zusammensetzung. Die Freie Enthalpie dieses Zustands setzt sich aus dem Mittelwert der beiden neuen Phasen zu-

sammen, wie in Abbildung 2.8b grafisch veranschaulicht ist. Ausgehend von der Zusammensetzung 1 nimmt  $\Delta G_{\text{mix}}$  schon bei leichten Konzentrationsschwankungen ab ( $\Delta G_{\text{mix}}(2 \text{ Phasen}) < \Delta G_{\text{mix}}(1 \text{ Phase})$ ). Deswegen gilt dieses Mischungsverhältnis als instabil und die Phasenseparation läuft spontan ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Freie Enthalpie ausgehend von der Zusammensetzung 2 bei kleinen Schwankungen zunächst zu ( $\Delta G_{\text{mix}}(2 \text{ Phasen}) > \Delta G_{\text{mix}}(1 \text{ Phase})$ ). Das Mischungsverhältnis 2 ist dementsprechend gegenüber kleineren Konzentrationsschwankungen stabil. Eine Phasenseparation führt zwar auch hier letztendlich zu einer Abnahme der Freien Enthalpie, allerdings ist dafür zunächst eine Energiebarriere zu überwinden. Deshalb gilt diese Zusammensetzung als metastabil und die Phasenseparation erfordert eine Aktivierungsenergie. Die Abgrenzung zwischen instabilen und metastabilen Zusammensetzungen entspricht in Abbildung 2.8b genau den Wendepunkten der Kurve  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$ .

Ein Gemisch der Zusammensetzung  $\phi$  ist also in Abhängigkeit von  $\chi$  entweder stabil, metastabil oder instabil. Die entsprechenden Bereiche lassen sich mithilfe eines Phasendiagramms wie in Abbildung 2.9 darstellen. Dabei spannen die Minima der Kurvenschar  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$  für verschiedene  $\chi \geq 2$  die sogenannten Binodale auf und grenzen damit den Einphasen-Bereich vom Zweiphasen-Bereich, der Mischungslücke, ab. Die Wendepunkte der Kurven ergeben die Spinodale, welche innerhalb der Mischungslücke instabile von metastabilen Zusammensetzungen abgrenzt (Abbildung 2.9b).

Anhand des Phasendiagramms lässt sich für ein gegebenes Gemisch also einschätzen, ob es eine homogene Phase bildet oder zur Phasenseparation neigt. Weiterhin lässt sich ein Phasendiagramm experimentell durchlaufen:  $\phi$  lässt sich durch Erhöhung oder Reduktion des Volumenanteils einer Komponente ändern,  $\chi$  wiederum ist nach Formel 2.14 umgekehrt proportional zur Temperatur. Im Falle einer Phasenseparation lässt sich die Zusammensetzung der beiden neuen Phasen an den horizontal gegenüber liegenden Rändern der Binodale ablesen. Da diese beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, wird die Binodale auch als Koexistenzkurve bezeichnet.

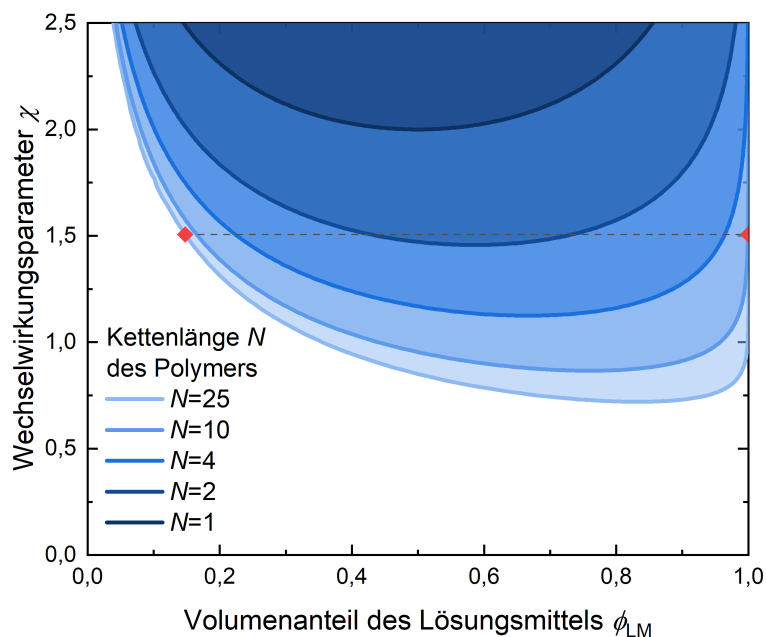
Das Phasendiagramm ändert sich qualitativ, wenn eine Polymerlösung betrachtet wird, so wie in Gleichung 2.17 für ein Polymer der Kettenlänge  $N_B$  in einem Lösungsmittel ( $N_A = 1$ ). Die Kurve  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$  ist in diesem Fall nicht mehr symmetrisch um  $\phi = 0,5$  und die Koexistenzkurve muss aus der allgemeineren Bedingung für Phasengleichgewichte  $\mu_{\text{Phase1}} = \mu_{\text{Phase2}}$  berechnet werden. Das chemische Potential  $\mu$  ergibt sich nach Gleichung 2.4 als Ableitung der Freien Enthalpie nach der Stoffmenge (die proportional zum Volumenanteil ist), lässt sich also ebenfalls aus  $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$  bestimmen. Die daraus folgenden Phasendiagramme sind in Abbildung 2.10 für unterschiedliche Kettenlängen des Polymers dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich das Minimum der Mischungslücke mit zunehmender Kettenlänge zu kleinerem Wechselwirkungsparameter  $\chi$  und zu höherem Volumenanteil  $\phi_{\text{LM}}$  des Lösungsmittels hin verschiebt. Im Grenzfall



**Abbildung 2.9:** a) Konstruktion des Phasendiagramms eines Gemischs aus zwei Flüssigkeiten aus einer Kurvenschar für verschiedene  $\chi \geq 2$ . Die Minima der Kurven spannen dabei die Binodale auf, die Wendepunkte die Spinodale. b) Auf diese Weise lässt sich ein Phasendiagramm zeichnen, das in Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase stabile Zusammensetzungen von metastabilen und instabilen Bereichen trennt. Eigene Berechnung.

einer unendlich langen Kette beginnt die Mischungslücke bei  $\chi = 0,5$ . Das Diagramm zeigt, dass langkettige Polymere bereits bei niedrigeren Wechselwirkungsparametern zur Phasenseparation neigen als kleinere Moleküle. Entsprechend nimmt die Löslichkeit bzw. Mischbarkeit von Polymeren mit der Kettenlänge ab. Darüber hinaus gibt das Phasendiagramm Auskunft über die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen. Bei Phasenseparation bildet sich eine Phase aus praktisch reinem Lösungsmittel sowie eine polymerreiche Phase, die noch einen signifikanten Anteil Lösungsmittel enthält.

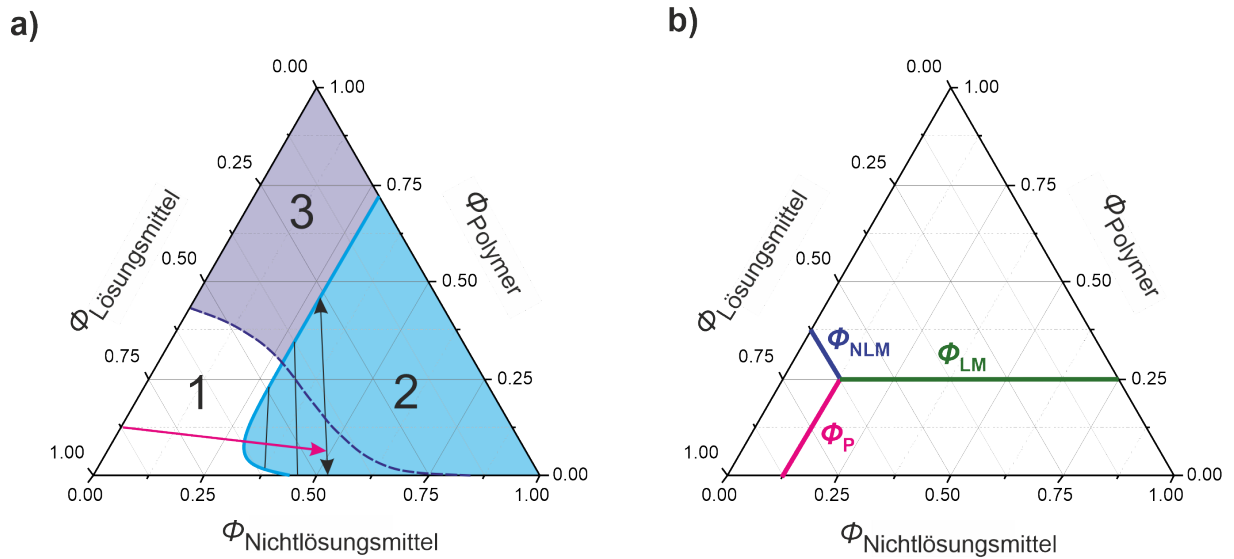
Gleichung 2.18 ermöglicht schließlich die Erstellung ternärer Phasendiagramme, was in Abbildung 2.11 beispielhaft dargestellt ist. Mithilfe eines solchen Phasendiagramms lässt sich die Flüssigphasenseparation eines Polymers aus einer Mischung von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel qualitativ darstellen. Wie schon das Phasendiagramm für zwei Komponenten enthält auch das ternäre Phasendiagramm eine Mischungslücke (hellblau eingefärbt). Wird ein stabiles Gemisch aus Polymer und Lösungsmittel durch Zusatz von Nichtlösungsmittel in die Mischungslücke gebracht, separiert es von dort ausgehend in zwei Phasen, deren Zusammensetzung sich ebenfalls an der Koexistenzkurve ablesen lässt. Dazu werden die sogenannte Konoden benötigt, welche die im Gleichgewicht stehenden Zusammensetzungen miteinander verbinden. Nach dem Modell bilden sich zwei Phasen aus, eine Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Phase, die praktisch kein gelöstes Polymer mehr enthält, sowie eine polymerreiche Phase, die noch durch signifikante Anteile Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel gequollen ist. Bei semikristallinen Polymeren kann die Kristallisation aus der Lösung mit der Flüssigphasenseparation



**Abbildung 2.10:** Phasendiagramm einer Polymerlösung für Polymere mit verschiedenen Kettenlängen  $N$  (das Diagramm enthält hier nur die Binodale bzw. Koexistenzkurve). Die Zusammensetzung der Lösung ist in Abhängigkeit des Volumenanteils des Lösungsmittels  $\phi_{LM}$  aufgetragen, wobei  $\phi_{LM} + \phi_{\text{Polymer}} = 1$  gilt. Für  $N = 25$  und  $\chi = 1,5$  ist zudem eine Phasenseparation angedeutet (rote Rauten). Hierbei bilden sich eine Phase aus praktisch reinem Lösungsmittel sowie eine polymerreiche Phase, die noch etwa 15 Vol.-% Lösungsmittel enthält. Eigene Berechnung.

in Konkurrenz treten [49]. Eine Kristallisation tritt vor allem bei höherer Polymerkonzentration auf, während bei niedriger Konzentration die Flüssigphasenseparation vorherrscht. Treten beide Mechanismen der Phasenseparation parallel auf, ist die Zusammensetzung der finalen Phasen vor allem kinetisch bestimmt. Beide Mechanismen können parallel ablaufen oder die Kristallisation findet nach erfolgter Flüssigphasenseparation innerhalb der polymerreichen Phase statt. Eine Kristallisation liefert dabei immer eine reine Feststoffphase, im Gegensatz zu den lösungsmittelhaltigen Phasen nach der Flüssigphasenseparation.

Die Phasendiagramme zeigen also die Grenzen der Mischbarkeit mehrerer Komponenten auf. Das Flory-Huggins-Modell für flüssige Phasen eignet sich dabei zur Beschreibung der Phasenseparation von Flüssigkeiten sowie von Mischungen mit amorphen Polymeren. Es ist weiterhin auf Mischungen von Polymeren mit Feststoffen übertragbar, etwa auf Polymer-Akzeptor-Gemische, wie sie in organischen Solarzellen verwendet werden [47, 52]. Insbesondere eignet es sich auch zur Darstellung der Phasengleichgewichte in Mischungen aus Polymer, Lösungs-



**Abbildung 2.11:** a) Ternäres Phasendiagramm des Systems Polymer-Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel. Neben einem vollständig mischbaren Bereich (1) weist das ternäre Phasendiagramm eine deutliche Mischungslücke (2) auf (hellblau eingefärbt). Neben dieser Flüssigphasenseparation ist bei semikristallinen Polymeren auch eine Kristallisation möglich, wenn die Kristallisationskurve (gestrichelte Linie) in Richtung hoher Polymerkonzentration überschritten wird. In Bereich (3) findet der fest-flüssig-Phasenübergang zwischen Lösung und kristallinem Polymer statt. Der pinke Pfeil deutet an, wie ein Polymer-Lösungsmittelgemisch durch Zugabe von Nichtlösungsmittel in die Mischungslücke gebracht wird. Dort findet eine Phasenseparation statt, wobei sich die Zusammensetzungen der finalen Phasen an den Konoden (schwarze Linien bzw. schwarze Pfeile) ablesen lassen. Koexistenzkurve und Kristallisationskurve beruhen auf eigenen Berechnungen mit fiktiven Wechselwirkungsparametern, basierend auf [48] und [51]. b) Anleitung zum Ablesen der Zusammensetzung aus einem ternären Phasendiagramm. Die Ecken des Phasendiagramms stellen jeweils die Reinstoffe dar, die Kanten binäre Mischungen. Beliebige Zusammensetzungen können wie angegeben dargestellt werden.

mittel und Nichtlösungsmittel und hilft damit, die Vorgänge bei der Fällung zu veranschaulichen.

Das Modell gerät an seine Grenzen, wenn die Polymere kristallisieren können [49, 51] oder wenn weitere, kristallisierbare Komponenten in Mischung mit dem Polymer vorliegen [50]. In diesem Fall stehen Flüssigphasenseparation und fest-flüssig-Separation miteinander in Konkurrenz. Welche Phasen sich letztlich ausbilden, ist hier kinetisch bestimmt, also über die Geschwindigkeit der jeweiligen Phasenübergänge.

Die Kinetik spielt weiterhin bei der Ausbildung der Morphologie der neuen Phasen eine wichtige Rolle und bestimmt zum Beispiel bei einer Fällungsreaktion die Größe der entstehenden Partikel. Eine Möglichkeit für den Ablauf einer solchen Phasenseparation wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 2.2.5 Keimbildung

Sowohl bei der Abscheidung eines gelösten Feststoffs aus einer homogenen, übersättigten Lösung, Abschnitt 2.2.2, als auch bei der Phasenseparation eines Flüssigkeitsgemischs im metastabilen Bereich des Phasendiagramms, Abschnitt 2.2.3, ist die Ausbildung einer neuen Phase zunächst mit einem Energieaufwand verbunden. Die Phasenseparation läuft deshalb nicht spontan ab. Stattdessen geschieht dies durch den Prozess der homogenen Keimbildung, welche im Rahmen der „Classical Nucleation Theory“ (CNT) beschrieben werden kann [45, 53–55]. Die Keimbildung ist bei einer Fällung ein sehr wichtiger Schritt, da sie die Morphologie der neuen Phasen bestimmt - etwa, ob sich rasch viele kleine Partikel bilden, oder ob sich eine große, feste Phase langsam aus der Lösung abscheidet. Die Betrachtung der Keimbildung ermöglicht also eine erste Einordnung, unter welchen Bedingungen sich Partikel aus einer Lösung abscheiden. Sowohl in der übersättigten Lösung eines Feststoffs als auch im metastabilen Bereich einer Mischung zweier Flüssigkeiten bzw. einer Polymerlösung zeigen die Gleichgewichtsbedingungen, dass die Ausbildung einer neuen Phase thermodynamisch günstiger ist. Diese Annahme gilt allerdings nur für makroskopische Phasen, deren Oberfläche im Vergleich zu ihrem Volumen klein ist. Zu Beginn der Separation bilden sich aus der homogenen Mischung zunächst kleine Tröpfchen bzw. Partikel der zweiten Phase, sogenannte Keime, welche zu diesem Zeitpunkt noch eine hohe Instabilität gegenüber Auflösung aufweisen. Die Instabilität resultiert aus der vergleichsweise großen Oberfläche der Keime in Relation zu ihrem Volumen, wodurch sich ein hoher Anteil der Moleküle an der Oberfläche befindet. Dort sind die Moleküle im Vergleich zum Inneren der Phase von einer geringeren Anzahl Bindungspartner stabilisiert. Die Freie Enthalpie der Keime ist deshalb um genau den Beitrag der Oberflächenenergie (bzw. der Grenzflächenenergie zur umliegenden Phase) höher als in der makroskopischen Phase, im „Bulk“. Die Freie Enthalpie  $\Delta G_{\text{Keim}}$  eines Keims setzt sich entsprechend aus einem Volumenanteil  $\Delta G_{\text{Bulk}}$  und einem Oberflächenanteil  $\Delta G_{\text{Surf}}$  („Surface“) zusammen [44, 45]:

$$\Delta G_{\text{Keim}} = \Delta G_{\text{Bulk}} + \Delta G_{\text{Surf}} \quad (2.19)$$

Der Volumenterm  $\Delta G_{\text{Bulk}}$  ist negativ, da die Bildung der makroskopischen Phase thermodynamisch günstig ist. Der Oberflächenterm  $\Delta G_{\text{Surf}}$  ist hingegen positiv und erhöht für kleine Keime die Freie Enthalpie. Mit zunehmender Keimgröße reduziert sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, sodass das Keimwachstum ab einer gewissen Größe freiwillig abläuft. Dieser Prozess ist im Folgenden für die Keimbildung eines Feststoffs aus der übersättigten Lösung dargestellt. Das Vorgehen für die Keimbildung bei der Flüssigphasenseparation erfolgt jedoch nach analogen Prinzipien.



Mit Gleichung 2.8 wurde ein Ausdruck für die Änderung der Freien Enthalpie bei Transfer von  $N$  Molekülen des Feststoffs aus der Lösung in die Volumenphase des Feststoffs angegeben. Wenn keine Volumenphase vorhanden ist, sondern sich ein neuer Keim aus diesen  $N$  Molekülen in der homogenen Lösung bilden muss, dann ist wie in Gleichung 2.19 die Oberflächenenergie zu berücksichtigen. Unter Annahme eines perfekt sphärischen Keimes mit Radius  $R$  und mit der Oberflächenenergie  $\gamma$  beträgt der Oberflächenterm  $4\pi R^2 \gamma$ . Die Anzahl der Moleküle im Keim ist  $N = \frac{4\pi R^3}{3V_m}$ , wobei  $V_m$  das Volumen eines einzelnen Moleküls beschreibt. Durch Zusammenfassen der Gleichungen 2.8 und 2.19 ergibt sich damit für die Änderung der Freien Enthalpie bei der Keimbildung [53, 54]:

$$\Delta G_{\text{Keim}}(R) = 4\pi R^2 \gamma - \frac{4\pi R^3}{3V_m} \cdot k_B T \ln(S) \quad (2.20)$$

Mit zunehmender Keimgröße steigt der Oberflächenterm mit  $R^2$  an, während der Volumenterm mit  $-R^3$  abfällt. Aus der Summe dieser beiden Beiträge ergibt sich ein Verlauf der Freien Enthalpie wie in Abbildung 2.12. Für kleine Keime steigt die Freie Enthalpie wegen der großen Oberfläche zunächst an. Ein Anstieg von  $\Delta G_{\text{Keim}}$  ist nur möglich, wenn dieser durch eine entsprechend große Abnahme von  $\Delta G$  in der Umgebung kompensiert wird. Dies geschieht durch zufällige Fluktuationen in der Konzentration des gelösten Materials. Hierdurch erreichen manche Keime eine kritische Größe  $R_{\text{krit}}$ , ab welcher der Volumenterm  $\Delta G_{\text{Bulk}}$  überwiegt und das weitere Wachstum freiwillig unter Abnahme der Freien Enthalpie abläuft.

Dieser kritische Radius ergibt sich durch Berechnung des Maximums von  $\Delta G$ , also an der Stelle  $\frac{d\Delta G_{\text{Keim}}}{dR} = 0$  [54]:

$$R_{\text{krit}} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T \ln(S)} \quad (2.21)$$

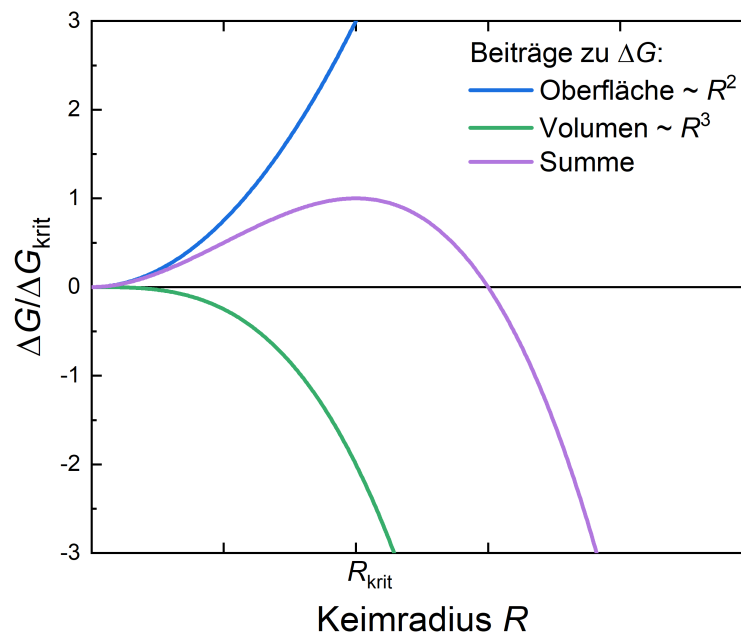
Die Energiebarriere  $\Delta G_{\text{krit}}$  beträgt damit [53, 54]:

$$\Delta G_{\text{krit}} = \Delta G_{\text{Keim}}(R_{\text{krit}}) = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^2 T^2 (\ln(S))^2} \quad (2.22)$$

Da die Energiebarriere eine Aktivierungsenergie für den Keimbildungsprozess darstellt, kann eine Reaktionsgeschwindigkeit bzw. eine Keimbildungsrate  $J$  gemäß der Arrhenius-Gleichung angegeben werden [53, 54, 56]:

$$J = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln(S))^2}\right) \quad (2.23)$$

Der kritische Radius, die Energiebarriere und die Keimbildungsrate hängen demnach von der Oberflächenenergie  $\gamma$  und der Übersättigung  $S$  ab. Eine hohe Übersättigung reduziert die kri-



**Abbildung 2.12:** Beiträge zur Freien Enthalpie eines Keims in Abhängigkeit von dessen Größe nach der Classical Nucleation Theory. Die Kurven sind auf das Maximum  $\Delta G_{\text{krit}}$  der Summe normiert.

tische Keimgröße, senkt die Energiebarriere ab und führt zu einer höheren Keimbildungsrate. Bei Fällungsreaktionen kann die Übersättigung beispielsweise durch eine hohe Ausgangskonzentration erhöht werden.

Eine niedrigere Oberflächenenergie führt nach Formel 2.23 ebenfalls zu einer höheren Keimbildungsrate. In der Praxis kann die Oberflächenenergie etwa durch Adsorption oberflächenaktiver Stoffe (z.B. Tenside) abgesenkt werden [44].

Die auf diese Weise maximal erreichbare Keimbildungsrate entspricht nach Lyklema der Situation einer „schnellen Koagulation“ (siehe auch Abschnitt 5.2.1) [44]. Dies bedeutet, dass jeder Zusammenstoß zwischen gelösten Molekülen irreversibel ist und sich selbst kleine Keime nicht mehr auflösen.

Neben der bisher beschriebenen homogenen Keimbildung inmitten der flüssigen Phase spielt oft auch die heterogene Keimbildung an Oberflächen eine wichtige Rolle. In realen Systemen ist die Lösung stets in Kontakt mit Oberflächen wie zum Beispiel Gefäßwänden oder Fremdpartikeln. Wenn die Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit der Oberfläche stärker ist als mit dem Lösungsmittel, stabilisiert der Kontakt zur Oberfläche den Keim und der Oberflächenterm in Gleichung 2.20 reduziert sich. Dies erhöht die Rate der heterogenen Keimbildung auf der Oberfläche gegenüber der homogenen Keimbildung in der Lösung [44, 54]. Die Energiebarriere-

re zur Keimbildung ist umso weiter herabgesetzt, je stärker der gelöste Stoff und die Oberfläche miteinander wechselwirken bzw. je ähnlicher sie sich sind. Sind beide Stoffe identisch, so entspricht die Situation dem Löslichkeitsgleichgewicht zwischen (Bulk-)Feststoff und Lösung (Abschnitt 2.2.2) und die Energiebarriere verschwindet vollständig. Ist keine Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Oberfläche zu verzeichnen, so ist die heterogene Keimbildung nicht begünstigt und die Situation entspricht der homogenen Keimbildung [57].

Mit den Vorhersagen der CNT zur Abhängigkeit der Keimbildungsrate und der kritischen Keimgröße von experimentellen Parametern lassen sich einige Beobachtungen bei Fällungsreaktionen interpretieren. Wenn etwa die Keimbildungsrate sehr niedrig ist, z.B. aufgrund einer nur leichten Übersättigung, bilden sich nur wenige Keime, welche anschließend zu großen Partikeln bzw. Kristallen heranwachsen. Die Bildung von Nanopartikeln ist unter den Bedingungen einer langsamen Keimbildung dementsprechend nicht möglich. Umgekehrt führt eine hohe Keimbildungsrate mit einer geringen kritischen Keimgröße zur Bildung vieler kleiner Partikel. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von Nanopartikeln.

Eine grundlegende Arbeit, welche die CNT mit der Größenverteilung von Nanopartikeln verknüpft, stammt von LaMer [58]. Sie befasst sich mit der Herstellung von Schwefeldispersionen durch eine Fällungsreaktion und enthält einen theoretischen Ansatz zur Erklärung der beobachteten Partikelgrößenverteilung. Die grundsätzliche Idee dieser theoretischen Beschreibung ist die Trennung von Keimbildung und Wachstum. Den Ausgangspunkt der Fällung stellt eine hohe Übersättigung der Lösung mit einer entsprechend hohen Keimbildungsrate dar. Durch die Keimbildung wird die Übersättigung so weit abgebaut, dass sich nach kurzer Zeit keine weiteren Keime mehr bilden. In der nachfolgenden Wachstumsphase sinkt die Konzentration des gelösten Stoffes durch Anlagerung an die bestehenden Keime bis auf seine Löslichkeitsgrenze ab. Somit bestimmen die Anzahl und Größe der anfänglich gebildeten Keime sowie die Menge des anschließend zum weiteren Wachstum zur Verfügung stehenden, gelösten Materials die finale Größenverteilung der Nanopartikel. Je mehr und je kleinere Keime anfangs gebildet werden und je geringer das nachfolgende Wachstum ausfällt, desto kleinere Nanopartikel können hergestellt werden.

In der Praxis ist zu beachten, dass die durch Keimbildung erhaltene Größenverteilung der Nanopartikel den Zustand der Dispersion unmittelbar nach erfolgtem Abbau der Übersättigung der Lösung widerspiegelt. Das Wachstum der Partikel kann anschließend durch Ostwald-Reifung fortlaufen. Die Ostwald-Reifung beruht darauf, dass kleinere Partikel aufgrund ihrer in Relation zum Volumen großen Oberfläche eine höhere Löslichkeit besitzen. Folglich lösen sich kleine Nanopartikel im zeitlichen Verlauf auf, während größere Partikel durch diese Materialzufuhr wachsen. In der Summe resultiert daraus eine Reduktion der Grenzfläche zwischen Partikeln und Dispersionsmedium, was thermodynamisch günstig ist [45]. Die mittlere Partikelgröße  $R$

zeigt bei diesem Prozess die Zeitabhängigkeit  $R \propto t^{1/3}$  [45]. Je geringer die Unterschiede in der Partikelgröße und je niedriger ihre Löslichkeit, desto geringer wird der Einfluss der Ostwald-Reifung.

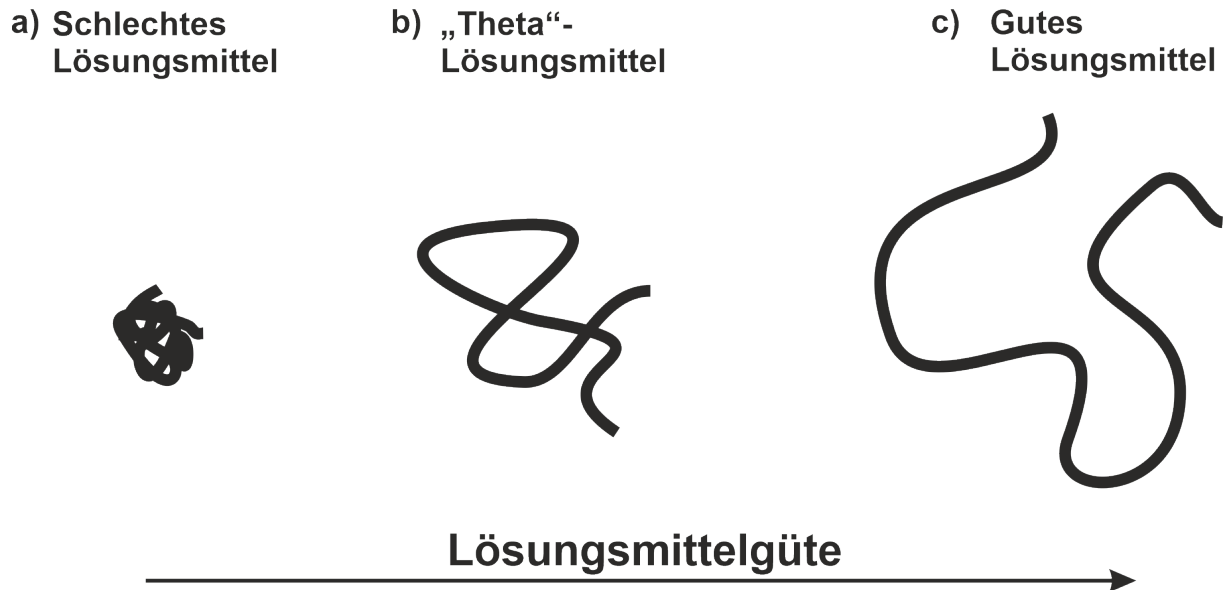
Auch Agglomeration führt zu einer Erhöhung der mittleren Partikelgröße. Nur wenn die gebildeten Keime bereits eine hohe kolloidale Stabilität aufweisen, ist die Keimbildung entscheidend für die finale Partikelgröße. Die Stabilität von Nanopartikeln gegenüber Agglomeration sowie deren Zusammenhang mit der Partikelgröße werden in Abschnitt 5.2.1 behandelt.

Bei Vergleich mit experimentellen Daten zeigt sich, dass die Vorhersagen der CNT zur Keimbildungsrate oft um mehrere Größenordnungen vom Experiment abweichen [53, 56]. Sicherlich ist dies mitunter darauf zurückzuführen, dass für die physikalische Beschreibung der Keime grobe Vereinfachungen angewendet wurden. Dabei sind vor allem die Annahme perfekt sphärischer Keime mit scharfer Grenzfläche zum Dispersionsmedium sowie die Annäherung ihrer Oberflächenenergie mit den makroskopischen Werten zu nennen [53]. Die CNT erscheint also kaum geeignet, quantitative Aussagen über die Größenverteilung der durch Phasenseparation gebildeten Nanopartikel zu treffen. Sie hebt jedoch das Erreichen einer hohen Übersättigung als wichtige Voraussetzung für die Herstellung von Nanopartikeln mittels Fällung hervor.

### 2.2.6 Konformation von Polymeren

Löslichkeit und Phasengleichgewichte von Polymeren können mit dem Flory-Huggins-Modell nachvollzogen werden, in welchem sich die Polymerketten wie eine Flüssigkeit verhalten (Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4). Die Polymere werden dabei als Kette verknüpfter Monomere dargestellt, wodurch sich eine geringere Mischungsentropie und damit eine schlechtere Mischbarkeit mit zunehmender Kettenlänge ergibt. Neben der Unterscheidung in „löslich“ und „unlöslich“ nimmt eine Polymerkette in Abhängigkeit der „Lösungsmittelgüte“ verschiedene Konformationen an. Ein stark vereinfachendes Modell für die Struktur eines Polymers in Lösung ist die sogenannte frei bewegliche Kette (engl. *freely jointed chain*). Das Polymer wird dabei als Kette aus  $n$  verknüpften Segmenten (z.B. Monomeren) der Länge  $l$  angesehen. Die Segmente sind um ihre Verknüpfungen frei beweglich, sodass die Anordnung der gesamten Kette als ein „Self-Avoiding Random Walk“ beschrieben werden kann [59].

Die Polymerkette liegt entsprechend als zufällig angeordnetes „Knäuel“ vor [60]. Dieses Modell ist gültig, solange Polymersegment-Lösungsmittel-Kontakte energetisch gleichwertig zu Segment-Segment-Kontakten sind. Ausgedrückt durch den Wechselwirkungsparameter  $\chi$  gilt das für  $\chi = 0,5$ . Das Lösungsmittel gilt in diesem Fall als „Theta“-Lösungsmittel. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen Polymersegmenten und Lösungsmittel ( $\chi < 0,5$ ) führt zu einer Maximierung der Polymer-Lösungsmittel-Kontakte und das Knäuel dehnt sich entsprechend aus.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Konformation einer frei beweglichen Polymerkette in Abhängigkeit von der Lösungsmittelgüte. Die Lösungsmittelgüte lässt sich über den Wechselwirkungsparameter  $\chi$  aus der Flory-Huggins-Theorie ausdrücken. Ein Wert von  $\chi = 0,5$  charakterisiert ein „Theta“-Lösungsmittel,  $\chi > 0,5$  ein schlechtes Lösungsmittel und  $\chi < 0,5$  ein gutes Lösungsmittel.

In diesem Fall wird die Flüssigkeit als „gutes“ Lösungsmittel klassifiziert und ist in jedem Verhältnis mit dem Polymer mischbar. Für  $\chi > 0,5$  wird das Lösungsmittel als „schlecht“ bzw. als „schlechter als ein Theta-Lösungsmittel“ bezeichnet [60]. Das Polymerknäuel zieht sich zusammen, da die Wechselwirkung zwischen den Segmenten stärker ist als mit dem Lösungsmittel [60]. Bei sehr starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Segmenten kann die Polymerkette zu einem sehr kompakten Knäuel kollabieren [59]. Dieser Kollaps der Polymerketten stellt bei der Fällung einer Polymerlösung durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels oft den ersten Schritt der Agglomeration dar [61, 62]. Die möglichen Konformationen einer Polymerkette in Abhängigkeit von der beschriebenen „Lösungsmittelgüte“ sind in Abbildung 2.13 zusammengefasst.

Reale Polymere sind oftmals in ihrer Konformation eingeschränkt, etwa wenn die Bindungen zwischen den Monomeren nur eine begrenzte Rotation zulassen. Auch in diesem Fall kann das Modell der frei beweglichen Kette näherungsweise angewendet werden, wenn mehrere Monomere zu einem frei beweglichen Segment zusammengefasst werden. Sehr starre Polymerketten nehmen eine stäbchenförmige Konformation an. Halbleitende Polymere besitzen oft ein eher starres Grundgerüst. Auch die Beschreibung dieser Polymere mithilfe des Flory-Huggins-Modells ist in der Literatur jedoch üblich [47, 50, 52].

### 2.3 Stabilität von Nanopartikel-Dispersionen

Nachdem das vorausgehende Kapitel 2.2 Voraussetzungen für die Nanopartikelbildung aufgezeigt hat, wird nun dargestellt, unter welchen Umständen diese Partikel eine stabile Dispersion bilden. Für praktisch jede Anwendung ist es nämlich erforderlich, dass die Nanopartikel für einen ausreichend langen Zeitraum nicht agglomerieren und ihre Größe beibehalten. Thermodynamisch ist eine Dispersion kein Gleichgewichtszustand, da Nanopartikel im Vergleich zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche besitzen. Moleküle an der Oberfläche sind verglichen mit Positionen im Inneren der Phase von einer geringeren Anzahl Bindungspartner umgeben und ihre Bindungsenergie ist dementsprechend geringer. Die Differenz zur Bindungsenergie im Inneren der Phase wird als Oberflächenenergie bezeichnet. Bei der Agglomeration der Nanopartikel zu einer makroskopischen Phase reduziert sich die Oberfläche, wodurch die entsprechende Oberflächenenergie freigesetzt wird. Erst damit wird ein thermodynamisch stabiler Zustand mit minimaler Energie erreicht.

Der Begriff der „Stabilität“ kann sich bei Dispersionen also nicht auf die thermodynamische Stabilität beziehen, denn eine Agglomeration ist meist unerwünscht. Stattdessen bezieht er sich auf die Kinetik der Agglomeration: Läuft die Agglomeration schnell ab, so ist die Dispersion instabil, läuft sie langsam ab, so ist die Dispersion stabil bzw. metastabil. Die Grenze zwischen stabil und instabil orientiert sich dabei an der Anwendung. Bei einer Dispersion, die innerhalb kurzer Zeit weiterverwendet wird, ist eine höhere Agglomerationsrate tolerierbar als bei einer Dispersion, die über längere Zeit gelagert werden soll.

Zur Erklärung der kinetischen Stabilität wird ein mikroskopisches Modell herangezogen, welches die Wechselwirkung zwischen einzelnen Nanopartikeln beschreiben kann. Diese Wechselwirkungen können in Abhängigkeit des Abstandes der Partikel entweder attraktiv oder repulsiv sein. Sie entscheiden darüber, ob eine Dispersion instabil ist und agglomeriert oder ob eine metastabile Dispersion vorliegt, in der eine Energiebarriere die Annäherung zweier Nanopartikel erschwert.

Während die Van-der-Waals-Wechselwirkung für eine Anziehung zwischen den Partikeln sorgt, können sterische und elektrostatische Repulsion die Dispersion stabilisieren.

Die sterische Stabilisierung setzt die Verankerung von Polymeren, Tensiden oder ähnlichen Makromolekülen an der Partikeloberfläche voraus, was durch chemische Bindungen oder durch physikalische Adsorption eines Molekülteils an die Oberfläche geschehen kann. Sofern das Dispersionsmedium ein gutes Lösungsmittel ( $\chi < 0,5$ , siehe Abschnitt 2.2.6) für die langkettigen Makromoleküle ist, ergibt sich eine Hülle um die Partikel, die eine starke räumliche Annäherung verhindert [60]. Ist die Lösungsmittelgüte für die Makromoleküle zu niedrig ( $\chi > 0,5$ ), verlieren sie ihre stabilisierende Wirkung. In den tensidfreien Dispersionen, wie sie in dieser

Arbeit untersucht wurden, spielt die sterische Stabilisierung keine Rolle. Sie wird deshalb hier nicht näher behandelt.

### 2.3.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die Triebkraft für die Agglomeration ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche einen Überbegriff für alle Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Atomen, Molekülen oder makroskopischen Körpern darstellt. Sie beinhaltet die Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen (Keesom-Wechselwirkung), zwischen einem permanenten Dipol und einem durch ihn induzierten Dipol (Debye-Wechselwirkung) sowie zwischen zwei induzierten Dipolen (London-Dispersions-Wechselwirkung) [63]. Abgesehen von sehr polaren Molekülen ist vor allem die London-Dispersion entscheidend für die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Sie beruht auf zufälligen Fluktuationen der Elektronendichte in Atomen und Molekülen relativ zu den positiv geladenen Kernen [63, 64]. Dadurch verschieben sich die Schwerpunkte positiver und negativer Ladungsverteilung gegeneinander und es bildet sich ein momentaner Dipol aus. Das elektrische Feld dieses Dipols kann in einem benachbarten Molekül nun ebenfalls einen Dipol induzieren. Die Ladungsfluktuationen beider Moleküle sind somit korreliert und die gegenseitig induzierten Dipole führen im Mittel zu einer elektrostatischen Anziehung.

Die potentielle Energie  $V$  zweier identischer Moleküle ist dabei umgekehrt proportional zur sechsten Potenz ihres Abstands  $r$  [45, 59]. Kleine Partikelabstände führen zu einer Minimierung der potentiellen Energie und sind daher „energetisch günstig“. Praktisch kann  $r$  dabei nie Null werden, da für sehr kleine Abstände die Elektronenhüllen der Moleküle überlappen und eine starke Abstoßung ausüben [59]. Häufig wird die Wechselwirkung in Form des Lennard-Jones-Potentials angegeben, bei dem der attraktive Anteil mit der sechsten Potenz und der repulsive Anteil mit der zwölften Potenz des Teilchenabstands in die potentielle Energie eingeht [59]:

$$V(r) = \frac{-C_{\text{attr}}}{r^6} + \frac{C_{\text{rep}}}{r^{12}} \quad (2.24)$$

$C_{\text{attr}}$  und  $C_{\text{rep}}$  sind dabei Konstanten, die die Stärke der attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkung beschreiben

Die Van-der-Waals-Wechselwirkung makroskopischer Körper beruht auf dem gleichen physikalischen Prinzip wie für Atome und Moleküle. Ihre Berechnung ist allerdings komplizierter, da eine große Anzahl fluktuierender Dipole gleichzeitig miteinander interagiert. Werden nur die paarweisen Wechselwirkungen der molekularen Dipole berücksichtigt, so können diese zu einer Gesamtwechselwirkung zwischen zwei makroskopischen Körpern aufsummiert werden [59].

Hamaker erhielt 1937 mit dieser Vorgehensweise eine Näherung für die Wechselwirkung zweier Kugeln mit Radien  $R_1$  und  $R_2$  [65]. Diese Geometrie stellt eine geeignete Näherung für

Nanopartikel dar. Die potentielle Energie  $V$  in Abhängigkeit des Abstands  $D$  zwischen den Partikeloberflächen lautet mit der „Hamaker-Formel“ [59]:

$$V(D) = \frac{-A}{6} \left[ \frac{2R_1R_2}{(2R_1 + 2R_2 + D)D} + \frac{2R_1R_2}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} + \ln \left( \frac{(2R_1 + 2R_2 + D)D}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} \right) \right] \quad (2.25)$$

Bei sehr großem Abstand der Kugeln ( $D \gg R = R_1 = R_2$ ), fällt die potentielle Energie wie bei Atomen oder Molekülen mit der sechsten Potenz des Teilchenabstandes ab [59, 63]:

$$V(D) = -A \frac{16R^6}{9D^6} \quad (2.26)$$

Für die Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei sphärischen Partikeln wird häufig angenommen, dass bei den relevanten Distanzen der Oberflächenabstand klein im Vergleich zu den Partikelgrößen ist ( $D \ll R = R_1 = R_2$ ) [59, 60]. Hier ergibt sich eine deutlich andere Abhängigkeit vom Abstand der Partikel [59]:

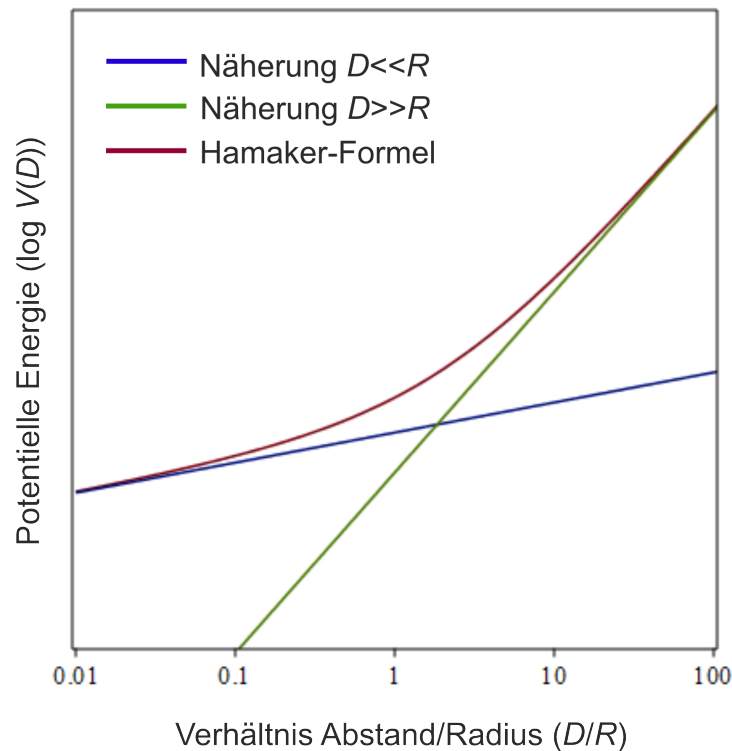
$$V(D) = -\frac{AR}{12D} \quad (2.27)$$

Die potentielle Energie fällt hier nur noch mit  $1/D$  ab, sie hat für makroskopische Partikel also eine viel größere Reichweite als für einzelne Moleküle. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass die Verwendung der Näherungsformel 2.27 die Wechselwirkung im Vergleich zur exakteren Gleichung 2.25 deutlich überschätzt, wenn  $D$  ähnlich groß wird wie  $R$ . Die exakte Hamaker-Formel und die beiden Näherungsformeln werden in Abbildung 2.14 miteinander verglichen [59, 66].

Den entscheidenden Parameter für die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung stellt in allen Fällen die Hamaker-Konstante  $A$  dar. Sie ist streng genommen keine Konstante, da sie nicht nur vom Material der Partikel und vom dazwischenliegenden Medium, sondern auch geringfügig vom Abstand zwischen den Partikeln abhängt. Ein positiver Wert der Hamaker-Konstante entspricht einer attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung.

Eine umfassende Theorie zur Bestimmung von  $A$  stellt die Lifshitz-Theorie dar [63]. Sie vermeidet die Näherungen, die mit der paarweisen Aufsummierung einhergehen, indem sie die Van-der-Waals-Wechselwirkung aus der frequenzabhängigen Permittivität der Materialien berechnet. Die Permittivität beschreibt genau jene frequenzabhängigen Ladungsfluktuationen, durch welche die Van-der-Waals-Wechselwirkung zustande kommt. Durch Einbezug der statischen Permittivität (Frequenz von Null) beinhaltet der Ansatz auch die Wechselwirkung unter Beteiligung permanenter Dipole (Keesom und Debye). Ein weiterer Vorteil der Lifshitz-Theorie ist, dass sie den Fall der Wechselwirkung zweier Materialien durch ein weiteres Medium hindurch





**Abbildung 2.14:** Vergleich der Näherungen für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zweier Kugeln mit der genaueren Formel nach Hamaker bei verschiedenen Verhältnissen des Partikelabstands  $D$  zur Partikelgröße  $R$  (Gleichungen 2.25, 2.26 und 2.27). Die Auftragung ist hier doppelt logarithmisch, entsprechend hoch sind die Abweichungen.

berücksichtigen kann [59]. Dieser Fall ist für Nanopartikel-Dispersionen wichtig, da die Partikel hier stets in einem flüssigen Medium dispergiert sind. Über die Stärke der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Materialien durch ein Medium hindurch lassen sich einige nützliche Beziehungen aufstellen. Im Folgenden bezeichnen  $A_{11}$  und  $A_{22}$  die Hamaker-Konstanten zweier Materialien 1 und 2 und  $A_{33}$  die Hamaker-Konstante eines flüssigen Mediums 3. Diese Konstanten gelten für die Wechselwirkung zweier Körper aus demselben Material durch ein Vakuum hindurch.

Für die Wechselwirkung zwischen zwei Körpern aus Material 1 durch das Medium 3 hindurch gilt [59]:

$$A_{131} \approx \left( \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \quad (2.28)$$

Die Wechselwirkung bleibt hier stets attraktiv ( $A$  ist positiv) und ist umso kleiner, je ähnlicher sich die Hamaker-Konstanten von Partikel und Medium sind. Ein geeignetes Dispersionsmedium reduziert die Anziehung zwischen den Partikeln demnach deutlich. Während  $A_{11}$  (Wechselwirkung durch Vakuum bzw. Luft) für Polymere meist Werte im Bereich von  $10^{-20}$  bis  $10^{-19}$  J

annimmt, liegt  $A_{131}$  für Polymerpartikel in einem flüssigen Dispersionsmedium oft unter  $10^{-20}$  J [60].

Wie in Abschnitt 2.2.4 gezeigt, enthält die polymerreiche Phase (1) nach der Phasenseparation oftmals noch einen signifikanten Anteil an Lösungsmittel (3). Diese „Quellung“ beeinflusst die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Partikeln [60]:

$$A_{131} \approx \left( \phi_1 \sqrt{A_{11}} + (1 - \phi_1) \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \quad (2.29)$$

Hierbei bezeichnet  $\phi_1$  den Volumenanteil des Polymers in den Polymer-Partikeln. Für  $\phi_1 = 1$  entspricht die Formel der Gleichung 2.28, während  $A$  mit abnehmendem  $\phi_1$  absinkt und für  $\phi_1 = 0$  schließlich den Wert Null annimmt. Letzterer Fall entspricht der Wechselwirkung zweier Lösungsmitteltropfen durch dasselbe Lösungsmittel hindurch.

Die Formeln lassen sich auch auf die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Körpern aus unterschiedlichen Materialien erweitern. Für die Wechselwirkung zwischen Materialien 1 und 2 im Vakuum gilt [59]:

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11}A_{22}} \quad (2.30)$$

Die Hamaker-Konstante entspricht hier hiernach dem geometrischen Mittel der Konstanten der beiden Reinstoffe.  $A_{12}$  ist in jedem Fall positiv, die Van-der-Waals-Wechselwirkung stets attraktiv.

Wechselwirken die Materialien 1 und 2 durch ein Medium 3 hindurch, so ergibt sich [59]:

$$A_{132} \approx \left( \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left( \sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (2.31)$$

Je nach den relativen Größen der Hamaker-Konstanten können hier zwei unterschiedliche Situationen auftreten. Wenn die Hamaker-Konstante des Mediums 3 größer oder kleiner als die Hamaker-Konstanten der Materialien 1 und 2 ist ( $A_{33} > A_{11}, A_{22}$  oder  $A_{33} < A_{11}, A_{22}$ ), so ist  $A_{132}$  positiv und die Wechselwirkung zwischen Partikel 1 und Partikel 2 folglich attraktiv. Liegt die Hamaker-Konstante des Mediums jedoch zwischen den Hamaker-Konstanten der Materialien 1 und 2 ( $A_{11} > A_{33} > A_{22}$  oder  $A_{11} < A_{33} < A_{22}$ ), so ergibt die Formel eine negative Hamaker-Konstante, was formell einer repulsiven Van-der-Waals-Wechselwirkung entspricht. Partikel 1 und 2 stoßen sich dabei nicht im eigentlichen Sinne ab. Vielmehr ist die Wechselwirkung z.B. von Partikel 1 mit Medium 3 günstiger als die Wechselwirkung von Partikel 1 mit dem jeweils anderen Partikel 2. Dies führt dazu, dass sich die Partikel 1 bevorzugt mit dem Dispersionsmedium 3 umgeben statt mit Partikeln aus Material 2 [63].

Für die relativen Wechselwirkungsenergien gilt schließlich folgende Ungleichung [63]:

$$A_{11} + A_{22} \geq 2A_{12} \quad (2.32)$$

Diese Ungleichung ist zum Beispiel relevant, wenn eine Dispersion aus verschiedenartigen Nanopartikeln agglomeriert. Sie besagt, dass gemischte Agglomerate (charakterisiert durch die Wechselwirkung  $A_{12}$ ) energetisch weniger günstig sind als Agglomerate der reinen Materialien (charakterisiert durch  $A_{11}$  oder  $A_{22}$ ) [63].

### 2.3.2 Elektrostatische Wechselwirkung

In einer Dispersion führt die Van-der-Waals-Wechselwirkung zu einer Agglomeration der Partikel. Um dem entgegen zu wirken, erfordert es eine repulsive Wechselwirkung, bei der die potentielle Energie zu geringen Partikelabständen hin zunimmt. Eine Möglichkeit dafür bietet die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel. Voraussetzung hierfür ist zunächst, dass die Partikel eine Oberflächenladung ausbilden. Mögliche Ursachen für die Aufladung stellen die chemische Reaktion von Oberflächengruppen (z.B. Carboxy-, Amino- oder Hydroxygruppen), die spezifische Anlagerung von Ionen (z. B. ionische Tenside oder Hydroxidionen), die Protonierung der Oberfläche oder ein Elektronentransfer mit dem Lösungsmittel dar [59].

Die geladenen Partikel wechselwirken elektrostatisch miteinander, was bei gleichartiger Ladung zu einer Abstoßung führt. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt ganz wesentlich von den im Dispersionsmedium gelösten Ionen ab. Zum einen ist in jedem Dispersionsmedium auf natürliche Art eine gewisse Ionenkonzentration vorhanden. Diese kann sehr gering sein, etwa in reinen, nichtwässrigen Lösungsmitteln oder sehr hoch, etwa in wässrigen Dispersionen zu technischen oder medizinischen Anwendungen. Weiterhin ist aufgrund der erforderlichen Elektroneutralität in der Dispersion immer eine zur Oberflächenladung äquivalente Anzahl Gegenionen vorhanden. Der Verlauf des elektrischen Potentials und die Konzentrationsverläufe der gelösten Ionen um die geladenen Partikel hängen voneinander ab und bestimmen die Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Im Folgenden werden die Potential- und Konzentrationsverläufe mathematisch beschrieben, um die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung abzuleiten.

Während das elektrische Feld der geladenen Oberfläche die Gegenionen anzieht, treibt sie ihre thermische Energie von der Oberfläche in Richtung Lösung [60]. Für die Co-Ionen (gleiches Vorzeichen der Ladung wie die Oberfläche) gilt das genaue Gegenteil: Das elektrische Feld der Oberfläche stößt diese Ionen ab, aufgrund ihrer thermischen Bewegung erreichen sie an der Oberfläche jedoch dennoch eine endliche Konzentration. Diese Ladungsverteilung lässt sich in Form einer Boltzmann-Verteilung angeben [60]:

$$c_i(x) = c_{i,0} \exp\left(-\frac{v_i e \psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

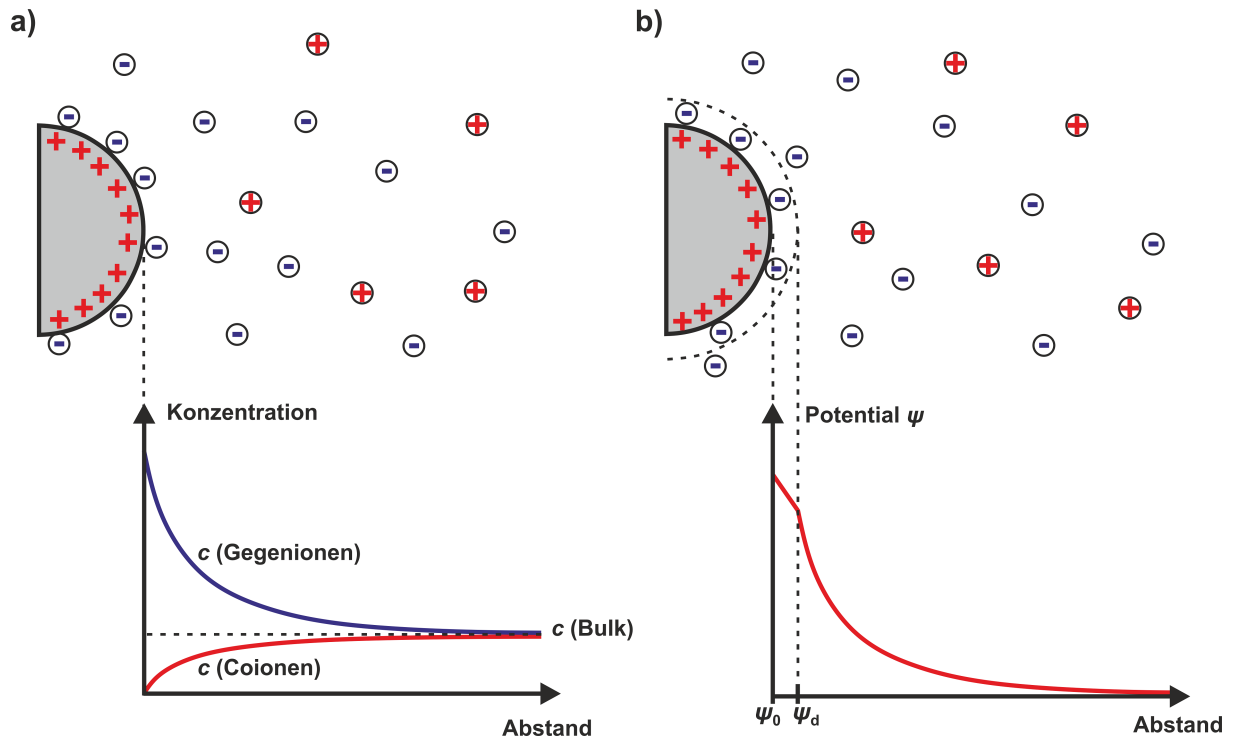
Die Verteilungsfunktion gibt die Konzentration  $c_i$  des Ions  $i$  in Abhängigkeit des Abstands  $x$  von der geladenen Oberfläche an. Die Konzentration in der Lösung fernab der Oberfläche wird hier mit  $c_{i,0}$  bezeichnet. In der Exponentialfunktion steht dabei das Verhältnis aus der potentiellen elektrostatischen Energie  $v_i e \psi(x)$  des Ions  $i$  und der thermischen Energie  $k_B T$ . Es stellt die oben genannte Konkurrenz zwischen thermischer und elektrostatischer Energie der Ionen dar. Dabei beschreibt  $\psi(x)$  das elektrostatische Potential, welches dasselbe Vorzeichen trägt wie die Oberflächenladung und an der Oberfläche seinen Maximalwert  $\psi_0$  erreicht. Des Weiteren ist  $v_i$  die Wertigkeit des Ions  $i$  (+1, +2, +3, ... für Kationen, -1, -2, -3, ... für Anionen),  $e$  die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Der Term  $v_i e \psi(x)$  gibt die potentielle elektrostatische Energie eines Ions am Ort  $x$  gegenüber einem Referenzpunkt mit Potential 0 mV an, der in diesem Fall in unendlicher Entfernung der Partikeloberfläche gewählt wird. Für eine positiv geladene Oberfläche führt dies zu einem Abfall der Konzentration der positiv geladenen Co-Ionen in der Nähe der Partikeloberfläche, während die Konzentration der negativ geladenen Gegenionen zur Partikeloberfläche hin zunimmt. Die gesamte Raumladungsdichte  $\rho(x)$  an jedem Ort  $x$  in der Lösung ergibt sich aus der Summe der Beiträge aller Ionen  $i$  [60]:

$$\rho(x) = N_A e \sum v_i c_i(x) = N_A e \sum c_{i,0} \exp\left(-\frac{v_i e \psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.34)$$

Die Konzentrationsverläufe von Gegenionen und Co-Ionen bilden die „diffuse Ionenschicht“, innerhalb derer die Oberflächenladung kompensiert wird. Oberflächenladung und diffuse Ionenschicht bilden zusammen die elektrochemische Doppelschicht. Dies ist in Abbildung 2.15a im sogenannten Gouy-Chapman-Modell dargestellt. Dieses bildet die physikalische Realität nicht ganz korrekt ab, da die Ionen eine endliche Größe besitzen. Deswegen können sie sich der Oberfläche nicht beliebig annähern sowie an der Oberfläche keine beliebig hohe Konzentration erreichen [60]. Diese Schwächen des Gouy-Chapman-Modells wurden von Stern in dem nach ihm benannten Stern-Modell durch die Annahme einer fest an die Oberfläche adsorbierten Schicht Gegenionen ausgeglichen [60, 67]. Innerhalb dieser Stern-Schicht fällt das Potential linear von  $\psi_0$  auf  $\psi_d$  ab. Das Stern-Modell mit dem resultierenden Potentialverlauf ist in Abbildung 2.15b skizziert.

Die folgenden Herleitungen beziehen sich auf das Gouy-Chapman-Modell. Allerdings gelten sie genauso für das Stern-Modell, wenn statt dem Oberflächenpotential  $\psi_0$  das Stern-Potential  $\psi_d$  in die Formeln eingesetzt und der äußere Rand der Stern-Schicht als  $x = 0$  gesetzt wird.

Der genaue Verlauf des Potentials in der diffusen Ionenschicht lässt sich mit der Poisson-Gleichung beschreiben, einer Differentialgleichung, die Potential und Ladungsverteilung mit-



**Abbildung 2.15:** a) Gouy-Chapman-Modell der elektrochemischen Doppelschicht aus geladener Oberfläche und angrenzender diffuser Ionenschicht. b) Potentialverlauf nach dem Stern-Modell. Die gestrichelte Kreislinie deutet die Schicht fest adsorbierter Gegenionen an (Stern-Schicht).

einander verknüpft. Im Falle einer Ladungsverteilung nach Boltzmann wird sie auch als Poisson-Boltzmann-Gleichung bezeichnet [60]:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (2.35)$$

Hier bezeichnet  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $\epsilon$  die relative Permittivität des Dispersionsmediums. Die Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung liefert den Potentialverlauf  $\psi(x)$  im Dispersionsmedium. Die exakte Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung ist mathematisch sehr aufwendig, daher wird im Folgenden nur eine Näherung betrachtet. Mathematisch einfacher lösbar wird die Gleichung, wenn ein symmetrischer Elektrolyt vorliegt, das heißt wenn Anion und Kation die betragsmäßig gleiche Wertigkeit besitzen ( $v_i^+ = -v_i^- = v$ ). Dann wird die Raumladungsdichte  $\rho(x)$  zu [59, 60]:

$$\rho(x) = v N_A e c_0 \left[ \exp\left(\frac{-ve\psi(x)}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{+ve\psi(x)}{k_B T}\right) \right] = 2v N_A e c_0 \sinh\left(\frac{-ve\psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.36)$$

Für ausreichend kleine Potentiale  $\psi$  (kleiner als 25 mV für einwertige Ionen) kann die Näherung  $\sinh(x) \approx x$  verwendet werden und der obige Ausdruck vereinfacht sich zu [60]:

$$\rho(x) = 2vN_A e c_0 \sinh\left(\frac{-ve\psi(x)}{k_B T}\right) = \frac{-2v^2 N_A e^2 c_0}{k_B T} \psi(x) \quad (2.37)$$

Auch eine deutliche Vereinfachung der Poisson-Boltzmann-Gleichung wird somit erzielt [60]:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2v^2 N_A e^2 c_0}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \psi(x) = \kappa^2 \psi(x) \quad (2.38)$$

Diese linearisierte Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung ist als Debye-Hückel-Näherung bekannt. Eine mögliche Lösung für kugelförmige Teilchen mit Radius  $R$  lautet [60]:

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{R}{R+x} \exp(-\kappa x) \quad (2.39)$$

Das Potential fällt also exponentiell mit  $\kappa x$  ab. Wenn  $x$  den Wert  $1/\kappa$  erreicht, ist  $\psi$  auf etwa 37 % des Oberflächenpotentials  $\psi_0$  abgesunken.  $1/\kappa$  gibt damit ein Maß für die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht an und wird als Debye-Länge bezeichnet. Die gesamte Ausdehnung der diffusen Ionenschicht lässt sich beispielsweise durch den Abstand zur Oberfläche erfassen, bei dem das Potential auf unter 1 % seines Oberflächenwerts abgesunken ist. Dies ist nach etwa 5 Debye-Längen der Fall [60]. Für einen beliebigen Elektrolyten lässt sich die „inverse Debye-Länge“  $\kappa$  folgendermaßen schreiben:

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \sum v_i^2 c_{i,0}} \quad (2.40)$$

Für einen symmetrischen, einwertigen Elektrolyten ( $v_i^+ = -v_i^- = 1$ ) wird  $\kappa$  zu:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 c_0}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}} \quad (2.41)$$

Wie anhand der Formel ersichtlich, steigt  $\kappa$  mit zunehmender Ionenkonzentration  $c_0$  an. Ebenso wird  $\kappa$  bei geringerer Permittivität des Dispersionsmediums größer. In beiden Fällen wird die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht geringer und das Potential klingt mit dem Abstand von der Oberfläche schneller ab, die Oberflächenladung ist also stärker abgeschirmt.

Für Dispersionen mit relativ hoher Ionenkonzentration wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln durch die Überlappung ihrer elektrochemischen Doppelschichten zustande kommt [59]. Die Abstoßung entspricht dem osmotischen Druck der Ionen in der Doppelschicht. Eine vollständige Herleitung der potentiellen Energie zweier Partikel in Abhängigkeit von ihrem Abstand ist recht umfangreich und z.B. bei Israelachvili zu finden [59]. Dort

wird als Ausdruck für die potentielle Energie  $V$  zweier sphärischer Partikel mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  und einem Abstand  $D$  zwischen den Partikeloberflächen erhalten [59]:

$$V(D) = \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) 64\pi\epsilon_0\epsilon \left( \frac{k_B T}{ve} \right)^2 \tanh^2 \left( \frac{ve\psi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa D) \quad (2.42)$$

Es ist jedoch umstritten, ob die Abstoßung der Partikel auch bei sehr niedriger Ionenkonzentration auf die Überlappung ihrer elektrochemischen Doppelschichten zurückgeführt werden kann [68, 69]. So nimmt etwa Morrison bei niedriger Ionenkonzentration eine rein elektrostatische Abstoßung zwischen zwei Partikeln mit Radius  $R$  an [70]:

$$V(D) = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^2 \psi_0^2}{D + 2R} \exp(-\kappa D) \quad (2.43)$$

$D$  ist hier wieder der Abstand zwischen den Partikeloberflächen, während  $D + 2R$  den Abstand zwischen den Zentren der Partikel bezeichnet. Im Grenzfall verschwindend geringer Ionenkonzentration ( $\kappa$  geht dann gegen Null) entspricht die Gleichung gerade dem Coulomb'schen Gesetz der elektrostatischen Wechselwirkung.

Die potentielle Energie lässt sich nicht nur durch das Oberflächenpotential  $\psi_0$  ausdrücken, sondern auch durch eine entsprechende Partikelladung  $q$  im Zentrum der Partikel [61]. Mit  $\psi_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q}{R}$  lauten die äquivalenten Schreibweisen für die potentielle Energie:

$$V(D) = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^2 \psi_0^2}{D + 2R} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (D + 2R)} \quad (2.44)$$

Nikoubashman et al. sowie Li et al. verwenden zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Nanopartikel mit Radien  $R_1$  und  $R_2$  das Yukawa-Potential [61, 71]:

$$V(D) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \left( \frac{Z_1}{1 + \kappa R_1} \right) \left( \frac{Z_2}{1 + \kappa R_2} \right) \frac{\exp(-\kappa D)}{(D + R_1 + R_2)} \quad (2.45)$$

Die potentielle Energie ist in dieser Form in Einheiten von  $k_B T$  gegeben, die Partikelladungen  $Z_1$  und  $Z_2$  in Vielfachen der Elementarladung  $e$ . Mit  $Z = (1 + \kappa R) 4\pi\epsilon\epsilon_0 R \psi_0 / e$  lässt sich das Yukawa-Potential auch in Abhängigkeit des Oberflächenpotentials darstellen [61, 71]:

$$V(D) = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{k_B T} \psi_1 \psi_2 R_1 R_2 \frac{\exp(-\kappa D)}{(D + R_1 + R_2)} \quad (2.46)$$

Für verschwindend geringe Ionenkonzentration (d.h.  $\kappa$  geht gegen Null) entspricht das Yukawa-Potential dem Coulomb-Potential (Gleichung 2.44).

### 2.3.3 Gesamtwechselwirkung

In den beiden vorausgegangenen Abschnitten wurden Näherungsformeln für die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen zwei Nanopartikeln als Funktion ihres Abstands vorgestellt. Die Summe der attraktiven und repulsiven Beiträge ergibt die Gesamt-Wechselwirkung zwischen zwei Nanopartikeln. Diese muss betrachtet werden, um die Stabilität einer Dispersion zu beurteilen. Dieser Ansatz der Berechnung ist auch als DLVO-Theorie bekannt, benannt nach den Autoren maßgeblicher Publikationen zur Stabilität kolloidaler Dispersionen [60]: Derjaguin und Landau [72] sowie Verwey und Overbeek [64].

Für die Van-der-Waals-Wechselwirkung sowie für die elektrostatische Abstoßung sollte jeweils die beste Näherung ausgewählt werden. So kann bei großen Partikeln in einem Medium mit hoher Ionenkonzentration die Näherungsformel 2.27 für die Van-der-Waals-Wechselwirkung bei kleinen Partikelabständen verwendet werden sowie die Formel 2.42 für die Abstoßung bei Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten. Für zwei Kugeln im Abstand  $D$  mit gleichem Radius  $R$  und Oberflächenpotential  $\psi_0$  (bzw. Stern-Potential  $\psi_d$ ), in einem Dispersionsmedium mit der relativen Permittivität  $\varepsilon$  und einer Konzentration  $c_0$  eines einwertigen Elektrolyten, ergibt sich damit eine potentielle Energie  $V(D)$ :

$$V(D) = -\frac{AR}{12D} + 32 \cdot R \cdot \pi \varepsilon_0 \varepsilon \left( \frac{k_B T}{e} \right)^2 \tanh^2 \left( \frac{e \psi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa D) \quad (2.47)$$

Für kleine Nanopartikel in einem Dispersionsmedium mit niedriger Ionenkonzentration kann hingegen die vollständige Hamaker-Formel für die Van-der-Waals-Wechselwirkung (Gleichung 2.25) sowie ein abgeschirmtes Potential für die elektrostatische Repulsion, z.B. Gleichung 2.45, verwendet werden:

$$V(D) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R_1 R_2}{(2R_1 + 2R_2 + D)D} + \frac{2R_1 R_2}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} + \ln \left( \frac{(2R_1 + 2R_2 + D)D}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} \right) \right] + \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}{k_B T} \psi_1 \psi_2 R_1 R_2 \frac{\exp(-\kappa D)}{(D + R_1 + R_2)} \quad (2.48)$$

In Abbildung 2.16 sind die Verläufe der potentiellen Energie gemäß Gleichung 2.48 für Parameter angegeben, die sich später als sinnvolle Annahmen für Dispersionen von P3HT in Ethanol herausstellen. Wenn nicht anders angegeben, sind die Parameter: Raumtemperatur (20 °C bzw. 293,15 K), relative Permittivität von Ethanol (ca. 25), Partikeldurchmesser 50 nm, Oberflächenpotential 50 mV, Hamaker-Konstante  $10^{-20}$  J und Ionenkonzentration  $10^{-6}$  mol/l.



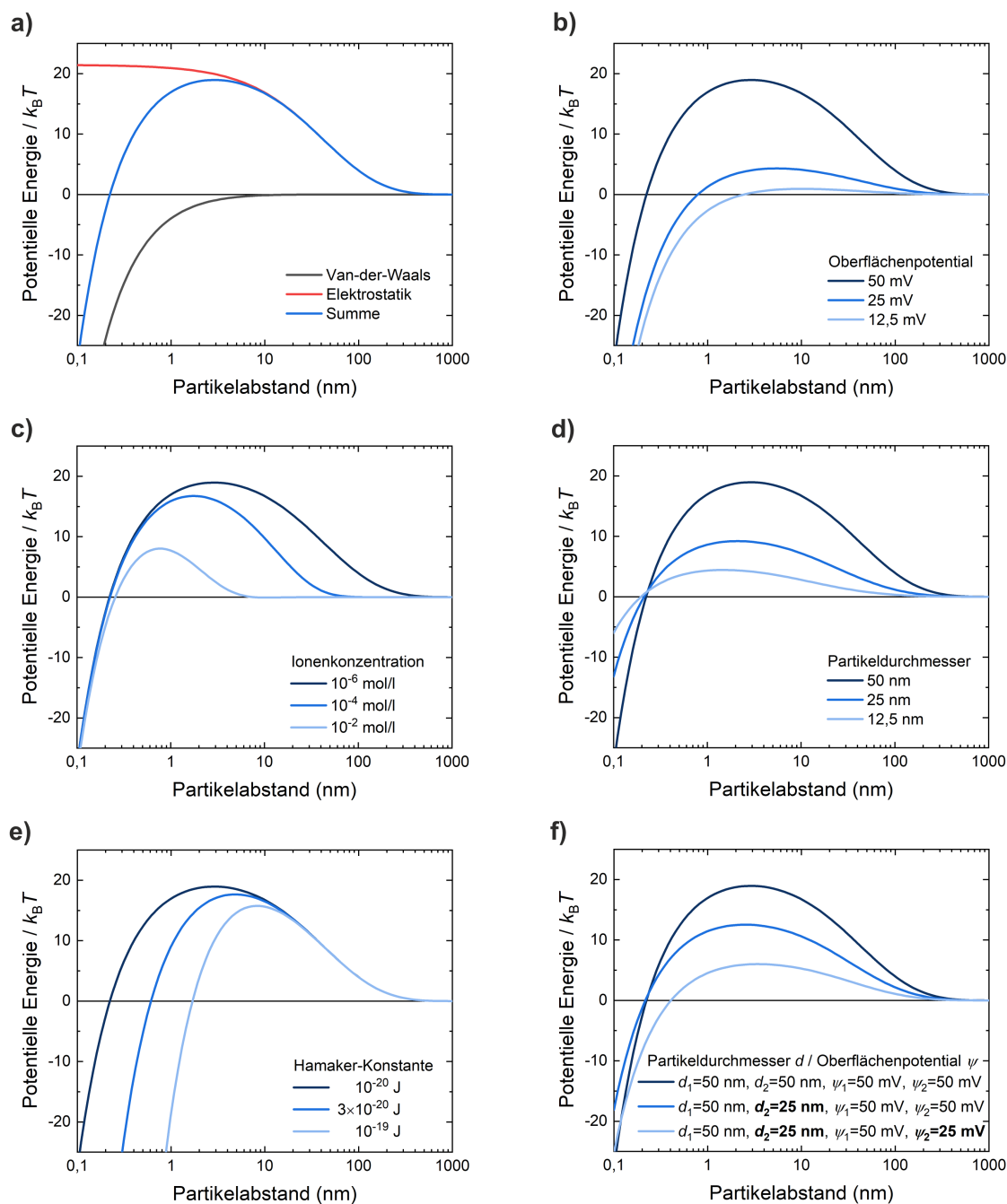
Die Gesamtwechselwirkung sowie die repulsiven und attraktiven Beiträge der Gleichung sind in Abbildung 2.16a skizziert. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung überwiegt auf kurzer Distanz, während bei mittleren Abständen die elektrostatische Repulsion dominiert. Zu großer Distanz hin fallen beide Beiträge gegen Null ab. Somit ergibt sich bei mittleren Abständen ein Maximum in der potentiellen Energie. Dieses Maximum stellt eine Energiebarriere dar, zu deren Überwindung die Nanopartikel eine entsprechend hohe kinetische Energie benötigen. Da ihre kinetische Energie aus der thermischen Bewegung resultiert, ist die potentielle Energie in Einheiten von  $k_B T$  dargestellt. Nach Überschreiten der Energiebarriere führt das tiefe Minimum der potentiellen Energie bei kleinen Abständen zu einer meist irreversiblen Agglomeration. Je höher die Energiebarriere, desto höher die Stabilität der Dispersion.

Aus der DLVO-Theorie lassen sich die relevanten Parameter ableiten, welche die Stabilität einer Dispersion beeinflussen. Den größten Einfluss auf die Stabilität hat dabei das Oberflächenpotential, welches etwa durch ladungserzeugende chemische Reaktionen erhöht werden kann. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Oberflächenpotential ist in Abbildung 2.16b dargestellt.

Mit steigender Ionenkonzentration, verursacht durch die Zugabe eines löslichen Salzes, steigt  $\kappa$  (Gleichung 2.40) an. Damit fällt das Potential mit dem Abstand zur Partikeloberfläche schneller ab. Die Folge davon ist in Abbildung 2.16c skizziert: Bei gleichbleibender attraktiver Wechselwirkung sinkt das Maximum der Energiebarriere mit zunehmender Ionenkonzentration im Dispersionsmedium ab. Bei sehr hoher Ionenkonzentration wird die Wechselwirkung der Nanopartikel rein attraktiv und jeder Zusammenstoß der Nanopartikel führt zur Agglomeration. Weiterhin ist auch die Partikelgröße maßgeblich für die Stabilität der Dispersion. Die Höhe der Energiebarriere steigt bei gleichbleibendem Oberflächenpotential mit der Partikelgröße an (siehe Abbildung 2.16d).

Die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung, ausgedrückt durch die Hamaker-Konstante, beeinflusst ebenfalls die Stabilität der Dispersion. Hier gilt, dass eine geringere Anziehung zwischen den Partikeln zu einer stabileren Dispersion führt. Für Polymerdispersionen liegt die Hamaker-Konstante üblicherweise in einem Bereich von  $10^{-20}$  bis  $10^{-19}$  J [60]. Für Hamaker-Konstanten in diesem Bereich ändert sich die Höhe der Energiebarriere, verglichen mit den zuvor genannten Parametern, eher geringfügig (Abbildung 2.16e).

In einer realen Dispersion liegen unterschiedlich große Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenpotentialen vor. Abbildung 2.16f zeigt, dass die Energiebarriere zwischen zwei Partikeln abnimmt, wenn nur einer der beiden Partikel kleiner ist oder ein niedrigeres Oberflächenpotential besitzt. Große Partikel können also weiterhin mit kleineren bzw. niedrig geladenen Partikeln agglomerieren, auch wenn sie gegenüber Zusammenstößen mit gleich großen Partikeln eine hohe Stabilität aufweisen.



**Abbildung 2.16:** Auftragung der potentiellen Energie zweier Nanopartikel als Funktion des Abstandes  $D$  zwischen den Partikeloberflächen, gemäß Formel 2.48. Wenn nicht anders angegeben, werden folgende Standard-Parameter angenommen, die sich später als sinnvolle Werte für Dispersionen von P3HT in Ethanol herausstellen: Partikeldurchmesser 50 nm, Oberflächenpotential 50 mV, Hamaker-Konstante  $10^{-20}$  J und Ionenkonzentration  $10^{-6}$  mol/l. a) Die Gesamtwechselwirkung als Summe der repulsiven elektrostatischen sowie der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung. b) Einfluss des Oberflächenpotentials. c) Einfluss der Ionenkonzentration im Dispersionsmedium. d) Auswirkung der Partikelgröße. e) Auswirkung der Hamaker-Konstante im Bereich typischer Werte für Polymerdispersionen. f) Wechselwirkung zweier Partikel unterschiedlicher Größe bzw. unterschiedlichen Oberflächenpotentials.

Statt des elektrischen Potentials kann auch eine Partikelladung in die entsprechenden Formeln eingesetzt werden. Das Yukawa-Potential nimmt in diesem Fall statt Gleichung 2.46 die Form von Gleichung 2.45 an. Die Stabilität der Dispersion nimmt dann mit steigender Partikelladung zu. Lediglich in Bezug auf die Permittivität des Dispersionsmediums ergibt sich ein Unterschied, wenn statt des Potentials mit der Partikelladung gerechnet wird: Bei gleichem Oberflächenpotential der Partikel ist die potentielle Energie zwischen zwei Nanopartikeln im Medium mit höherer Permittivität größer. Bei gleicher Ladung ist die potentielle Energie hingegen in einem Medium mit niedrigerer Permittivität größer. Dies liegt daran, dass die gleiche Partikelladung durch die bessere Abschirmung in einem Medium mit hoher Permittivität einem niedrigeren Oberflächenpotential entspricht.

Wird die Repulsion aus der Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten bestimmt (Gleichung 2.47), so ergeben sich etwas andere Absolutwerte, aber der gleiche qualitative Verlauf in Bezug auf Parameter wie Oberflächenpotential, Ionenkonzentration, Partikelgröße oder Hamaker-Konstante.

Die in Abbildung 2.16 zusammengefassten Einflüsse auf die Wechselwirkung zwischen je zwei Nanopartikeln stellen eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Stabilität von Dispersionen dar. Zahlreiche Diskussionen in den späteren experimentellen Kapiteln bauen auf genau diesen Grundlagen auf.



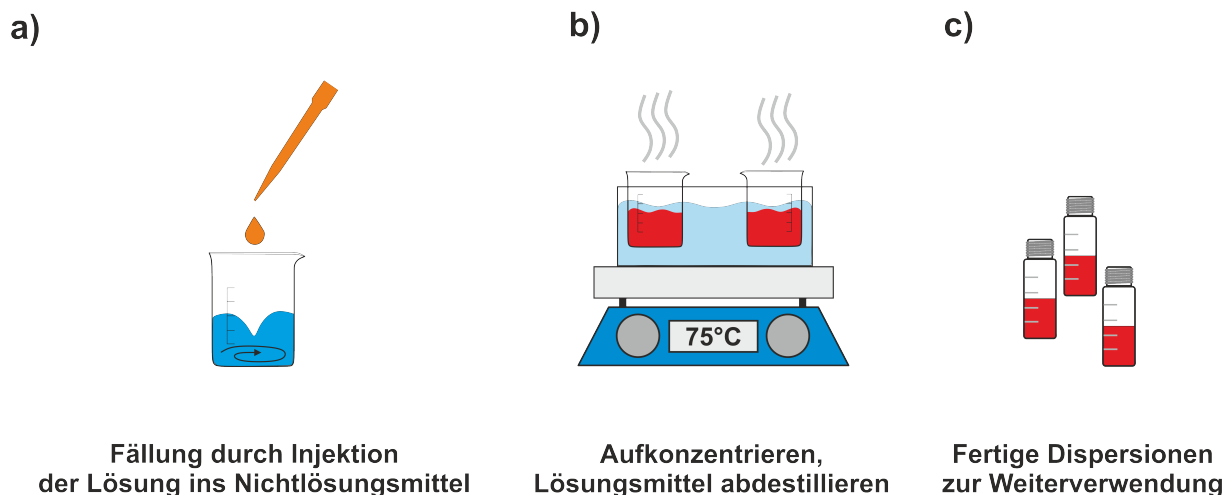
## 3 Präparationstechniken

### 3.1 Nanopartikel-Synthese

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Dispersionen organischer Halbleiter mithilfe der Fällungsmethode synthetisiert. Diese Herstellungsmethode erfordert nur einen geringen apparativen Aufwand und liefert in vielen Fällen gut reproduzierbare Partikelgrößen. Bei der Fällungsmethode wird die Lösung eines organischen Halbleiters bzw. eines Halbleitergemischs unter Rühren zu einem Überschuss des Nichtlösungsmittels gegeben. Im Gemisch ist die Löslichkeit des Feststoffs so stark reduziert, dass eine Übersättigung auftritt und ein Agglomerationsprozess einsetzt. Im Folgenden wird die praktische Durchführung der Fällungsmethode beschrieben. Das Vorgehen ist weiterhin in Abbildung 3.1 skizziert.

In einem ersten Schritt wurde eine Lösung des betreffenden Halbleiters bzw. des Halbleitergemischs hergestellt. Dazu wurde eine bestimmte Menge des Feststoffs in einem Glasfläschchen abgewogen und anschließend bis zur gewünschten Konzentration mit dem Lösungsmittel verdünnt. Vor einer Weiterverwendung sollte der Feststoff vollständig gelöst sein. Das Vorgehen hierzu variiert je nach Löslichkeit. Beim häufig eingesetzten Polymer P3HT wird eine vollständige Auflösung innerhalb weniger Minuten durch Erwärmen des Lösungsmittels bis unterhalb der Siedetemperatur und gleichzeitigem Rühren erreicht. Bei schwerer löslichen Polymeren kann es erforderlich sein, den Lösungsvorgang über einige Stunden unter Erwärmen fortzusetzen, um eine homogene Lösung zu erhalten. Unvollständig lösliche Stoffe sind nicht für die Herstellung von Nanopartikeln mit der Fällungsmethode geeignet. Gemische mehrerer Halbleiter wurden durch Mischen der jeweils reinen Lösungen in den gewünschten Volumenverhältnissen hergestellt. Die Halbleiterkonzentration in der so hergestellten Ausgangslösung wird im Rahmen dieser Arbeit auch als Ausgangskonzentration bezeichnet.

Die Halbleiterlösung wurde vor der Fällung auf die gewünschte Temperatur, zumeist Raumtemperatur, gebracht. Als Reaktionsgefäß kamen entweder 10 ml-Bechergläser oder kleinere 4 ml-Gewindeflaschen aus klarem Borosilikatglas bzw. aus Kunststoff (HDPE) zum Einsatz. Das Nichtlösungsmittel wurde im Reaktionsgefäß vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur, ebenfalls meist Raumtemperatur, temperiert. Das Nichtlösungsmittel wurde auf einem Magnetrührer mit einem PTFE-beschichtetem Magnetrührstab gerührt (600 Umdrehungen pro Minute im Becherglas, 1000 in den 4 ml-Fläschchen) und die Halbleiterlösung mithilfe einer



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung zur experimentellen Durchführung einer Nanopartikel-Synthese mittels Fällungsmethode. a) Die Fällung erfolgt durch Injektion der Lösung eines organischen Halbleiters bzw. eines Halbleiter-Gemischs mithilfe einer Pipette unter Rühren in einen Überschuss des Nichtlösungsmittels. b) Die Dispersion ist nach der Fällung gegenüber der Ausgangslösung verdünnt und enthält einen entsprechenden Anteil Lösungsmittel. Bei Bedarf kann die Dispersion auf einem Wasserbad erhitzt werden, um das niedrigsiedende Lösungsmittel zu entfernen und die Feststoffkonzentration auf das gewünschte Maß zu erhöhen. c) Eine übliche Wahl im Rahmen dieser Arbeit ist das Aufkonzentrieren bis auf das Volumen der Ausgangslösung. Auf diese Weise stimmt die Feststoffkonzentration in der Dispersion mit der Konzentration der Ausgangslösung überein.

Pipette zügig hinzugegeben (Zugabezeit im Bereich von 1-2 Sekunden pro Milliliter). In dieser Arbeit wurde meist ein Mischungsverhältnis von einem Teil Lösung zu vier Teilen Nichtlösungsmittel verwendet.

Da die Beleuchtung des Reaktionsgefäßes in dieser Arbeit als wichtiger Prozessparameter identifiziert wurde, wurde der Versuchsaufbau später mit einer leistungsfähigen LED-Beleuchtung ausgestattet (siehe Kapitel 6). Hierfür stand eine kaltweiße LED (Cree XM-L2) zur Verfügung oder die einzeln ansteuerbaren, verschiedenfarbigen LEDs eines LED-Solarsimulators (VeraSol-2, Oriol). Die Lichtintensität konnte beim Solarsimulator stufenlos, bei der weißen LED in 5 Stufen sowie über den Abstand zum Reaktionsgefäß eingestellt werden. Die Bestrahlungsstärke bzw. der Photonenfluss an der Position des Reaktionsgefäßes wurden mit einem Spektrometer (CAS 140CT-156, Instrument Systems) überprüft.

Nach Injektion der Halbleiterlösung wurde der Rührer sofort gestoppt. Bei stabilen Halbleiterdispersionen ist der Fällungsprozess zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen und die Dispersion kann zur Charakterisierung (etwa Partikelgrößenmessung durch Dynamische Lichtstreuung) weiterverwendet werden. Für einige Anwendungen, insbesondere für die Schichtabscheidung, kann es hilfreich oder notwendig sein, das Lösungsmittel zu entfernen und die Konzentration der Dispersion zu erhöhen. In diesem Fall wurden die Bechergläser mit der Dispersion in ein Wasserbad gestellt, bis knapp unter den Siedepunkt des Nichtlösungsmittels erhitzt und ein Teil

des Dispersionsmediums verdunstet. Zum Erreichen einer möglichst vollständigen Entfernung des Lösungsmittels muss dessen Siedepunkt unter dem des Nichtlösungsmittels liegen und es darf sich kein Azeotrop bilden. Chloroform (Siedepunkt 61 °C) und Ethanol (Siedepunkt 78 °C) lassen sich auf diese Weise gut trennen. Die Dispersion wurde üblicherweise bis zum Volumen der Ausgangslösung „aufkonzentriert“: Bei Fällung von 1 ml Halbleiterlösung in 4 ml Nichtlösungsmittel wurden die resultierenden 5 ml Dispersion so lange erhitzt, bis 1 ml Flüssigkeit zurückblieb. Auf diese Weise entspricht die Feststoffkonzentration der Dispersion in etwa der Feststoffkonzentration der Ausgangslösung. Da das Volumen der Dispersion während des Aufkonzentrierens nicht exakt abgemessen werden konnte, wurde das Volumen stets etwas stärker reduziert, dann mit einer Pipette abgemessen und mit reinem Nichtlösungsmittel bis zum gewünschten Volumen aufgefüllt.

Die Versuchsbedingungen werden in dieser Arbeit bei allen Experimenten unter Nennung der wichtigsten Prozessparameter in einer Kurzschreibweise angegeben. Dazu wird folgende allgemeine Schreibweise verwendet:

(Konzentration  $x$  von Feststoff 1 + Konzentration  $y$  von Feststoff 2 + Konzentrationen Additive in Lösungsmittel, Mischungsverhältnis  $a:b$  in Nichtlösungsmittel + Konzentration Additive im Nichtlösungsmittel, Beleuchtungsverhältnisse, weitere Informationen)

Für eine Fällung, bei der 1 ml einer Lösung von 5 g/l P3HT und 4 g/l ICBA unter einer Beleuchtungsstärke von  $100 \text{ W/m}^2$  mit einer kaltweißen LED in 4 ml Ethanol gefällt wurde, welches einen Zusatz von  $10^{-5} \text{ mol/l}$  Essigsäure enthielt, lautet die Kurzschreibweise:

(5 g/l P3HT + 4 g/l ICBA in Chloroform, 1:4 in Ethanol +  $10^{-5} \text{ mol/l}$  Essigsäure, Beleuchtung  $100 \text{ W/m}^2$  kaltweiße LED)

### 3.2 Schichtabscheidung und Herstellung organischer Solarzellen

Dünnschichten organischer Halbleiter wurden in dieser Arbeit aus der Flüssigphase abgeschieden. Die Herstellung der Dünnschichten erfolgte entweder zum Zwecke der Materialcharakterisierung oder zur Herstellung organischer Solarzellen.

Zu Charakterisierungs-Zwecken wurden die organischen Halbleiter auf kleinen, quadratischen Glasplättchen mit einer Dicke von 1 mm abgeschieden. Für die Herstellung organischer Solarzellen wurden Glassubstrate mit einer Beschichtung aus transparentem, leitfähigem Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO, 125 nm) verwendet. Das ITO diente hierbei als transparente Elektrode. Die Glassubstrate wurden entweder mit vorstrukturierter ITO-Beschichtung erworben oder die ITO-Schicht wurde mithilfe lithografischer Prozesse strukturiert.

### 3.2.1 Rotationsbeschichtung

Die Schichtabscheidung aus der Flüssigphase erfolgte in dieser Arbeit mittels Rotationsbeschichtung. Dazu wurde der Spincoater Delta 6RC der Firma Süss Microtec verwendet. Das Gerät wurde in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox betrieben und verfügte über eine Vakuumsaugung für die zu beschichtenden Glassubstrate. Als Prozessparameter konnten die Drehzahl (100 bis 6000 Umdrehungen pro Minute), die Beschleunigungsdauer bis zum Erreichen der maximalen Drehzahl (0,5 bis 5 Sekunden) sowie die Prozesszeit eingestellt werden. Mehrstufige Prozesse mit variabler Drehzahl waren programmierbar.

Zur Abscheidung einer Schicht aus der Flüssigphase wird eine Lösung oder Dispersion auf das ruhende Substrat appliziert und der Beschleunigungsvorgang gestartet. Durch die Rotation verteilt sich der Flüssigkeitsfilm sehr gleichmäßig auf dem Substrat. Überschüssige Lösung wird vom Substrat geschleudert, und das Lösungsmittel verdunstet aus dem Flüssigkeitsfilm und lässt eine gleichmäßige Schicht des Feststoffs zurück. Die Schichtdicke ist im Wesentlichen von der Feststoffkonzentration sowie von der Rotationsgeschwindigkeit des Substrates abhängig. Eine höhere Feststoffkonzentration führt bei gleicher Drehzahl zu dickeren Schichten, während die Schichtdicke bei gleicher Konzentration in etwa umgekehrt proportional zur Wurzel der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ist [73].

Die Auftragung der Lösung auf das Substrat setzt voraus, dass der Untergrund gegenüber dem Lösungsmittel beständig ist. Somit ergibt sich, dass es nicht möglich ist, mehrere Schichten organischer Halbleiter aus einem guten Lösungsmittel übereinander abzuschneiden. Im Falle von Dispersionen, bei denen die Halbleiter in einem Nichtlösungsmittel dispergiert vorliegen, entfällt diese Beschränkung [23]. Dies wurde genutzt, um auch aus eher niedrig konzentrierten Halbleiterdispersionen durch mehrfache Applikation ausreichend dicke Schichten herzustellen. Hierzu wurden im Abstand von 20 s jeweils 50  $\mu$ l der Dispersion auf das rotierende Substrat getropft. In diesem Fall bestimmt die Anzahl der Applikationen als weiterer Prozessparameter neben Feststoffkonzentration und Drehzahl die Schichtdicke.

### 3.2.2 Thermisches Verdampfen der Silberelektrode

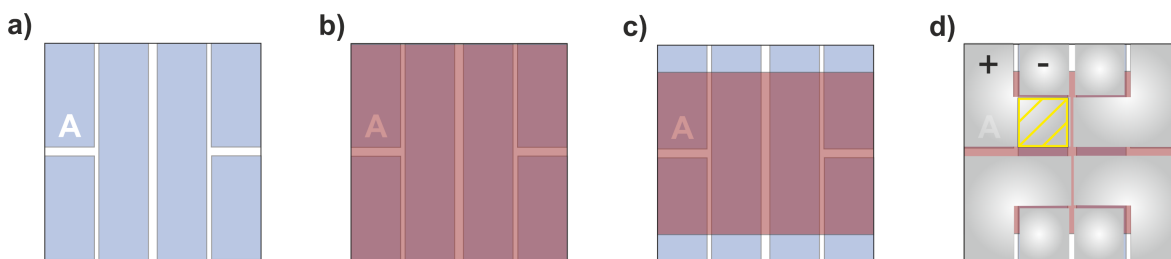
Die Silber-Rückelektrode der organischen Solarzellen wurde als letzte Schicht mittels thermischem Verdampfen im Vakuum auf die Solarzelle aufgebracht. Hierfür wurde eine Aufdampfanlage MB-ProVap 7G (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH) verwendet. Die Proben wurden direkt über eine Inertgas-Handschuhbox auf einem rotierfähigen Substrathalter in die Vakuumkammer eingebaut. Anschließend wurde eine kleine Menge Silber in einen Schmelztiegel eingebracht, der sich etwa 40 cm unterhalb der Proben befand. In der Kammer wurde mithilfe einer Kombination aus Scrollpumpe und Kryopumpe ein Enddruck von unter  $10^{-6}$  mbar eingestellt. Beim



eigentlichen Aufdampfvorgang wird das Silber durch einen starken Stromfluss durch den Tiegel zum Schmelzen gebracht, verdampft und schlägt sich als dünne und gleichmäßige Schicht auf dem Substrat nieder. Hierbei wurde eine Maske zur Strukturierung der Elektrode eingesetzt. Durch entsprechend kalibrierte Quarzkristall-Mikrowaagen in der Kammer konnte das Wachstum der Schicht bis zum Erreichen der Zielgröße von 100 nm mitverfolgt werden.

### 3.2.3 Solarzellenarchitektur

Alle Solarzellen in dieser Arbeit basieren auf dem halbleitenden Polymer P3HT sowie einer einheitlichen Solarzellenarchitektur. Die Herstellung der organischen Solarzellen im Labormaßstab wird im Folgenden beschrieben und ist zudem in Abbildung 3.2 illustriert. Als Träger wurden Glassubstrate der Größe 16x16 mm mit vorstrukturierter ITO-Elektrode verwendet (Abbildung 3.2a). Diese wurden zunächst für je 10 min in Aceton und in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend zum Entfernen organischer Verunreinigungen für 2 min einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt. Auf die ITO-Schicht wurden nacheinander mittels Rotationsbeschichtung die Transportschichten sowie die photoaktive Schicht aus organischen Halbleitern flächig aufgebracht (Abbildung 3.2b). Die Elektronentransportschicht wurde aus einer Zinkoxid-Dispersion (10 g/l in 1-Butanol, synthetisiert nach Ref. [74]) abgeschieden (45 s bei 2000 U/min) und anschließend auf einer Heizplatte für 10 min bei 120°C getrocknet. Die aktive Schicht aus organischen Halbleitern (P3HT + Akzeptor) wurde entweder durch einmalige Applikation aus einer Lösung oder durch mehrmalige Applikation aus einer Nanopartikeldispersion abgeschieden und auf einer Heizplatte thermisch nachbehandelt. Als Lochtransportschicht wurde Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Polystyrolsulfonat verwendet (PEDOT:PSS, als 0,5 %-ige, wässrige Dispersion, Clevios HTL Solar von Heraeus). Nach dem Spincoating (5 s bei 500 U/min, gefolgt von 30 s bei 2000 U/min) wurde auch diese Schicht bei einer Temperatur von 120°C auf einer Heizplatte getrocknet. Um einen elektrischen Kontakt zur ITO-Elektrode herstellen zu können, wurden die applizierten Schichten am oberen und unteren Rand der Solarzelle durch Kratzen teilweise entfernt (Abbildung 3.2c). Anschließend wurden vier 100 nm dicke Silberelektroden unter Verwendung einer Maske durch thermisches Verdampfen im Vakuum abgeschieden (Abbildung 3.2d). Auf einem Substrat ergeben sich somit vier einzelne organische Solarzellen mit einer photoaktiven Fläche von jeweils  $3 \times 3,5$  mm. Die elektrische Kontaktierung ist über die Silberelektroden möglich, die Beleuchtung erfolgt durch das Glassubstrat sowie durch die transparente ITO-Elektrode.

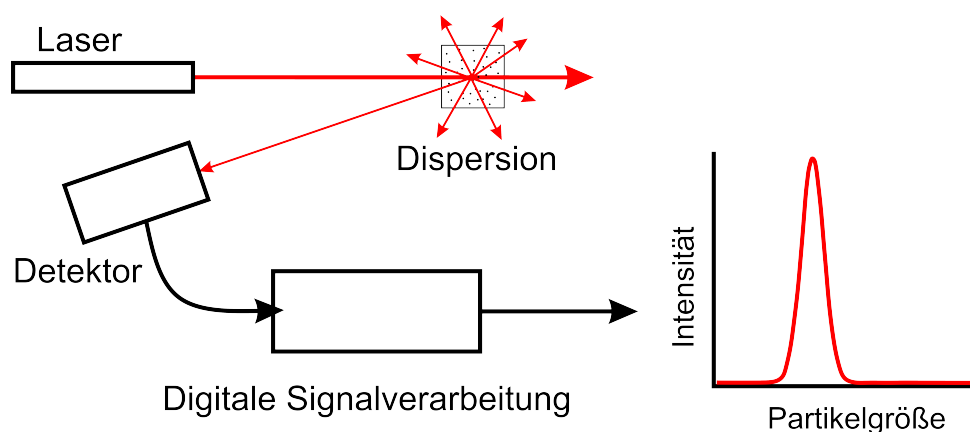


**Abbildung 3.2:** Schritte bei der Herstellung organischer Solarzellen im Labormaßstab. a) Glassubstrat mit vorstrukturierter, transparenter und leitfähiger ITO-Elektrode (blau). b) Flächige Abscheidung der Elektronentransportschicht aus Zinkoxid, der photoaktiven Schicht aus organischen Halbleitern und der Lochtransportschicht aus PEDOT:PSS (rot). c) Entfernen der obersten drei Schichten durch Kratzen am oberen und unteren Rand des Substrates, sodass die ITO-Elektrode an diesen Stellen frei liegt. d) Aufdampfen der Silberelektroden im Vakuum unter Verwendung einer Maske. Auf diese Weise entstehen pro Substrat vier unabhängige Solarzellen (eine davon ist gelb markiert). Die oben aufgetragene Silberelektrode stellt die Anode („+“) dar, während die kleinen quadratischen Silberelektroden den elektrischen Kontakt zu der unten liegenden ITO-Elektrode, der Kathode („-“), herstellen.

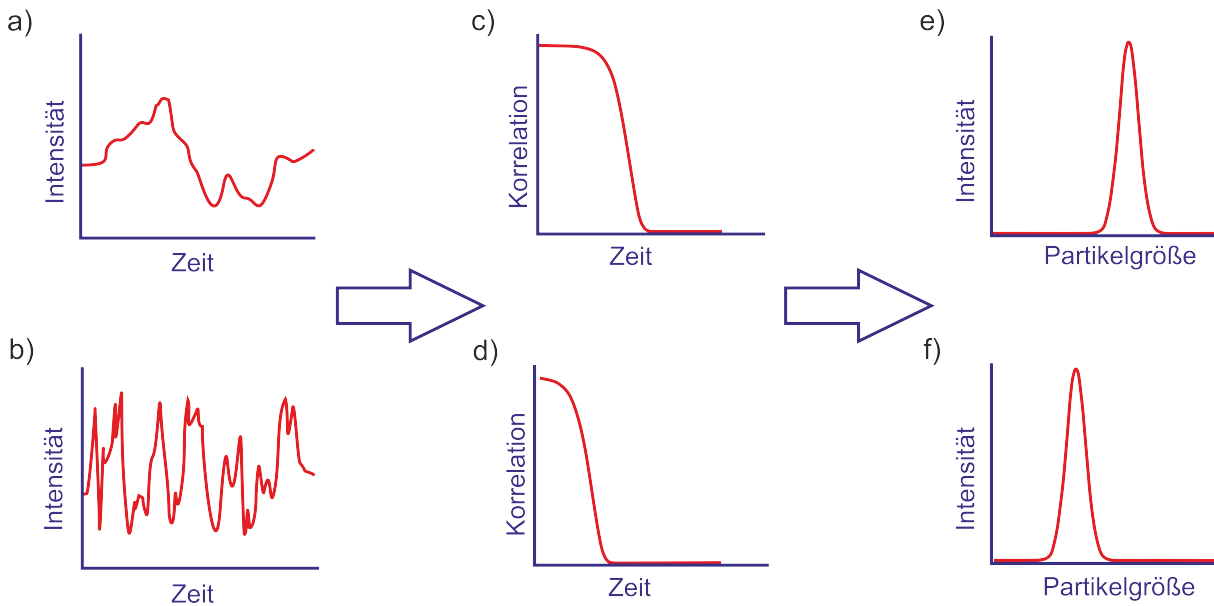
## 4 Charakterisierungsmethoden

### 4.1 Dynamische Lichtstreuung

Um die Einflüsse der verschiedenen Prozessparameter und Additive auf die Bildung und Stabilisierung der Nanopartikeldispersionen zu untersuchen, wurde im Verlauf dieser Arbeit eine sehr große Anzahl an Fällungen durchgeführt. Eine effiziente und korrekte Auswertung der Einflussfaktoren erfordert eine schnelle und zuverlässige Charakterisierung der resultierenden Nanopartikeldispersionen. Die Größenverteilung der Nanopartikel bzw. insbesondere ihre mittlere Partikelgröße stellen ein zentrales Charakteristikum der Dispersion dar. Die erreichten Partikelgrößen sind ein wichtiger Indikator für die Vorgänge beim Fällungsprozess und außerdem entscheidend für nachfolgende Anwendungen. Wie in Abschnitt 5.2.2 diskutiert, führen Veränderungen in der Stabilisierung der Nanopartikel zu einer veränderten Größenverteilung. Eine Messtechnik, welche für eine schnelle Partikelgrößenmessung in Dispersionen geeignet ist, ist die dynamische Lichtstreuung (DLS). Für die vorliegende Arbeit wurden sämtliche DLS-Messungen mit einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Panalytical durchgeführt. Dieser Abschnitt beschreibt die Grundlagen der Messmethode, stellt ihre Stärken vor und zeigt auf, in welchen Fällen die Methode an ihre Grenzen kommt.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Messprinzips der dynamischen Lichtstreuung. Ein Laser strahlt kohärentes Licht der Wellenlänge 633 nm in die Probe ein. Die dispergierten Partikel streuen das Licht in alle Richtungen. Ein Detektor erfasst die Intensität des Streulichts zeitaufgelöst und das Messgerät berechnet mittels digitaler Signalverarbeitung schließlich eine Partikelgrößenverteilung.



**Abbildung 4.2:** Signalverarbeitung bei der dynamischen Lichtstreuung am Beispiel großer Partikel (obere Zeile) sowie kleiner Partikel (untere Zeile). a,b) Fluktuation des Signals mit der Zeit. c,d) Berechnung der Autokorrelationsfunktion des Signals. e,f) Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus der Autokorrelationsfunktion.

Die Messtechnik beruht auf der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Partikel, welcher umgekehrt proportional zur Partikelgröße ist. In der Dispersion erfahren alle Partikel Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen und unterliegen damit der Brown'schen Bewegung. Kleinere Partikel haben dabei einen größeren Diffusionskoeffizienten und bewegen sich entsprechend schneller durch das Lösungsmittel als größere Partikel. Zur Messung dieser Bewegung wird kohärentes Laserlicht in die Probe eingestrahlt und von den dispergierten Partikeln gestreut. Die Intensität des Streulichts wird unter einem bestimmten Winkel zeitaufgelöst gemessen (siehe Abbildung 4.1) und ergibt sich zu jedem Zeitpunkt aus der Interferenz der gestreuten Photonen am Ort des Detektors. Aufgrund der Bewegung der Partikel ändert sich ihre Anordnung laufend, wodurch die Intensität des Streulichts fluktuiert. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel und damit auch Geschwindigkeit der Intensitätsfluktuationen zu. Ein digitaler Autokorrelator erfasst diese Fluktuationen in einem Zeitbereich von Nano- bis Mikrosekunden, wobei die Abklingzeit der resultierenden Autokorrelationsfunktion für schnelle Fluktuationen kürzer ist. Die Autokorrelationsfunktion lässt sich unter Angabe einiger Parameter mit Exponentialfunktionen anpassen und damit in eine Partikelgrößenverteilung übersetzen. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

Mathematisch beschreibt die Autokorrelationsfunktion  $g_2$  die Ähnlichkeit des Signals zu einem Zeitpunkt  $t + \tau$  mit dem Signal zu einem früheren Zeitpunkt  $t$  [75]:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (4.1)$$

Die spitzen Klammern deuten dabei eine Mittelung über die Dauer des Experiments an. Für monodisperse Dispersionen (nur eine Partikelgröße) klingt die Autokorrelationsfunktion monoexponentiell ab [75]:

$$g_2(\tau) = B + \beta \exp(-2Dq^2 \tau) \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $B$  die Baseline ( $\sim 1$ ),  $\beta$  eine Instrumentenkonstante,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $q$  der Streuvektor, welcher folgendermaßen dargestellt werden kann [76]:

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.3)$$

In dieser Formel steht  $\lambda_0$  für die Wellenlänge des verwendeten Lasers (hier: 633 nm),  $\theta$  für den Streuwinkel und  $n$  für den Brechungsindex des Lösungsmittels bei der entsprechenden Wellenlänge. Der Diffusionskoeffizient hängt schließlich über die Stokes-Einstein-Gleichung mit der gesuchten Partikelgröße  $d_H$  zusammen [76]:

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (4.4)$$

Dafür müssen als Parameter lediglich die Temperatur  $T$  sowie der Brechungsindex  $n_0$  und die Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels bekannt sein. Die hiermit erhaltene Partikelgröße ist der sogenannte hydrodynamische Durchmesser  $d_H$  der Partikel. Dieser ist nicht identisch mit der tatsächlichen Partikelgröße sondern entspricht dem Durchmesser einer hypothetischen, harten Kugel, die sich mit demselben Diffusionskoeffizienten durch die Probe bewegt wie die Partikel [77]. Der exakte Partikelradius kann davon abweichen, da die Partikel meist von einer dünnen Lösungsmittelhülle umgeben sind, die sich gemeinsam mit ihnen durch die Lösung bewegt. Größere Abweichungen können entstehen, wenn die Partikel keine sphärische Form besitzen. Die geometrische Form der Partikel kann mittels DLS nicht erfasst werden.

In einer Dispersion mit monodisperser Größenverteilung (d.h. alle Partikel sind exakt gleich groß) kann die Partikelgröße durch Anpassung von nur einer Exponentialfunktion an die Autokorrelationsfunktion (Gleichung 4.2) exakt ermittelt werden. Unter realen Herstellungsbedingungen wird hingegen meist eine Verteilung von Partikelgrößen erhalten. Eine Auswertung der Autokorrelationsfunktion solcher Proben ist anhand zweier unterschiedlicher Methoden möglich, der Kumulantenmethode und der Verteilungsanalyse.

Bei der Kumulantenmethode wird als Modell eine gaußförmige Größenverteilung angenommen. Bei der Auswertung wird der Logarithmus der Autokorrelationsfunktion mit einem Polynom angepasst [75]:

$$\ln(g_2(\tau) - B) = \ln(\beta) + 2 \left( -\Gamma_m \tau + \frac{k_2}{2!} \tau^2 - \frac{k_3}{3!} \tau^3 + \frac{k_4}{4!} \tau^4 \dots \right) \quad (4.5)$$

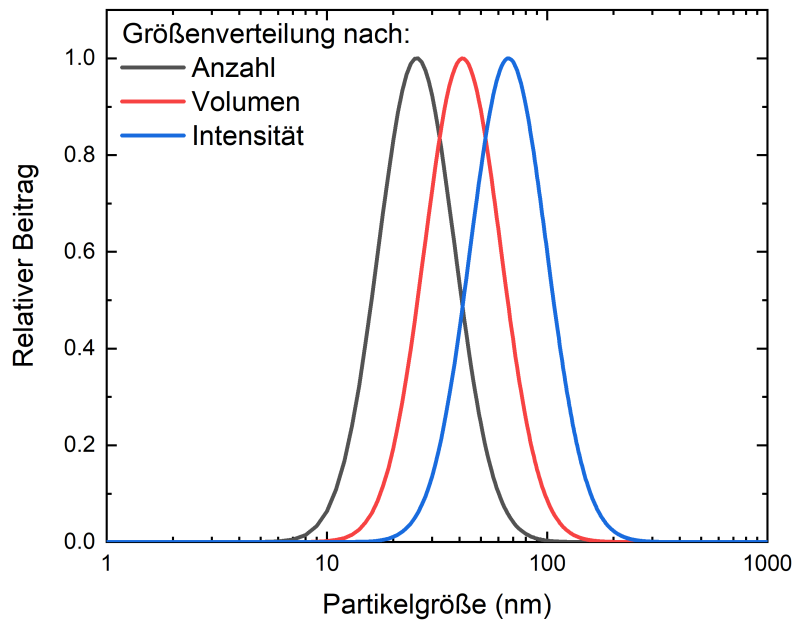
Die Kumulantenmethode liefert eine mittlere Abklingrate  $\Gamma_m$  (mit  $\Gamma = Dq^2$ ) und somit eine mittlere Partikelgröße. Die Kumulanten  $k_n$  geben zusätzliche statistische Maße zur Größerverteilung an, wobei mit  $k_2$  die Varianz, mit  $k_3$  die Schiefe und mit  $k_4$  die Wölbung der Verteilung bestimmt werden können [75]. Der Zetasizer gibt nach einer DLS-Messung lediglich die mittlere Partikelgröße sowie die Varianz in Form des Polydispersity Index (PdI) an. Der relative Fehler bei der Berechnung der Varianz ist deutlich größer als bei der Bestimmung des Mittelwerts [75].

Weicht die Größenverteilung von der Gauß-Form ab, so kann eine Verteilungsanalyse zur Auswertung der Autokorrelationsfunktion herangezogen werden. Mathematisch kann diese Analyse etwa mit der *non-negative least squares*-Methode umgesetzt werden, in welcher eine Reihe von gleichmäßig verteilten „Größenklassen“ mit jeweils charakteristischen Abklingzeiten  $\Gamma_i$  an die Korrelationsfunktion angepasst wird [78]. Die Autokorrelationsfunktion lässt sich als Summe von Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Abklingzeiten darstellen [79]:

$$g_2(\tau) = B + \sum_i A_i \exp(-\Gamma_i \tau) \quad (4.6)$$

Im Prinzip kann mithilfe dieser Verteilungsanalyse jede beliebige Größenverteilung ausgewertet werden. Praktisch ist die Auflösung der Verteilungsanalyse allerdings begrenzt, da die Berechnung der Größenverteilung aus der Autokorrelationsfunktion ein mathematisch schlecht konditioniertes Problem darstellt [79]. Die Verteilungsanalyse kann unterschiedliche Partikelgrößen (mehrere „Peaks“) in der Größenverteilung nur dann klar voneinander trennen, wenn sie sich ausreichend in der Größe unterscheiden und wenn sie in einem ähnlichen Maße zum Streulicht beitragen [79].

Bei der Interpretation der Messergebnisse ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Größenverteilung mit der Intensität des Streulichts gewichtet ist. Demnach trägt der Anteil einer bestimmten Partikelgröße entsprechend seiner Streuintensität zum Gesamtsignal bei. Da die Streuintensität wiederum stark von der Partikelgröße abhängt, kommt diesem Zusammenhang eine besondere Relevanz zu. Für Partikeldurchmesser  $d$  kleiner als etwa  $1/10$  der Wellenlänge wird die Lichtstreuung an den Teilchen als Rayleigh-Streuung bezeichnet. In diesem Bereich ist die Streuintensität  $I$  winkelunabhängig und proportional zu  $d^6$  [77, 80]. Die Intensität  $I_a$ , mit der



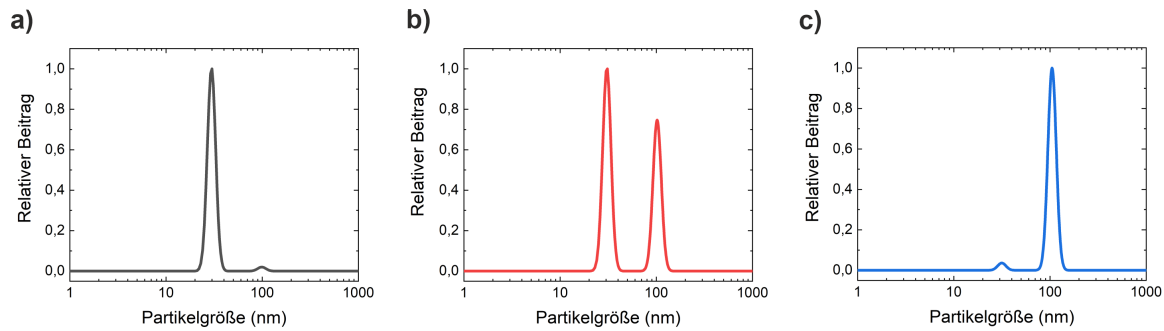
**Abbildung 4.3:** Gewichtung derselben monomodalen Partikelgrößenverteilung nach unterschiedlichen Parametern: In die Volumenverteilung geht die Partikelgröße mit der dritten, in die Intensitätsverteilung sogar mit der sechsten Potenz ein. Für die Intensitätsverteilung wurde hier davon ausgegangen, dass die Rayleigh-Näherung gültig ist (d.h.  $I \propto d^6$ ).

die Partikel der Größe  $d_a$  und der Anzahl  $N_a$  zur Gesamtintensität  $I_{\text{ges}}$  beitragen, lässt sich folgendermaßen beschreiben [75]:

$$\frac{I_a}{I_{\text{ges}}} = \frac{N_a d_a^6}{\sum_i N_i d_i^6} \quad (4.7)$$

Durch die Gewichtung mit der sechsten Potenz des Durchmessers tragen größere Partikel stärker zur Intensitätsverteilung bei. Wie in Abbildung 4.3 veranschaulicht, liegt der intensitätsbasierte Mittelwert damit stets über dem anzahlbasierten Mittelwert. In Abbildung 4.4 ist veranschaulicht, dass eine geringe Konzentration großer Partikel ein deutlich stärkeres Signal liefern kann als in hoher Konzentration vorhandene kleine Partikel. Im Extremfall kann die Anwesenheit kleiner Partikel sogar vollständig überdeckt werden.

Sind die Partikeldurchmesser deutlich größer als  $1/10$  der Wellenlänge, so ist die Rayleigh-Näherung nicht mehr gültig und die Lichtstreuung wird zunehmend winkelabhängig. Aufgrund der Anisotropie der Lichtstreuung detektiert der Zetasizer das Streulicht in Rückwärtsrichtung. Große Partikel streuen das Licht bevorzugt in Vorwärtsrichtung, sodass der Beitrag großer Partikel zum detektierten Streulicht in dieser Anordnung deutlich reduziert wird [75, 81].



**Abbildung 4.4:** Gewichtung derselben bimodalen Partikelgrößenverteilung (zwei deutlich unterscheidbare monomodale Größenverteilungen) nach unterschiedlichen Parametern. a) Gewichtung nach der Anzahl. b) Gewichtung nach dem Volumen der Partikel ( $V \sim d^3$ ). c) Gewichtung nach der Intensität des Streulichts ( $I \sim d^6$ ). Die Abbildung folgt der Annahme, dass alle Partikel dieselbe Dichte aufweisen und dass für die Intensität des Streulichts die Rayleigh-Näherung gilt.

DLS hat als Messmethode den Vorzug, dass die Partikelgrößen direkt in der Dispersion bestimmt werden können. Sie ist für einen großen Bereich von Partikelgrößen anwendbar (einige Nanometer bis wenige Mikrometer) und die Messungen können über einen weiten Bereich von Partikelkonzentrationen durchgeführt werden [82].

In dieser Arbeit wird die Partikelgröße mithilfe der Kumulantenmethode aus einer DLS-Messung bestimmt und der so erhaltene mittlere hydrodynamische Durchmesser als Maß für die Partikelgröße angegeben. Die Kumulantenmethode liefert stabile und gut reproduzierbare Ergebnisse und die Angabe eines repräsentativen Mittelwertes ist praktikabler als die grafische Darstellung einer Größenverteilung. Dennoch ist bei der Interpretation der Kumulantenmethode Vorsicht geboten, da die Methode streng genommen nur für gaußförmige Partikelgrößenverteilungen ihre Gültigkeit behält. Sinnvoll ist deshalb die Angabe der mittleren Partikelgröße zusammen mit dem PdI, welcher ein Maß für die Breite der Verteilung angibt. PdI-Werte erstrecken sich über einen Bereich von 0 bis 1, wobei 0 einer perfekt monodispersen Größe entspricht. Im Bereich um 0,1 weist der PdI auf eine annähernd monodisperse Verteilung hin, Werte über 0,7 entsprechen sehr breiten Größenverteilungen, welche mit der Kumulantenmethode nicht sinnvoll ausgewertet werden können [75]. Zwischen PdI-Werten von 0,1 und 0,7 kann die Kumulantenmethode immer noch zweckmäßig angewendet werden, um Trends in der mittleren Partikelgröße zu verfolgen. In diesem Fall empfiehlt sich zusätzlich eine Verteilungsanalyse, da bei Auswertung mit der Kumulantenmethode nicht zwischen einer einzelnen breiten Verteilung und mehreren nebeneinander vorliegenden Verteilungen unterschieden werden kann.

Gerade für monomodal verteilte Partikelgrößen ist die DLS allerdings sehr gut geeignet, um Veränderungen der Partikelgrößen bei Variation der Fällungsparameter zu erfassen.

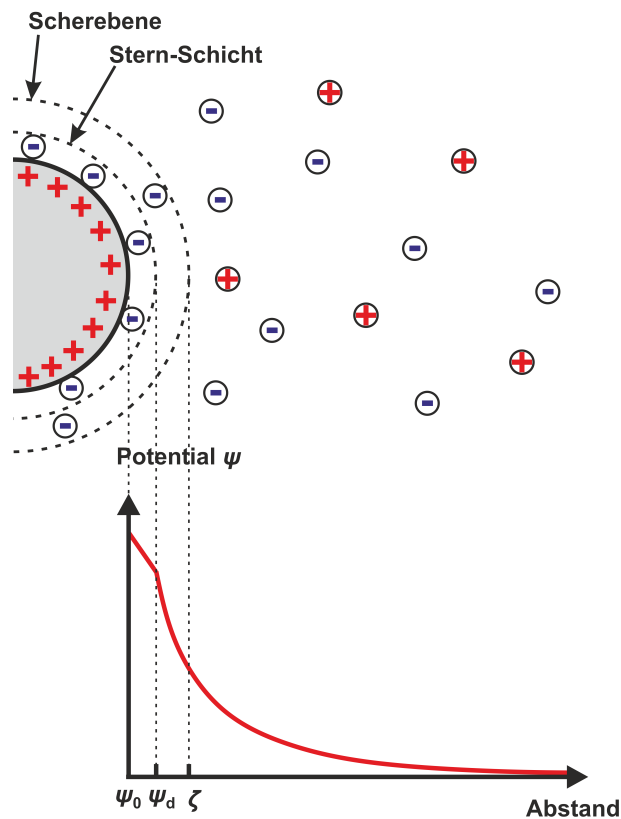


## 4.2 Elektrophoretische Lichtstreuung

Als Maß für die elektrostatische Stabilisierung einer Dispersion hat die Bestimmung des Zeta-Potentials mittels elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS) weite Verbreitung gefunden [61, 62, 83, 84]. In der vorliegenden Arbeit werden die Zeta-Potentiale der organischen Halbleiterdispersionen mithilfe des Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) bestimmt, welcher auch bei der Messung der dynamischen Lichtstreuung eingesetzt wird. Im Vergleich zur dynamischen Lichtstreuung unterscheidet sich der Messablauf durch die Verwendung einer Messzelle mit integrierten Elektroden.

Das Messprinzip beruht auf der Elektrophorese, der Wanderung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld. Bei der Elektrophorese von Partikeln bewegen sich die fest gebundenen Gegenionen der Sternschicht mit dem Partikel mit, während ein Großteil der diffusen Ionenschicht vom Partikel „abschert“. Für die elektrophoretische Messung ist nun das Potential an der Scherebene zwischen Lösungsmittelhülle und verbleibender Dispersion relevant. Dieses wird als Zeta-Potential ( $\zeta$ ) bezeichnet [77]. Für die Stabilität der Dispersion ist das Stern-Potential  $\psi_d$  entscheidend, also das elektrische Potential an der Sternschicht, die näher am Partikel liegt als die Scherebene. Für die Beziehung der beiden Potentiale gilt also  $|\zeta| \leq |\psi_d|$ , d.h. das Zeta-Potential stellt betragsmäßig eine untere Grenze für das Stern-Potential dar. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 4.5 anhand des Stern-Modells dargestellt. Zur Vereinfachung werden beide Potentiale oft als identisch angenommen. Insbesondere bei geringer Ionenstärke ist dies eine gute Näherung, da das Potential in diesem Fall sehr langsam abfällt und deshalb über die geringe Distanz von Sternschicht zu Scherebene näherungsweise konstant bleibt [85].

Bei der elektrophoretischen Lichtstreuung wird kohärentes Laserlicht an den Partikeln gestreut, während sich diese im elektrischen Feld bewegen. Das Streulicht erfährt durch die gerichtete Bewegung der Partikel eine Frequenzverschiebung (Doppler-Verschiebung), welche mit der Wanderungsgeschwindigkeit korreliert ist. Zur präzisen Messung der Frequenzverschiebung wird das Streulicht mit einem Referenzstrahl überlagert und die entstehende Schwebung gemessen (siehe Abbildung 4.6). Zur eindeutigen Bestimmung der Richtung der Wanderung und damit des Vorzeichens der Partikelladung wird die Frequenz des Referenzstrahls mit einer geringen Frequenz gegenüber dem Probenstrahl moduliert. Die Auswertung kann schließlich über eine Fourieranalyse erfolgen, welche die gemessene Frequenzverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung übersetzt. Alternativ kann die Geschwindigkeit der Partikel aus der Phasenverschiebung zwischen Streulicht und Referenzstrahl bestimmt werden, was als PALS-Methode (phase analysis light scattering) bezeichnet wird und eine deutlich präzisere Bestimmung selbst kleiner Partikelgeschwindigkeiten ermöglicht [86, 87]. Die PALS-Methode liefert statt einer Geschwindigkeitsverteilung lediglich eine mittlere Geschwindigkeit.



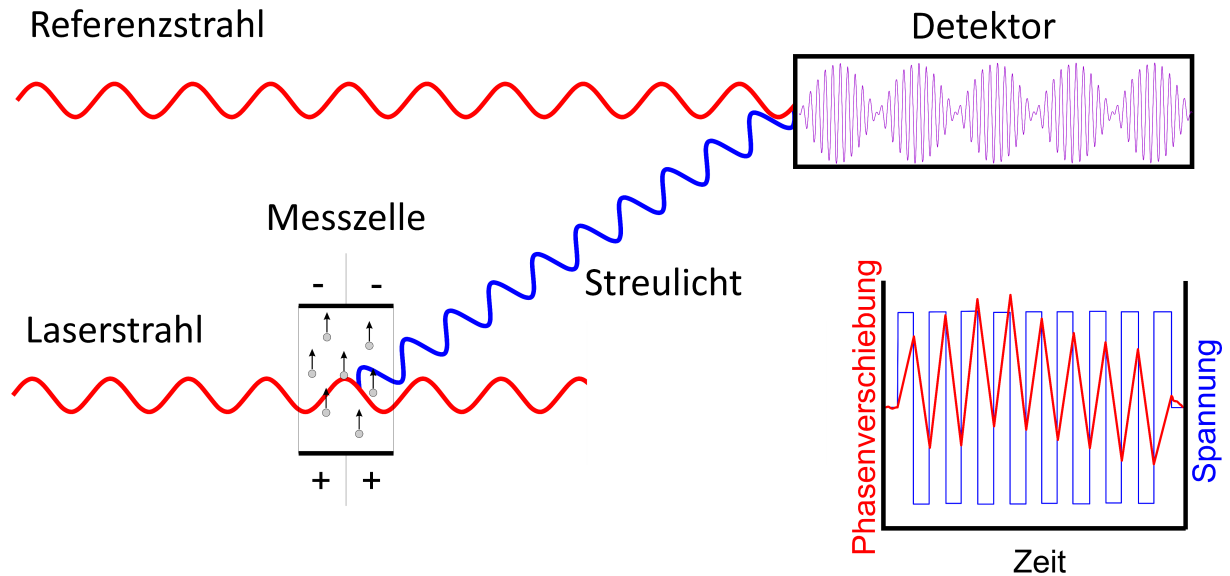
**Abbildung 4.5:** Stern-Modell der elektrochemischen Doppelschicht mit Angabe des Zeta-Potentials, welches entscheidend ist für das Verhalten der Partikel bei der Elektrophorese. Für die Stabilität der Dispersion ist das Potential an der Stern-Schicht relevant (Stern-Potential  $\psi_d$ ). Für elektrophoretische Messungen zugänglich ist das sogenannte Zeta-Potential ( $\zeta$ ) an der Scherebene zwischen Lösungsmittelhülle und umgebender Dispersion.

Die Partikelgeschwindigkeit  $v_e$  ist proportional zur angelegten elektrischen Feldstärke  $E$ , wobei die Proportionalitätskonstante als elektrophoretische Mobilität  $u_e$  bezeichnet wird [86]:

$$v_e = E \cdot u_e \quad (4.8)$$

Elektrophoretische Lichtstreuung bestimmt demnach nicht direkt das Zeta-Potential, sondern die elektrophoretische Mobilität der dispergierten Partikel. Die Mobilität hängt mit dem Zeta-Potential zusammen, allerdings nimmt dieser Zusammenhang nur unter bestimmten Voraussetzungen eine einfache, lineare Form an. Sehr häufig wird für die Berechnung der Zeta-Potentiale die Formel von Henry herangezogen, die für niedrige bis mittlere Zeta-Potentiale ( $\zeta \lesssim 50 \text{ mV}$ ) gilt [77, 88]:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa R) \quad (4.9)$$



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung des Zeta-Potentials. Vor der Messzelle wird über einen Strahlteiler ein Teil des Laserlichts als Referenzstrahl abgetrennt. Der Probenstrahl quert nun die Messzelle, in der sich die Nanopartikel unter Einfluss eines elektrischen Feldes bewegen (hier dargestellt für positiv geladene Partikel). Das Streulicht erfährt entsprechend der Geschwindigkeit der Partikel eine Dopplerverschiebung in der Frequenz. Hinter der Messzelle wird das Streulicht mit dem Referenzstrahl kombiniert und erzeugt durch Interferenz eine Schwebung. Für die Detektion geringer Partikelgeschwindigkeiten wird die Phasenverschiebung zwischen Streulicht und Referenzstrahl analysiert. Rechts unten ist das resultierende Signal über mehrere Messungen gezeigt, zwischen denen jeweils die Spannung der Messzelle umgepolt wird.

Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\eta$  die Viskosität und  $\epsilon$  die relative Permittivität der Dispersionsmediums. Mit dieser Formel ergibt sich tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen Mobilität und Zeta-Potential, der Proportionalitätsfaktor  $f(\kappa R)$  hängt vom Produkt aus inverser Debye-Länge  $\kappa$  und Partikelradius  $R$  ab.  $\kappa R$  beschreibt das Verhältnis zwischen Partikelgröße und Ausdehnung der diffusen Ionenschicht. Für große Partikel in einer Dispersion mit hoher Ionenkonzentration nimmt  $\kappa R$  einen hohen Wert an, für kleine Partikel in einem Medium mit niedriger Ionenstärke hingegen einen kleinen Wert. Bei sehr großen sowie bei sehr kleinen Werten von  $\kappa R$  können für  $f(\kappa R)$  folgende einfache Näherungen angenommen werden [89]: Der wahrscheinlich häufigste Grenzfall ist die sogenannte Helmholtz-Smoluchowski-Näherung, welche für  $\kappa R \gg 1$  gilt. Diese Bedingung ist bei wässrigen Dispersionen für biologische sowie für viele technische Anwendungen oft recht gut erfüllt. Der Zusammenhang zwischen Mobilität und Zeta-Potential lässt sich in diesem Fall wie folgt beschreiben [77, 88]:

$$u_e = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (4.10)$$

Auch für Dispersionen kleiner Partikel in Dispersionsmedien mit geringer Ionenstärke ( $\kappa R < 1$ ) ist eine Vereinfachung für  $f(\kappa R)$  möglich. Die sogenannte Hückel-Onsager-Näherung lautet dann [77]:

$$u_e = \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{3 \eta} \quad (4.11)$$

Zwischen den beiden Grenzfällen variiert  $f(\kappa R)$  zwischen 1 und 1,5. Für eine exakte Berechnung des Zeta-Potentials muss daher auf eine numerische Berechnung zurückgegriffen werden [90]. Ausgefeiltere analytische Formeln für  $f(\kappa R)$  wurden z.B. von Ohshima hergeleitet [91, 92]. Dabei zeigt sich, dass im Allgemeinen kein linearer Zusammenhang mehr zwischen Mobilität und Zeta-Potential besteht. Dieser äußert sich jedoch vor allem bei sehr hohen Potentialen. Für die Messungen in dieser Arbeit wurden die Nanopartikeldispersionen zunächst mit dem reinen Dispersionsmedium auf 0,01 bis 0,1 g/l verdünnt. Als Messzelle wurde eine sogenannte „Dip Cell“ von Malvern Panalytical verwendet, die über parallel angeordnete Elektroden in geringem Abstand verfügt, eine wichtige Voraussetzung, um ein ausreichend starkes und homogenes elektrisches Feld in wenig leitfähigen Dispersionsmedien zu erzeugen. Die Messungen wurden mit der PALS-Methode durchgeführt, welche eine zuverlässige Bestimmung der mittleren Partikelgeschwindigkeit und damit der mittleren elektrophoretischen Mobilität erlaubt. Optional ermöglicht die Software des Zetasizers eine Umrechnung der Mobilität in ein Zeta-Potential, wofür die Näherungsformeln nach Helmholtz-Smoluchowski (Gleichung 4.10) oder nach Hückel-Onsager (Gleichung 4.11) zur Verfügung stehen. Dabei ist jedoch unbedingt zu prüfen, ob die Berechnung des Zeta-Potentials für die jeweilige Probe bzw. den jeweiligen Wert von  $\kappa R$  nach diesen Näherungsformeln überhaupt zulässig bzw. sinnvoll ist.

### 4.3 UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie

Im UV-, sichtbaren und teilweise auch im nahen Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen die elektronischen Übergänge organischer Verbindungen. In Kopplung mit den Molekülschwingungen (vibronische Übergänge) ergeben sich für jede Verbindung charakteristische Absorptionsbanden, die eine qualitative Analyse der Proben erlauben.

Zur optischen Charakterisierung von Halbleiter-Lösungen und -Dispersionen wurde ein Cary5000 UV-VIS-NIR Spektrometer von Agilent verwendet. Die Messungen erfolgten in Quarzglasküvetten, wobei sich der messbare Wellenlängenbereich von 200 bis etwa 3000 nm erstreckte. Bei der Probenvorbereitung wurden die Halbleiterlösungen mit reinem Lösungsmittel bzw. die Dispersionen mit reinem Nichtlösungsmittel so weit verdünnt, dass sie im Messbereich noch ausreichend transparent waren (zumeist Konzentrationen der Halbleiter im Bereich von

0,01 bis 0,1 g/l). Das Messgerät bestimmt den Transmissionsgrad  $T_\lambda$  der Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ . Der Transmissionsgrad beschreibt das Verhältnis der Lichtintensität  $I$  nach Durchgang durch die Probe zu der Lichtintensität  $I_0$  vor der Probe. In der Praxis wird hierzu die Lichtintensität einmal mit und einmal ohne eingesetzte Probe bestimmt. Für die Angabe optischer Spektren wird in dieser Arbeit die Extinktion  $E_\lambda$  verwendet, die sich als negativer dekadischer Logarithmus des Transmissionsgrades ergibt:

$$E_\lambda = -\log(T_\lambda) = -\log \frac{I}{I_0} \quad (4.12)$$

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz fällt die Intensität des eingestrahltten Licht innerhalb der Probe exponentiell ab:

$$I(x) = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda c x} \quad (4.13)$$

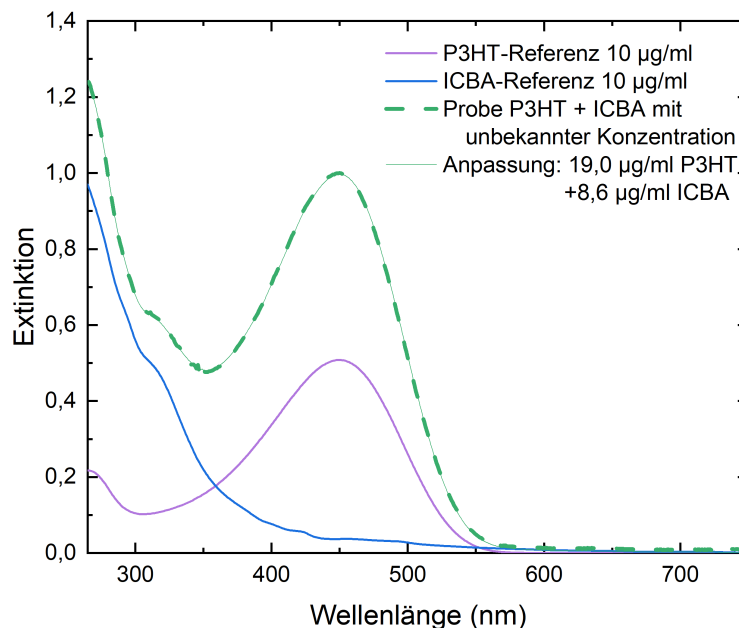
Dabei bezeichnet  $\varepsilon_\lambda$  den molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten des Stoffes,  $c$  dessen Konzentration in der Lösung bzw. Dispersion und  $x$  die Strecke durch die Probe. Da  $\varepsilon_\lambda$  eine Stoffkonstante ist und die Schichtdicke  $x$  der Proben in den Quarzglasküvetten ebenfalls bekannt ist, ermöglicht das Lambert-Beer'sche Gesetz eine Konzentrationsbestimmung:

$$c = \frac{E_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot x} \quad (4.14)$$

Zur Analyse einer Probe mit unbekannter Konzentration muss lediglich eine Referenzmessung einer Lösung bzw. Dispersion des gleichen Stoffes mit bekannter Konzentration durchgeführt werden. Anschließend werden die Extinktionen der beiden Proben bei einer bestimmten Wellenlänge miteinander verglichen. Eine mathematische Anpassung des Referenzspektrums an das Probenspektrum über den gesamten Messbereich erfüllt den gleichen Zweck, ist jedoch weniger empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Wie in Abbildung 4.7 am Beispiel einer P3HT-ICBA-Lösung unbekannter Konzentration dargestellt, ermöglicht diese Methode auch die gleichzeitige Konzentrationsbestimmung mehrerer gelöster Komponenten. Voraussetzung für eine eindeutige Anpassung ist lediglich, dass sich die Spektren der einzelnen Komponenten ausreichend unterscheiden.

#### 4.4 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Die Ionisationspotentiale organischer Halbleiter wurden in dieser Arbeit mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *photoelectron spectroscopy in air*, PESA) bestimmt. Als Mess-



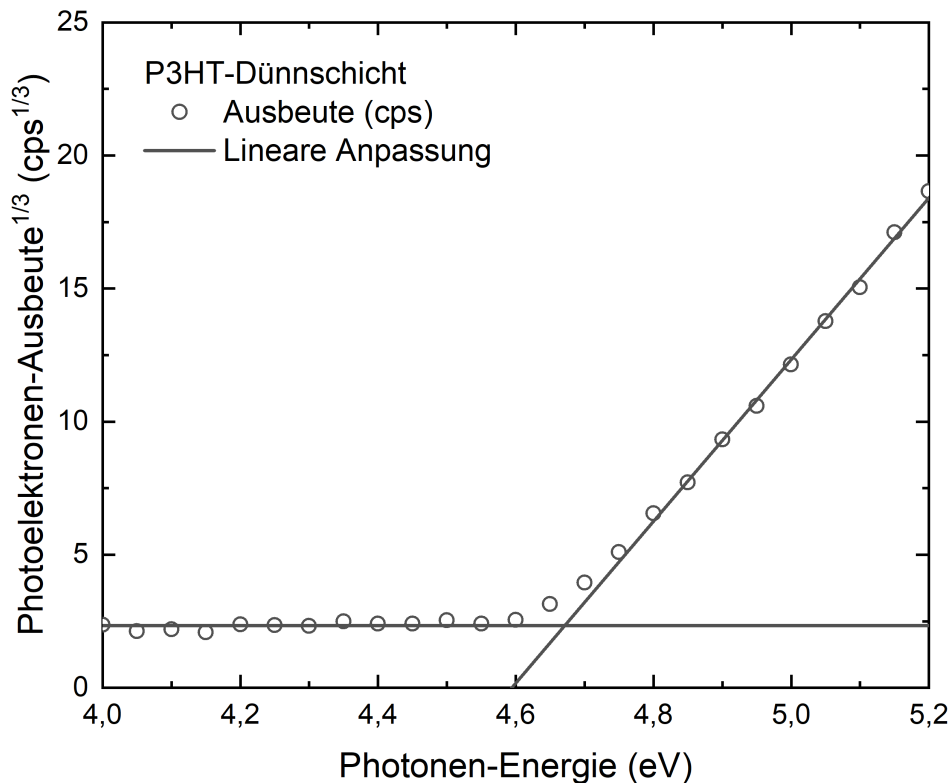
**Abbildung 4.7:** Bestimmung der Konzentration von P3HT und ICBA in einer gemischten Lösung unbekannter Konzentration durch Anpassung mit zwei Referenzspektren bekannter Konzentration. Das Probenspektrum wurde durch eine Linearkombination der Referenzspektren mit einer Konzentration von jeweils 10 µg/ml reproduziert. Eine optimale Anpassung ergab sich hier für eine P3HT-Konzentration von 19 µg/ml und für eine ICBA-Konzentration von 8,6 µg/ml.

gerät stand das Photoelektronenspektrometer Modell AC-2 des Herstellers Riken Keiki zur Verfügung.

Das Messprinzip beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Bei Bestrahlung des Materials mit energiereichem UV-Licht werden ab einer bestimmten Photonenenergie Elektronen aus dem Material herausgelöst. Diese Photonenenergie entspricht dem Ionisationspotential (IP) des Materials. Abbildung 4.8 zeigt, wie das IP grafisch aus einer Auftragung der dritten Wurzeln der Photoelektronen-Ausbeute (bzw. der Zählrate) gegen die Photonenenergie bestimmt werden kann. Das Ionisationspotential befindet sich dann am Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden von Grundlinie und ansteigendem Signal.

#### 4.5 Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung

Die Dicke organischer Dünnschichten wurde mithilfe eines Kontaktprofilometers bestimmt. Zur Vorbereitung der Messung wurde die organische Schicht durch Kratzen lokal entfernt. Grundsätzlich ist hierbei darauf zu achten, nur die gewünschte Schicht zu entfernen und den Un-



**Abbildung 4.8:** Auswertung einer PESA-Messung am Beispiel einer P3HT-Schicht. Das Ionisationspotential des Materials liegt bei der Photonenenergie, ab der ein deutlicher Anstieg der Zählrate (*counts per second*, cps) zu verzeichnen ist. Es kann grafisch aus einer Auftragung der dritten Wurzeln der Photoelektronen-Zählrate mithilfe von zwei Ausgleichsgeraden ermittelt werden. In diesem Beispiel liegt das Ionisationspotential des Materials folglich zwischen 4,6 und 4,7 eV.

tergrund nicht zu beschädigen. Bei weichen organischen Halbleiter-Schichten auf einem harten Trägermaterial wie Glas oder Metalloxid-Schichten gelingt dies in der Regel problemlos. Anschließend wird mit dem Kontaktprofilometer ein Höhenprofil senkrecht zu einem Kratzer aufgenommen und die Höhendifferenz zwischen Oberfläche der Schicht und dem darunterliegenden Substrat ermittelt.

Hierzu wurde ein DektakXT der Firma Bruker verwendet. Bei der Messung wird eine Nadel mit Diamantspitze, Durchmesser 12,5  $\mu\text{m}$ , mit einer geringen Kraft (entsprechend der Gewichtskraft von 3 mg) auf die Oberfläche gedrückt und langsam horizontal über die Oberfläche bewegt (Vorschub im Bereich von 100  $\mu\text{m/s}$ ). Die vertikale Auslenkung verursacht ein elektrisches Signal, welches von der Software in ein Höhenprofil übersetzt wird. Laut Hersteller liegt die vertikale Auflösung der Höhenmessung im besten Fall bei 0,1 nm. Für manuell gekratzte

und nicht perfekt glatte Oberflächen sollte erfahrungsgemäß jedoch eher eine Genauigkeit der Schichtdickenmessung im Bereich weniger Nanometer angenommen werden.

### 4.6 Rasterkraftmikroskopie

Hochauflösende Aufnahmen von Oberflächenstrukturen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) erstellt. Die Aufnahmen in dieser Arbeit wurden im sogenannten Tapping-Modus mit einem „Dimension Icon“ AFM der Firma Bruker durchgeführt. Bei der Rasterkraftmikroskopie tastet die an einer Blattfeder (engl. *cantilever*) befestigte, mikroskopisch kleine AFM-Spitze eine Oberfläche in einem definierten Bereich ab. Im Tapping-Modus wird der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz angeregt und die AFM-Spitze in geringem Abstand über die Probe geführt, sodass die Spitze die Oberfläche bei jeder Schwingung nur leicht „antippt“ (engl. *tapping*). Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Oberfläche führen zu einer Änderung der Schwingungsamplitude. Diese wird detektiert, indem ein Laserstrahl an der Rückseite des Cantilevers reflektiert und dessen Ablenkung mit einer Quadrantenphotodiode erfasst wird. Bei einer Änderung der Schwingungsamplitude wird die Höhe der AFM-Spitze über der Oberfläche nach oben oder unten nachgeregelt, bis diese wieder mit konstanter Amplitude schwingt. Auf diese Weise ergibt sich die Höheninformation der AFM-Messung, welche anschließend als Topografie-Bild ausgegeben wird.

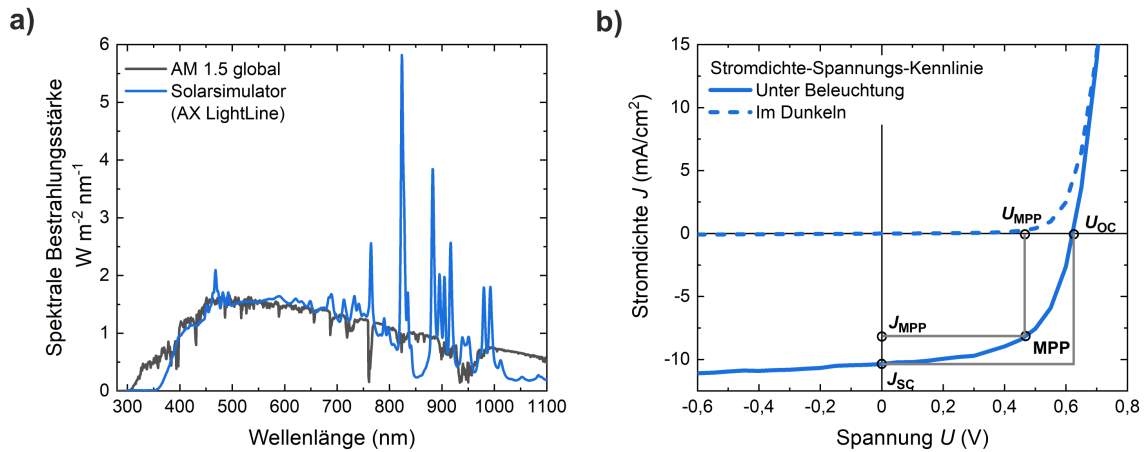
### 4.7 Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien

Die elektrische Charakterisierung der organischen Solarzellen erfolgte durch Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung bzw. im Dunkeln. Hiermit lassen sich wichtige Kenngrößen der Solarzelle ermitteln, wie etwa die Kurzschlussstromdichte, die Leerlaufspannung oder der Wirkungsgrad, mit dem Licht in elektrische Energie umgewandelt wird.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Beleuchtung während der Messung dem Sonnenspektrum mithilfe des Referenzspektrums „AM1.5 global“ gemäß der Norm ASTM G173-03(2020) nachempfunden [93]. Dabei handelt es sich um ein idealisiertes Sonnenspektrum, das bei einem Sonnenstand von  $48,2^\circ$  gegenüber dem Zenit auf Meereshöhe zu beobachten ist. Das Licht legt hierbei gegenüber einem senkrechten Sonnenstand den 1,5-fachen Weg durch die Atmosphäre zurück, weshalb das Spektrum auch als „AM1.5 global“ (von Luftmasse, engl. *air mass*) bezeichnet wird. Die Bestrahlungsstärke ist für eine um  $37^\circ$  gegenüber der Horizontalen geneigte Fläche bestimmt und liegt bei  $1000 \text{ W/m}^2$ .

Ein Solarsimulator soll das Referenzspektrum im relevanten Wellenlängenbereich möglichst gut nachbilden. In dieser Arbeit wurde der Solarsimulator AX LightLine mit LA200-Optik der





**Abbildung 4.9:** a) Nachbildung des Referenzspektrums AM1.5 global durch den Xenon-Solarsimulator AX LightLine von Sciencetech [93]. b) Beispiel für Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer organischen Solarzelle, aufgenommen im Dunkeln sowie unter Beleuchtung mit dem Solarsimulator.

Firma Sciencetech verwendet. Der Solarsimulator nutzt eine Xenon-Lampe als Lichtquelle und verwendet verschiedene optische Filter, um das Referenzspektrum zu reproduzieren. Abbildung 4.9a zeigt den Vergleich zwischen dem Referenzspektrum und dem Spektrum des Solarsimulators. Insbesondere im sichtbaren Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm ist die Übereinstimmung sehr gut.

Zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen wird diese an beiden Elektroden kontaktiert und der Stromfluss in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgezeichnet. Wird der Stromfluss auf die photoaktive Fläche der Solarzelle normiert, so ergibt sich eine Stromdichte-Spannungs-Kennlinie, wie sie in Abbildung 4.9b dargestellt ist. Wichtige Kenngrößen aus der Messung unter Beleuchtung sind die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (engl. *open-circuit voltage*), die ohne Stromfluss an der Solarzelle gemessen wird sowie die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  (engl. *short-circuit current*), welche ohne angelegte Spannung aus der Solarzelle extrahiert werden kann. Wird die Solarzelle als Energiequelle genutzt, so ergibt sich die maximal abgreifbare Leistung an dem Punkt der Kurve, an dem das Produkt aus  $U$  und  $J$  maximal wird (engl. *maximum power point*, MPP). Der Füllfaktor (FF), der häufig als Qualitätskriterium für organische Solarzellen herangezogen wird, ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Quadrate, die durch  $J_{MPP}$  und  $U_{MPP}$  sowie durch  $J_{SC}$  und  $U_{OC}$  aufgespannt werden. Der Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzelle errechnet sich aus dem Verhältnis von elektrischer Leistung der Solarzelle zu eingestrahelter, optischer Leistung:

$$\eta = \frac{P_{\text{elektrisch}}}{P_{\text{optisch}}} = \frac{U_{MPP} \cdot J_{MPP}}{P_{\text{optisch}}} = \frac{U_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{\text{optisch}}} \quad (4.15)$$

Im Dunkeln zeigt eine Solarzelle die gleiche Strom-Spannungs-Kennlinie wie eine Diode. Der Sperrbereich, innerhalb dessen kein Stromfluss erfolgt, ist bei negativen Spannungen verortet. Bei Erhöhung der Spannung zu positiven Werten hin folgt der Durchlassbereich. Hier steigt der Stromfluss ab einer gewissen Spannung stark an. Die Solarzellen-Kennlinie unter Beleuchtung entspricht der um den Photostrom nach unten verschobenen Diodenkennlinie.

Aus der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie lassen sich also wichtige Informationen über das Bauteil gewinnen, allen voran der Wirkungsgrad der Solarzelle. Die Leerlaufspannung korreliert mit der Energiedifferenz zwischen HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors, wird jedoch von einigen weiteren Faktoren beeinflusst [41, 94]. Die Kurzschlussstromdichte ist davon abhängig, wie viele Ladungsträger bei einer gegebenen Beleuchtung in der aktiven Schicht erzeugt werden und schließlich die Elektroden erreichen. Neben einer möglichst guten Lichtabsorption durch die organischen Halbleiter erhöhen eine effiziente Ladungstrennung sowie ein möglichst verlustfreier Ladungstransport die Stromdichte [39, 95]. Der Füllfaktor ist ein weiteres Qualitätskriterium für organische Solarzellen und sollte entsprechend obiger Formel zum Erreichen hoher Wirkungsgrade möglichst hoch sein. Entscheidend hierfür ist eine hohe Extraktionsrate für freie Ladungsträger bei möglichst geringer Rekombinationsrate [96].

## 5 Der Fällungsmechanismus am Beispiel von P3HT

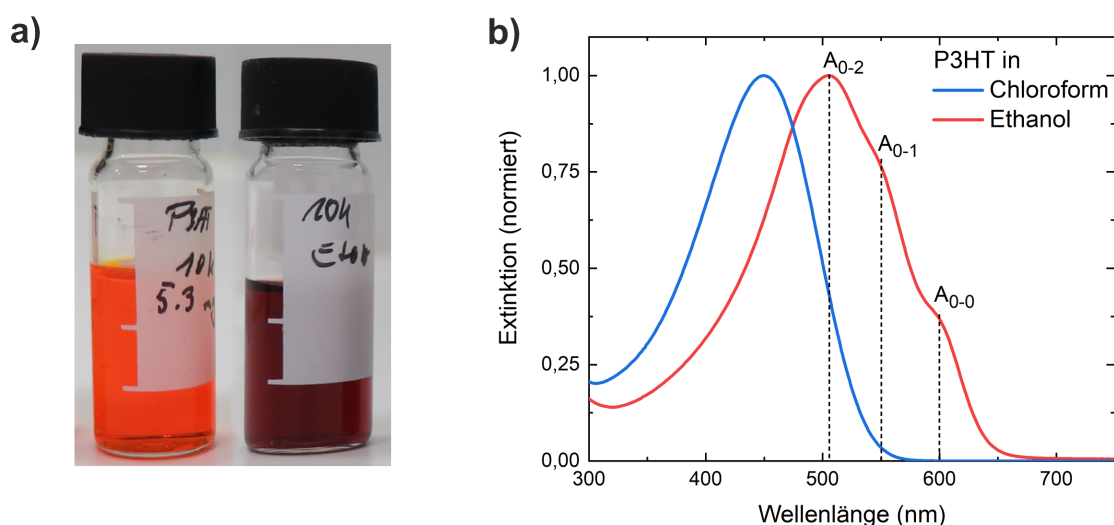
In Kapitel 2 wurden die Grundlagen des Fällungsprozesses diskutiert und der Ablauf einer Phasenseparation skizziert. Dabei wurde bereits postuliert, dass tensidfreie Dispersionen organischer Halbleiter elektrostatisch stabilisiert sind und hervorgehoben, dass die Stabilisierung der Nanopartikel ein zentrales Qualitätskriterium für Dispersionen darstellt. Bisher ist allerdings offen, welche Mechanismen und Parameter die finale Partikelgröße bei einer Fällungsreaktion bestimmen und wie eine elektrostatische Stabilisierung zustande kommt.

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Beobachtungen bei einer Nanopartikelsynthese am Beispiel des halbleitenden Polymers P3HT beschrieben. Das (Donator-) Polymer P3HT wurde deswegen ausgewählt, da die Bildung intrinsisch stabiler Dispersionen hier bereits bekannt ist [21] und die Fällung erfahrungsgemäß zuverlässig gelingt. Weiterhin wird an diesem Polymer die Hypothese der elektrostatischen Stabilisierung überprüft und ein zentraler Parameter für die finale Partikelgröße gefunden. Schließlich wird ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Agglomeration einer Dispersion sowie des Fällungsprozesses angewendet.

### 5.1 Experimentelle Hinweise auf den Mechanismus

#### 5.1.1 Grundlegende Beobachtungen bei der Fällung von P3HT

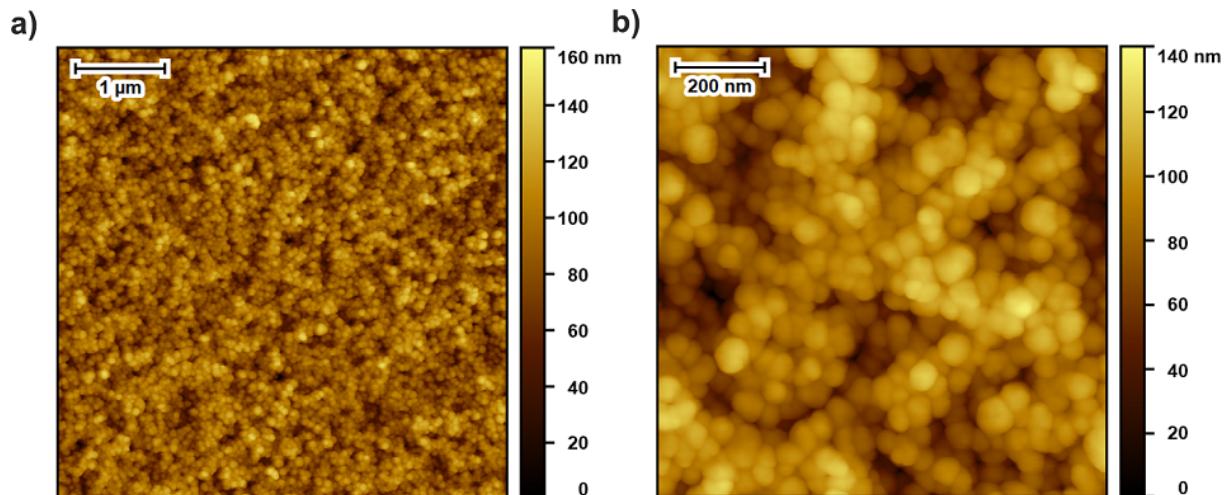
Zu Beginn dieses Kapitels werden die grundlegenden, auch bereits in der Literatur beschriebenen [21], Beobachtungen bei der Fällung einer P3HT-Lösung vorgestellt. P3HT bildet nach vollständigem Auflösen eine orangefarbene Lösung in Chloroform. Bei der Fällung dieser Lösung durch Zugabe zum Nichtlösungsmittel Ethanol findet ein rapider Farbumschlag statt und die resultierende Dispersion färbt sich rot. Die Ausgangslösung sowie die finale Dispersion sind in Abbildung 5.1a gezeigt. Insbesondere bei hoher Ausgangskonzentration ist zeitgleich eine Eintrübung der Dispersion erkennbar, verursacht durch die Lichtstreuung der gebildeten Partikel. Der Farbumschlag lässt auch in dem UV/VIS-Absorptionsspektrum in Abbildung 5.1b erfassen. Im Vergleich zur Lösung ist das Maximum der Absorption in der Dispersion zu längeren Wellenlängen hin verschoben und statt einer Absorptionsbande treten nun mehrere Banden im Spektrum auf ( $A_{0-2}$  bei 505 nm,  $A_{0-1}$  bei 550 nm und  $A_{0-0}$  bei 600 nm). Beide Effekte kommen durch eine linearere Ausrichtung der P3HT-Ketten bei Agglomeration oder Kristallisation zustande, wobei die Rotverschiebung in einer Zunahme der Konjugationslänge des



**Abbildung 5.1:** a) Vergleich einer P3HT-Lösung in Chloroform (links) mit einer P3HT-Dispersion in Ethanol (rechts). b) Im UV/VIS-Absorptionsspektrum spiegelt sich der beobachtete Farbunterschied wider.

$\pi$ -Elektronensystems begründet liegt [97]. Die drei Absorptionsbanden  $A_{0-0}$ ,  $A_{0-1}$  und  $A_{0-2}$  stellen Anregungen aus dem elektronischen Grundzustand des P3HT in verschiedene Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands (vibronische Übergänge) dar. Gemäß dem Modell der H- und J-Aggregate lässt das Verhältnis der Intensitäten vom  $A_{0-0}$ -Übergang zum  $A_{0-1}$ -Übergang Aussagen über die Kristallinität bzw. molekulare Ordnung der aggregierten Polymerketten zu [98]. Hoch geordnete und kristalline P3HT-Domänen, wie sie etwa in Nanofasern dieses Polymers auftreten, weisen ein Verhältnis von  $A_{0-0}$  zu  $A_{0-1}$  von etwa eins auf [97]. Im Gegensatz dazu ist der  $A_{0-0}$ -Übergang in den Nanopartikeln deutlich schwächer als der  $A_{0-1}$ -Übergang. Diese Intensitätsverhältnisse deuten auf eine nur mäßig kristalline Ordnung in den Nanopartikeln hin [99].

Nach Abscheidung der Nanopartikel auf ein Glassubstrat können einzelne Nanopartikel mithilfe der Rasterkraftmikroskopie sichtbar gemacht werden. Abbildung 5.2 zeigt eine Schicht aus Nanopartikeln, welche durch Rotationsbeschichtung aus einer P3HT-Dispersion abgeschieden wurde ( $5 \text{ g/l}$ ,  $78 \pm 1 \text{ nm}$  laut DLS-Messung, zweimalige Applikation der Dispersion bei 1000 Umdrehungen pro Minute). Die Nanopartikel sind mit dem Verdunsten des Dispersionsmediums zu größeren Strukturen agglomeriert, individuelle Partikel sind jedoch noch gut erkennbar. Sowohl der Farbumschlag als auch die Form der Nanopartikel wurden bereits in der Literatur beschrieben [21]. Im Folgenden werden diese Beobachtungen jedoch unter dem Blickwinkel des Fällungsmechanismus betrachtet. In der AFM-Aufnahme der Nanopartikel in Abbildung 5.2 ist besonders die Tatsache hervorzuheben, dass alle individuellen Partikel eine näherungs-



**Abbildung 5.2:** AFM-Aufnahmen (Topographie) einer Schicht aus P3HT-Nanopartikeln, abgeschieden aus einer P3HT-Dispersion (5 g/l in EtOH, Partikelgröße 78 nm, Spincoating mit zwei Applikationen bei 1000 U/min). a) Bildausschnitt mit einer Seitenlänge von  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . b) Bildausschnitt an anderer Stelle der Schicht mit einer Seitenlänge von  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .

weise sphärische bzw. tröpfchenförmige Gestalt aufweisen. Dies steht im Kontrast zu einer sehr langsamen und kontrollierten Ausfällung des Polymers, bei der die Bildung von kristallinen Nanofasern beobachtet wird [97, 100, 101]. Bei einer schnellen Fällung lagern sich die individuellen Polymerketten folglich zu annähernd sphärischen Partikeln zusammen.

Sowohl die Absorptionsspektren als auch die sphärische Form der Nanopartikeln stehen in Einklang mit einer schnellen Fällungskinetik, bei welcher die Polymerketten wenig Zeit für die Ausbildung einer kristallinen Ordnung haben. Kristalline Bereiche benötigen eine langsamere Abscheidung aus einem guten Lösungsmittel, damit sich die Polymerketten optimal in der energetisch günstigsten Struktur anordnen können [97]. Die Fällung aus einem schlechten Lösungsmittel verläuft wesentlich schneller, statt einer geordneten Kristallisation findet eine eher ungeordnete Agglomeration statt. Die Tröpfchenform der Nanopartikel resultiert aus einer Minimierung der Oberflächenenergie, welche für sphärische Partikel am geringsten ist.

### 5.1.2 Elektrostatische Stabilisierung

Die Fällung einer P3HT-Lösung in das Nichtlösungsmittel Ethanol führt nach den bisherigen Beobachtungen zu stabilen Dispersionen. Wie bereits in Abschnitt 2.3 betont, müssen zwischen den Partikeln ausreichend starke repulsive Kräfte vorliegen, um eine Agglomeration zu verhindern. Die Agglomeration reduziert die Oberflächenenergie der Partikel, senkt die Freie Enthalpie des Systems ab und stellt somit den thermodynamisch stabilen Zustand her. Bei der Vorstellung der verschiedenen Stabilisierungsmechanismen in Abschnitt 2.3 wurde bereits vorweggenommen, dass die Stabilisierung in tensidfreien, organischen Halbleiterdispersionen

elektrostatischer Natur sein muss. Eine sterische Stabilisierung ist nicht möglich, da die Lösungsmittelgüte für das Polymer zu niedrig ist und keine weiteren Stabilisatoren zugesetzt wurden. Im Folgenden wird diese Behauptung jedoch experimentell untermauert, da zahlreiche Folgerungen in dieser Arbeit auf diesen Experimenten aufbauen.

Zum Nachweis geladener Partikel kann ihre Wanderung im elektrischen Feld genutzt werden.<sup>1</sup> In Abbildung 5.3a ist die Elektrophorese einer P3HT-Dispersion in einer Kapillarzelle (Länge der Kapillare etwa 5 cm) bei einer Spannung von 50 V gezeigt. Über einen Zeitraum von 90 min konnte beobachtet werden, dass sich der Bereich um die Anode („Pluspol“) entfärbte und sich diese „partikelfreie Zone“ immer weiter in Richtung Kathode („Minuspol“) ausdehnte. Offensichtlich bewegten sich die Partikel in Richtung Kathode, was den Schluss zulässt, dass sie eine positive Nettoladung trugen.

Weiterhin zeigt Abbildung 5.3b die Flockung einer P3HT-Dispersion durch Zusatz von Natriumbromid (NaBr), einem in Ethanol löslichen Salz. Die Flockung durch Salz ist ein sehr eindeutiger Indikator für eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel: Der Salzzusatz erhöht die Ionenkonzentration in der Dispersion, was einen abschirmenden Effekt auf die Oberflächenladung hat und somit die repulsive Wechselwirkung zwischen gleichartig geladenen Partikeln reduziert (siehe dazu auch Abbildung 2.16). Folglich nimmt mit steigendem Salzgehalt die Agglomerationsrate zu. Nach Zugabe von  $10^{-3}$  mol/l NaBr zu einer Dispersion mit einer P3HT-Konzentration von 0,1 g/l konnten nach einem Zeitraum von etwa einer halben Stunde sichtbare Flocken beobachtet werden.

### 5.1.3 Zusammenhang zwischen Stabilisierung und Partikelgröße

Die P3HT-Nanopartikel erhalten ihre Stabilität demnach durch ihre Oberflächenladung. Ohne jegliche Stabilisierung führt die Fällung einer P3HT-Lösung unweigerlich zur Ausflockung des Polymers. Folglich ist eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung ein wichtiges Kriterium zum Erreichen von Partikeln mit kolloidalen Dimensionen bzw. von Nanopartikeln. Die Fragestellung, inwieweit die elektrostatische Stabilisierung auch die Partikelgrößen bestimmt, ist für die Steuerung des Fällungsprozesses von größter Bedeutung.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine Reihe von Fällungen mit unterschiedlich starker elektrostatischer Stabilisierung durchgeführt. Um die Stabilisierung einzustellen, wurde erneut der abschirmende Effekt von Ionen auf die Partikelladung ausgenutzt. Bei den Fällungen wurden dem Nichtlösungsmittel Ethanol verschiedene Mengen des löslichen Salzes NaBr zugesetzt, welches die Oberflächenladung der Nanopartikel während ihrer Entstehungsphase zunehmend

---

<sup>1</sup> Dieses Experiment wurde in ähnlicher Form zunächst vom Mit-Doktoranden Felix Manger für P3HT:ICBA-Dispersionen durchgeführt und wurde hier auf reine P3HT-Partikel angewendet.



**Abbildung 5.3:** a) Elektrophorese einer 0,1 g/l P3HT-Dispersion in einer Kapillarzelle (Malvern Panalytical) bei einer Spannung von 50 V. Die Einzelbilder (von links nach rechts: 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 90 min) zeigen, dass sich die Partikel zur Kathode (schwarze, gestrichelte Linie) bewegen, während sich der Bereich um die Anode (rote, gestrichelte Linie) entfärbt. Da die Dispersion elektrisch sehr wenig leitfähig ist, verläuft das elektrische Feld nicht perfekt entlang der Kapillare. b) Flockung einer P3HT-Dispersion durch Salzzusatz (0,1 g/l P3HT, links in reinem EtOH, rechts eine halbe Stunde nach Zusatz von  $10^{-3}$  mol/l NaBr).

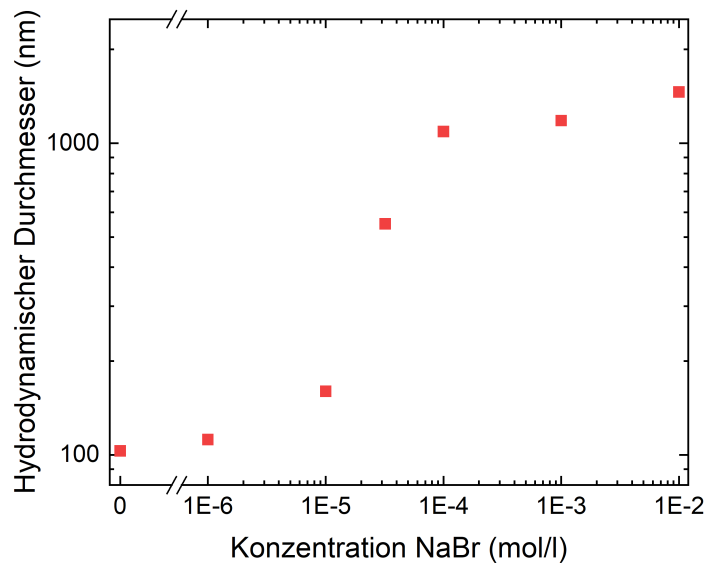
abschirmt und ihre gegenseitige elektrostatische Repulsion damit abschwächt. Die finalen Partikelgrößen für NaBr-Konzentrationen im Bereich von 0 bis 0,01 mol/l sind in Abbildung 5.4 grafisch dargestellt.

Während bei einer Salzkonzentration von  $10^{-6}$  mol/l keine signifikante Veränderung der Partikelgröße gegenüber dem salzfreien Nichtlösungsmittel feststellbar war, so konnte bei  $10^{-5}$  mol/l bereits ein deutlicher Anstieg der mittleren Partikelgröße verzeichnet werden. Ab  $10^{-4}$  mol/l überstieg die mittlere Partikelgröße bei der Messung die Grenze von 1000 nm und kann dementsprechend nicht mehr als kolloidale bzw. Nanopartikel-Dispersion bezeichnet werden. Ab dieser Ionenkonzentration flockten die Dispersionen zudem nach einiger Zeit sichtbar aus.

Die finale Partikelgröße hängt also empfindlich von der Ionenkonzentration in der Dispersion und damit von der elektrostatischen Stabilisierung ab. Die resultierende Partikelgröße steigt mit abnehmender Stabilität an. Diese Erkenntnis wird nachfolgend in Abschnitt 5.2 zur Modellierung des Fällungsprozesses genutzt.

Zur Ursache der Partikelladung in polaren, nichtwässrigen Dispersionsmedien findet sich aktuell keine umfassende Theorie in der Literatur. Es werden jedoch mehrere Erklärungsansätze diskutiert, wie die Oberflächenladung zustandekommt [59, 102]:

- Durch spezifische Adsorption bestimmter Ionen aus dem Dispersionsmedium an die Partikeloberfläche.



**Abbildung 5.4:** Abhängigkeit der finalen Partikelgröße vom Salzgehalt des Nichtlösungsmittels bei Fällung einer P3HT-Lösung (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in Ethanol + NaBr).

- Durch einen Protonentransfer zwischen Partikel und Dispersionsmedium (Brønsted-Säure-Base-Reaktion). Dies kann durch die Dissoziation saurer Oberflächengruppen wie einer Carboxygruppe  $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$  oder einer Sulfonsäuregruppe  $-\text{R}-\text{SO}_2\text{OH} \rightarrow -\text{R}-\text{SO}_2\text{O}^- + \text{H}^+$  geschehen. Die Partikeloberfläche trägt anschließend eine negative Ladung, das Dispersionsmedium wird protoniert. Umgekehrt kann eine Protonierung basischer Oberflächen durch protische Lösungsmittel eine positive Partikelladung erzeugen.
- Durch einen direkten Elektronentransfer zwischen Partikel und Dispersionsmedium (Lewis-Säure-Base-Reaktion bzw. Redoxreaktion).

Der Nachweis einer spezifischen Adsorption bestimmter Ionen ist komplex. Zur Erzeugung der positiven Oberflächenladung von P3HT müssten Kationen bevorzugt an die Nanopartikel adsorbieren. Die chemische Natur der im Dispersionsmedium gelösten Ionen ist unbekannt, ihre Konzentration ist jedoch sehr gering. Zumindest NaBr destabilisiert die Nanopartikel in jeder Konzentration und auch Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) zeigt ein analoges Verhalten. Folglich ist die Adsorption von Natrium- oder Calciumionen als Mechanismus der Ladungserzeugung eher unwahrscheinlich und wird deshalb nicht weiter in Erwägung gezogen.

Eine Protonierung erscheint zunächst ebenfalls unwahrscheinlich, denn P3HT enthält keine dissoziierbaren Oberflächengruppen und auch keine typisch basischen Einheiten wie etwa Amino-



gruppen. Dennoch ist eine Protonierung durch das Dispersionsmedium grundsätzlich denkbar, denn Ethanol ist ein protisches Lösungsmittel und eine schwache Säure ( $\text{EtOH} \rightleftharpoons \text{EtO}^- + \text{H}^+$ ). Auch  $\pi$ -Elektronensysteme selbst können sich basisch verhalten und durchaus eine hohe Protonenaffinität besitzen [103]. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die positive Ladung der protonierten Form durch Delokalisation stabilisiert wird.

Eine Redoxreaktion wäre zumindest vonseiten des P3HT leicht erklärbar. Zur Erzeugung der positiven Partikelladung müsste das Polymer oxidiert werden, das heißt es müsste Elektronen an seine Umgebung abgeben. Die Tatsache, dass P3HT als Elektronendonator in organischen Solarzellen eingesetzt wird, unterstützt diese Vorstellung. Etwas weniger eindeutig ist die Frage nach dem Oxidationsmittel, dem Elektronenakzeptor. Dafür kommen prinzipiell sowohl das Dispersionsmedium als auch Verunreinigungen infrage. Diese Möglichkeiten werden in Abschnitt 6.1.1 sowie in Abschnitt 7.1 noch eingehender betrachtet.

## 5.2 Anwendung der Theorie auf Agglomeration und Fällung

Wie soeben gezeigt, sprechen die experimentellen Beobachtungen klar dafür, dass P3HT-Dispersionen in Ethanol elektrostatisch stabilisiert sind. Weiterhin ist die elektrostatische Stabilisierung offenbar entscheidend für die mittlere Partikelgröße, die bei einer Fällungsreaktion erreicht wird. Das Ziel dieses Abschnitts ist es, die Auswirkung der elektrostatischen Stabilisierung auf das Wachstum und die Agglomeration von (P3HT-) Nanopartikeln mit einem mathematischen Modell zu veranschaulichen. Hierfür wird die Koagulationskinetik nach Smoluchowski verwendet [104].

### 5.2.1 Modellierung der Agglomeration

Mithilfe der DLVO-Theorie war es in Abschnitt 2.3.3 möglich, die Höhe der Energiebarriere abzuschätzen, welche der Agglomeration der Nanopartikel entgegenwirkt. In Abbildung 2.16 wurde bereits der Verlauf der potentiellen Energie zwischen zwei Nanopartikeln mit Parametern dargestellt, die grob an die Situation von P3HT-Nanopartikeln in Ethanol angelehnt waren. Grundsätzlich gilt, dass die Stabilität der Dispersion mit zunehmender Energiebarriere ansteigt. Wie bereits erwähnt, ist die Stabilität einer Dispersion immer kinetischer Natur. Die Dispersion wird dann als „stabil“ bezeichnet, wenn in einem für die Anwendung relevanten Zeitraum (Tage, Wochen, Monate) nur eine vernachlässigbare Agglomeration stattfindet.

Zur Agglomeration kommt es, wenn die kinetische Energie zweier Nanopartikel ausreicht, um bei einem Zusammenstoß die Energiebarriere zu überwinden. Durch die starken Van-der-Waals-Kräfte bei kleinem Abstand werden die Partikel irreversibel zusammengehalten. Sofern sie verformbar sind, können die Partikel in einem Folgeprozess miteinander verschmelzen („Koales-

zenz“). Die durch Agglomeration verursachte Abnahme der Anzahlkonzentration  $n$  der Partikel über die Zeit  $t$  lässt sich als eine bimolekulare Reaktion darstellen [60]:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2 \quad (5.1)$$

Die Änderung der Partikelkonzentration  $\frac{dn}{dt}$  ist hier zu jedem Zeitpunkt proportional zum Quadrat der aktuellen Partikelkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit einer Agglomeration zweier Partikel. Sie hängt sowohl davon ab, wie schnell sich die Partikel durch Diffusion bewegen als auch von der Energiebarriere, die einer Annäherung entgegenwirkt. Da Diffusion und Energiebarriere von der Partikelgröße abhängen, ist offensichtlich, dass die Partikelgröße bei der Modellierung der Agglomeration explizit zu berücksichtigen ist.

Smoluchowski beschrieb 1918 die Koagulation mit einem Modell, das explizit die Anzahlkonzentrationen  $n_i$  von Einzelteilchen ( $i=1$ ), Dimeren ( $i=2$ ), Trimeren ( $i=3$ ) und schließlich immer größeren Agglomeraten ( $i=4, 5, \dots$ ) verfolgt [104]. Die Änderung der Anzahlkonzentration der jeweiligen Agglomerate in einem kleinen Zeitintervall  $dt$  lässt sich nach dem Modell von Smoluchowski wie folgt schreiben [105]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j,j} n_{i-j} n_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} n_i n_j \quad (5.2)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Zunahme der Konzentration von Agglomeraten der Größe  $i$  durch Kollision von Partikeln der Größe  $i-j$  mit Partikeln der Größe  $j$ . Der zweite Summand beschreibt die Konzentrationsabnahme von Partikeln der Größe  $i$  durch Kollision mit weiteren Partikeln beliebiger Größe. Auch in diesem Modell hängt die Konzentrationsänderung quadratisch von den Partikelkonzentrationen ab. Die Größe  $K_{i,j}$  wird als Kernel bezeichnet und beschreibt die Koagulationsrate zwischen zwei Partikeln der Größe  $i$  und  $j$ . Unter der Annahme, dass alle Partikel sphärisch sind und bei Zusammenstoß zu einem sphärischen Partikel mit dem kombinierten Volumen verschmelzen („Koaleszenz“), lässt sich zu jedem Agglomerat der Partikelradius als  $R \propto i^{1/3}$  angeben. Ist die Agglomerationsrate durch die Diffusion der Partikel bestimmt, so nimmt der Kernel folgende Form an [56, 105]:

$$K_{i,j} = \frac{1}{W_{i,j}} \frac{2k_B T}{3\eta} (R_i + R_j) \left( \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad (5.3)$$

Die Koagulationsrate steigt mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel an und hängt deshalb von der Temperatur  $T$  sowie der dynamischen Viskosität  $\eta$  des Dispersionsmediums ab. Für unterschiedlich große Partikel ist die Koagulationsrate höher als für gleich große, da sich kleine

Partikel sehr schnell bewegen, während die großen Partikel ein größeres „Ziel“ darstellen. Der Parameter  $W_{i,j}$  heißt Stabilitätsfaktor und wird, wie nachfolgend gezeigt, von der Stabilisierung der Dispersion bestimmt. Für eine nicht stabilisierte Dispersion nimmt er den Wert 1 an.

Die Koagulation einer Dispersion kann mit dem Modell von Smoluchowski numerisch simuliert werden. Aufgrund der endlichen Rechenkapazität muss die maximale Größe der Agglomerate hierbei nach oben hin begrenzt werden. Die Konzentrationen  $n_i$  können dann mit Gleichung 5.2 iterativ bestimmt werden. Hierfür müssen ausreichend kleine Zeitschritte  $dt$  gewählt werden.

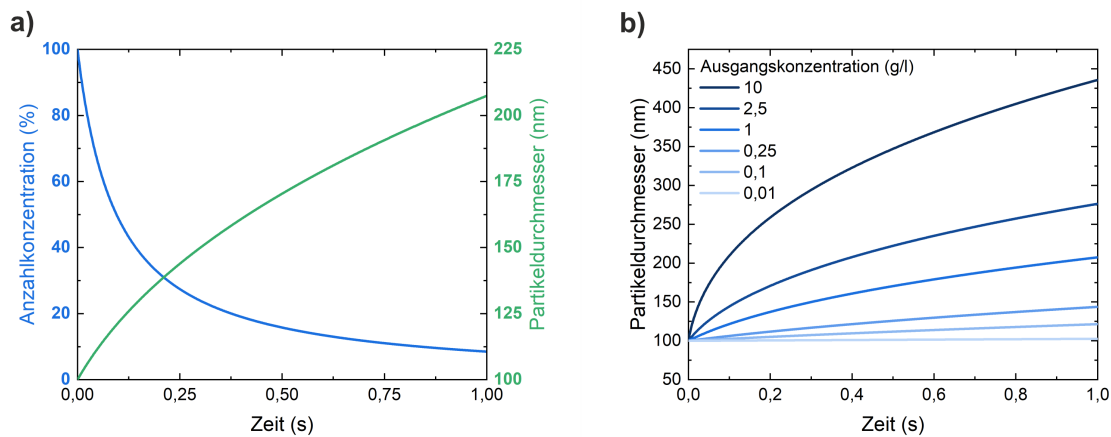
In Abbildung 5.5 ist eine Beispielrechnung grafisch dargestellt. Die Parameter sind hierbei an eine P3HT-Dispersion angelehnt. Das Beispiel beschreibt die „schnelle Koagulation“ einer un-stabilisierten bzw. destabilisierten Dispersion ( $W_{i,j} = 1$ ) und kommt damit der Situation bei der Flockung durch Salzzusatz wie in Abbildung 5.3 nahe. Die Koagulation ist hier nur durch Diffusion bestimmt und jeder Stoß zweier Partikel führt zur Agglomeration.

Als Parameter für die Dispersion wurde eine Viskosität von  $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , eine Dichte der Partikel von  $1 \text{ g/cm}^3$  und als Temperatur die Raumtemperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $293,15 \text{ K}$ ) verwendet. Dies stellt eine Näherung für P3HT-Nanopartikel in Ethanol dar. Weiterhin wurde angenommen, dass zu Beginn eine Feststoffkonzentration von  $1 \text{ g/l}$  vorliegt und alle Nanopartikel einen Durchmesser von  $100 \text{ nm}$  aufweisen. Als Zeitschritt wurde  $dt = 10^{-3} \text{ s}$  gewählt.<sup>2</sup> Es ist zu erkennen, dass das Wachstum anfangs sehr schnell abläuft und sich mit abnehmender Partikelkonzentration verlangsamt. Die Anzahlkonzentration verläuft proportional zu  $1/t$ , während der mittlere Partikelradius proportional zu  $\sqrt[3]{t}$  ansteigt. Abbildung 5.5b zeigt, dass das Partikelwachstum zudem stark von der Feststoffkonzentration (Ausgangskonzentration) der Dispersion abhängt. Je höher die Konzentration ist, desto schneller steigt der mittlere Partikeldurchmesser an.

Um die Agglomeration zu verlangsamen, muss die Dispersion stabilisiert werden, es muss also eine Energiebarriere vorhanden sein, die der Annäherung zweier Partikel entgegenwirkt. Diese Energiebarriere ergibt sich wie in Abbildung 2.16 aus der DLVO-Theorie. Verwey und Overbeek merkten hierzu an, dass die Energiebarriere aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung nicht durch einzelne Stöße überwunden wird. Vielmehr müssen sich die Partikel durch einen Diffusionsprozess aufeinander zubewegen [60, 64]. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Partikeln wirken während der Diffusion Kräfte, die sich als Gradient der potentiellen Energie ergeben. Nähern sich die Partikel aus großem Abstand an, so wirkt bis zum Erreichen des Maximums der potentiellen Energie eine repulsive Kraft auf die Partikel, die der Annäherung entgegenwirkt. Nach Überschreiten des Maximums wird diese Kraft attraktiv.

Die Verzögerung der Agglomeration gegenüber einer nicht stabilisierten Dispersion lässt sich mithilfe des Stabilitätsfaktors  $W$  angeben [60, 64]. Nach Verwey und Overbeek ist dieser vor

<sup>2</sup> Die Simulation der Koagulation erfolgte in Matlab, der entsprechende Quellcode findet sich in Anhang D. Für diese Simulation wurden un-stabilisierte Partikel ( $Q_{\text{mono}} = 0$ ) angenommen.



**Abbildung 5.5:** Simulation der Agglomeration einer Nanopartikeldispersion nach dem Modell von Smoluchowski. a) Verlauf der Partikelkonzentration und der mittleren Partikelgröße. b) Anstieg der mittleren Partikelgröße bei Agglomeration einer nicht stabilisierten Dispersion in Abhängigkeit von deren Ausgangskonzentration (Feststoffkonzentration).

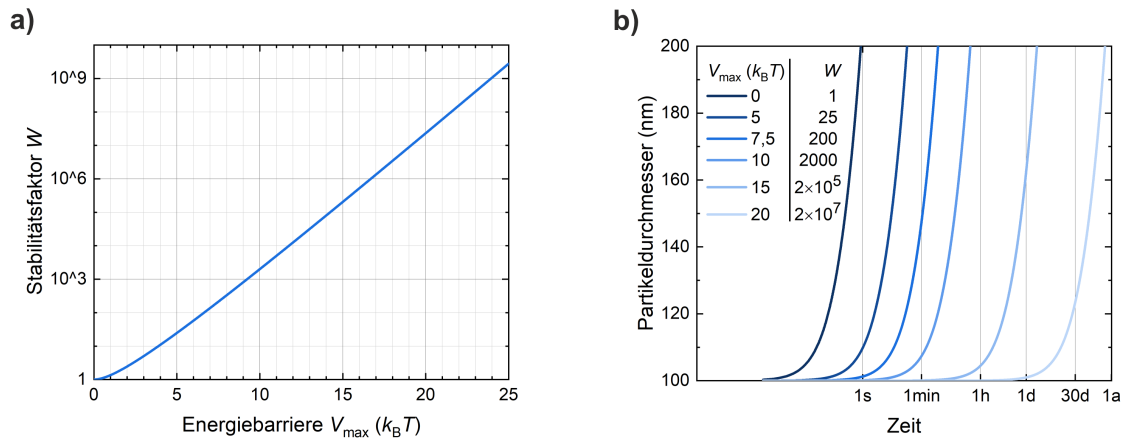
allein durch die Höhe des Maximums der potentiellen Energie bestimmt. Für eine Abschätzung des Stabilitätsfaktors wurde von Wang folgende Näherung hergeleitet [106]:

$$W^{-1} = \left( \frac{V_{\max}}{k_B T} + 1 \right) \exp \left( - \frac{V_{\max}}{k_B T} \right) \quad (5.4)$$

Das Maximum der Energiebarriere lässt sich z.B. aus der Formel 2.48 bestimmen. In Abbildung 5.6a ist der Faktor  $W$  in Abhängigkeit des Maximums der Energiebarriere dargestellt. Er gibt an, um welchen Faktor eine Agglomeration zwischen zwei Partikeln unwahrscheinlicher ist als in der ungestabilisierten Dispersion. Abbildung 5.6b veranschaulicht die Auswirkung der Stabilisierung auf die Agglomeration der Dispersion mit einer Konzentration von 1 g/l aus dem vorherigen Beispiel. Während sich die mittlere Partikelgröße in der ungestabilisierten Dispersion innerhalb von einer Sekunde von 100 auf 200 nm verdoppelt, so dauert dies bei einer Energiebarriere von  $5 k_B T$  bereits 20 s, bei einer Barriere von  $7,5 k_B T$  etwa 3 min, bei  $10 k_B T$  eine halbe Stunde, bei  $15 k_B T$  etwa 2 Tage und bei  $20 k_B T$  knapp 8 Monate. Die Verlangsamung der Agglomeration durch eine Erhöhung der Energiebarriere gilt für jede Art von Dispersion. Je nach Dispersionsmedium und dispergiertem Stoff unterscheidet sich jedoch, auf welche Weise und wie leicht eine zusätzliche Stabilisierung erreicht werden kann. Dies ist im Einzelfall experimentell zu ermitteln.

## 5.2.2 Modellierung des Fällungsprozesses

Die in Kapitel 2 dargestellten Grundlagen sowie die experimentellen Beobachtungen zu Beginn dieses Kapitels werden im Folgenden genutzt, um auch den Fällungsprozess mathematisch zu



**Abbildung 5.6:** a) Stabilitätsfaktor  $W$  in Abhängigkeit der Höhe der Energiebarriere zwischen zwei Nanopartikeln nach Gleichung 5.4. b) Halblogarithmische Darstellung des Partikelwachstums durch Koagulation einer Dispersion mit einer Feststoffkonzentration von 1 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 100 nm. Die Stabilisierung der Partikel ist hier jeweils durch die Höhe des Maximums der potentiellen Energie sowie durch den daraus resultierenden Stabilitätsfaktor  $W$  angegeben.

beschreiben. Das Ziel ist ein einfaches Modell, das den Einfluss der elektrostatischen Stabilisierung während der Fällung auf die resultierende Partikelgröße erfasst, so wie es in Abschnitt 5.1.3 bzw. in Abbildung 5.4 experimentell beobachtet wurde.

Der Fällungsprozess ist bis heute noch nicht vollständig verstanden, da er in sehr kurzer Zeit sowie auf kleinsten Längenskalen (ausgehend von einzelnen Molekülen) stattfindet [56, 62]. Dies erschwert eine direkte experimentelle Beobachtung. Ebenso ist es in der Praxis sehr aufwendig, alle relevanten Prozessparameter experimentell zu untersuchen [62]. Simulationen sind grundsätzlich möglich, allerdings erfordern diese oft zahlreiche Näherungen, um zu einem vertretbaren Rechenaufwand zu gelangen. Eine besondere Herausforderung ist dabei die Tatsache, dass verschiedene Größenskalen (Stöße einzelner Atome bis hin zu Stößen zwischen Partikeln bestehend aus hunderten oder tausenden Molekülen) und verschiedene Zeitskalen (Konformationsänderung von Polymeren und Stöße zwischen Molekülen bis hin zu sehr langsamen Keimbildungs- oder Agglomerationsprozessen) involviert sind. Es ist derzeit nicht möglich, all das in einer einzigen (Molekulardynamik-) Simulation zu erfassen [62].

Dennoch finden sich in der Literatur einige schlüssige Konzepte, die sinnvolle Ansatzpunkte für die Beschreibung des Fällungsprozesses bieten. Bei der Fällung eines einzelnen Materials ist vor allem die Vorhersage der Größenverteilung der resultierenden Nanopartikel von Interesse. In Abschnitt 2.2.5 wurde die Keimbildung als erster Schritt in einer Fällungsreaktion vorgestellt. Es wurde darauf hingewiesen, dass sich bei niedriger Keimbildungsrate nur wenige Keime bilden, die schließlich zu großen Partikeln heranwachsen. In Abschnitt 5.2.1 wurde hingegen die Bedeutung der Stabilisierung hervorgehoben. Es ist offensichtlich, dass nur mit ausreichender

Stabilisierung eine Nanopartikeldispersion entstehen kann. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Keimbildung, die Stabilisierung oder beide Prozesse die Partikelgrößenverteilung bestimmen.

Diese Frage wurde ausgiebig von Polte diskutiert [56]. Polte kommt zu dem Schluss, dass für die meisten Systeme die Keimbildung zwar den ersten Schritt im Fällungsmechanismus darstellt, dass sie jedoch kaum einen Einfluss auf die finale Partikelgröße hat. Die Partikelgröße wird vielmehr durch die kolloidale Stabilität der Partikel bestimmt, welche bei elektrostatisch stabilisierten Nanopartikeln mit steigendem Partikelradius zunimmt (siehe Abschnitt 2.3.3). Nach anfänglicher Keimbildung wachsen die Partikel durch Agglomeration und Koaleszenz weiter an. Durch die zunehmende Stabilität endet das Wachstum, sobald alle Partikel eine gewisse Größe erreicht haben. Bei stärkerer Stabilisierung im Sinne einer höheren Energiebarriere entstehen kleinere Partikel. Bei unzureichender Stabilisierung flockt die Dispersion hingegen aus. Für halbleitende Polymere wie P3HT, die im Nichtlösungsmittel praktisch vollkommen unlöslich sind, ist es tatsächlich naheliegend, dass die Keimbildung mit sehr geringer bzw. komplett ohne Energiebarriere und damit sehr schnell abläuft. Nach Abschnitt 2.2.5 bedeutet eine sehr geringe Löslichkeit eine sehr hohe Übersättigung und damit eine geringe kritische Keimgröße sowie eine hohe Keimbildungsrate. Bereits eine einzelne Polymerkette besteht aus zahlreichen Monomereinheiten – bei P3HT mit einem Molekulargewicht von typischerweise 50 kg/mol sind das etwa 300 3-Hexylthiophen-Monomere. In diese Richtung argumentieren auch Zhang et al., die die Fällung von Polystyrol untersuchten. Sie nahmen an, dass eine einzelne Polystyrol-Kette (92 kg/mol) im Nichtlösungsmittel bereits einen stabilen Keim darstellt [62]. Ähnlich wie Polte folgern die Autoren, dass die finale Partikelgröße im Wesentlichen durch die (elektrostatische) Stabilisierung bestimmt wird. Nikoubashman et al. nutzten Molekulardynamik-Simulationen, um die Fällung von Polystyrol zu modellieren [61]. Auch dieser Prozess wurde durch einen Kollaps der Polymerkette eingeleitet und führte zu Partikelwachstum durch Agglomeration, bis die Nanopartikel eine ausreichende kolloidale Stabilität erreichten.

Eine sehr überzeugende Simulation, welche die verschiedenen Längen- und Zeitskalen des Prozesses durch Aufteilung in mehrere Schritte berücksichtigt, stammt von Li et al. [71]. Die Autoren beziehen sich dabei auf die „Flash Nanoprecipitation“ (FNP) von Polystyrol, einen Prozess, der ähnlich wie eine Fällung im Becherglas abläuft, allerdings durch Verwendung eines Mixers eine bessere Kontrolle über die Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel ermöglicht. Die Autoren gehen ebenfalls davon aus, dass Keimbildung keine Rolle für die finale Partikelgröße spielt. In der Simulation wird das Lösungsmittel innerhalb einer bestimmten Mischzeit durch das Nichtlösungsmittel ersetzt. Dabei nimmt sowohl die Wechselwirkung der Polymere untereinander als auch ihr Oberflächenpotential linear zu. Die Partikel wachsen durch Agglomeration und Koaleszenz, bis sie eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung

erreicht haben. Das Modell wurde zur Erklärung des Einflusses von Mischzeit und Ausgangskonzentration bei der FNP auf die Partikelgröße herangezogen. Bei instantaner bzw. extrem schneller Durchmischung ergab sich ein ähnliches Bild wie im Modell von Polte und die finale Partikelgröße wurde ausschließlich von der elektrostatischen Stabilisierung der Partikel festgelegt. Bei langsamerer Mischzeit befand sich das System jedoch für eine längere Zeit in einem Zustand, in dem die Partikel ihr maximales Oberflächenpotential noch nicht erreicht hatten. Während der Mischzeit wachsen die Partikel durch Agglomeration und zwar umso stärker, je höher die Ausgangskonzentration der Polymerlösung ist. Dementsprechend ergab die Simulation bei langer Mischzeit eine zunehmende Partikelgröße mit zunehmender Ausgangskonzentration.

In Anlehnung an das Modell von Li et al. wird im Folgenden die Fällung von P3HT simuliert. Dabei wird ebenfalls angenommen, dass bei der Fällung zuerst alle Polymerketten zu perfekt sphärischen Partikeln kollabieren und anschließend durch Agglomeration zu immer größeren, ebenfalls sphärischen Partikeln heranwachsen. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 5.2 stützt diese Annahme insofern, als dass überwiegend Partikel mit annähernd sphärischer Gestalt zu erkennen sind. Weiterhin wird hier angenommen, dass die Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel instantan abläuft. Unter diesen Bedingungen lässt sich die Fällung mithilfe der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Koagulationskinetik nach Smoluchowski beschreiben. Die Rechnung funktioniert genauso wie bei der Agglomeration einer P3HT-Dispersion, lediglich die minimale Partikelgröße liegt nun deutlich geringer und ist durch die Molekülmasse einer P3HT-Kette vorgegeben. Für die Berücksichtigung der elektrostatischen Stabilisierung, die das Partikelwachstum schließlich abbremsst, muss zusätzlich ein Modell für die Partikellaadung aufgestellt werden.

Die Dichte der Polymerpartikel wird vereinfacht mit  $1 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Bei einer Molekülmasse von typischerweise  $50 \text{ kg/mol}$  legt eine einzelne Polymerkette damit den minimalen Partikeldurchmesser von etwa  $5,5 \text{ nm}$  fest. Dies entspricht einem Agglomerat der Größe  $i = 1$ . Zur Beschreibung der elektrostatischen Stabilisierung sind die Permittivität des Dispersionsmediums sowie die Ionenkonzentration wichtig: Als Dispersionsmedium wird Ethanol (relative Permittivität von 25) bei Raumtemperatur ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $293,15 \text{ K}$ ) angenommen sowie eine Konzentration von  $10^{-6} \text{ mol/l}$  eines einwertigen Elektrolyten. Die Ionenkonzentration wurde aus der Abschätzung gewählt, dass der Zusatz dieser Konzentration eines einwertigen Elektrolyten wie Natriumbromid die Leitfähigkeit des Dispersionsmediums gerade noch nicht signifikant ansteigen lässt. Die Massenkonzentration des Polymers beträgt in der Rechnung  $0,1 \text{ kg/m}^3$  (bzw.  $0,1 \text{ g/l}$ ), womit die Anzahlkonzentration der Einzelketten-Nanopartikel zu Beginn der Fällung bei  $1,2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  liegt.

Die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel wird in der Simulation durch eine Partikelladung  $Z_i$  dargestellt, wobei davon ausgegangen wird, dass jede einzelne Polymerkette eine mittlere Ladungsmenge  $q$  beiträgt. Die Partikelladung berechnet sich dann aus der Ladung  $q$  der einzelnen Polymerketten und der Agglomeratgröße  $i$ :

$$Z_i = i \cdot q \quad (5.5)$$

Dieses Modell impliziert, dass jede Polymerkette mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Ladung beiträgt, zum Beispiel durch eine Redoxreaktion. An dieser Stelle ist noch nichts Näheres über die Ladungserzeugung bekannt, deshalb sind auch andere Annahmen denkbar - zum Beispiel ein konstantes Oberflächenpotential. Auch dieses führt zu einer Stabilisierung, die mit der Partikelgröße zunimmt. Die Diskussion über den Mechanismus der Ladungserzeugung ist Gegenstand der nachfolgenden Kapitel. Bei kleinen Partikeln führt diese Vorgehensweise zu der unphysikalischen Situation, dass die Partikel Bruchteile einer Elementarladung tragen. Allerdings wirkt sich die Stabilisierung ohnehin erst bei größeren Partikeln mit einer Ladungsmenge von mehreren Elementarladungen pro Partikel deutlich auf die Stabilität aus, sodass diese Ungenauigkeit vernachlässigbar ist. Der Stabilitätsfaktor  $W_{i,j}$  wird nach Gleichung 5.4 aus dem Maximum der Energiebarriere berechnet. Vereinfachend wird hierfür die Van-der-Waals-Anziehung vernachlässigt und das Yukawa-Potential (Gleichung 2.45) bei Kontakt der Partikeloberflächen ( $D = 0$ ) berechnet:

$$V_{\max} = V(D = 0) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \left( \frac{Z_1}{1 + \kappa R_1} \right) \left( \frac{Z_2}{1 + \kappa R_2} \right) \frac{1}{(R_1 + R_2)} \quad (5.6)$$

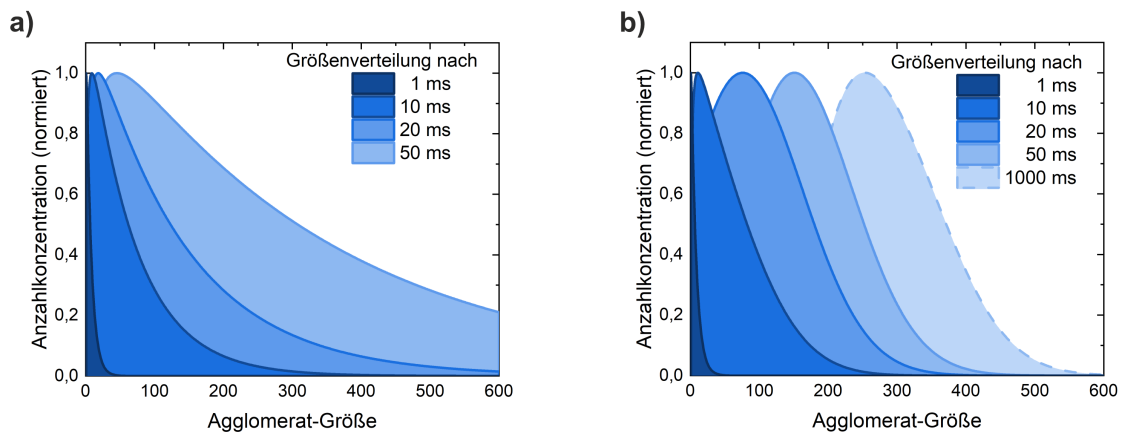
Die tatsächliche Höhe der Energiebarriere wird somit überschätzt, allerdings ist der Fehler bei geringer Ionenkonzentration nicht besonders groß, wie in Abbildung 2.16a zu erkennen ist.

Die Simulation erfolgt iterativ mit der Formel nach Smoluchowski (Gleichung 5.2) mit einem Zeitschritt von  $dt$  von  $10^{-6}$  s.<sup>3</sup>

Zunächst lohnt sich die Betrachtung der Fällung in vollständiger Abwesenheit stabilisierender Kräfte (Stabilitätsfaktor  $W_{i,j} = 1$ ). Wie in Abbildung 5.7a dargestellt, bildet sich hier durch die ungehinderte Agglomeration schnell eine sehr breite Größenverteilung heraus. Mit elektrostatischer Stabilisierung werden insbesondere größere Partikel sehr stabil gegenüber einer Agglomeration, sodass sich der Agglomerationsprozess mit der Zeit deutlich verlangsamt und sich eine schmalere Größenverteilung herausbildet. Die Unterschiede zur Fällung ohne Stabilisierung sind in Abbildung 5.7b deutlich zu erkennen. Für dieses Beispiel wurde angenommen, dass die Ladung  $q$  einer einzelnen Polymerkette bei  $0,05 e$  liegt, oder, auf andere Weise ausge-

<sup>3</sup> Die Simulation erfolgte in Matlab, der Quellcode hierzu findet sich in Anhang D.





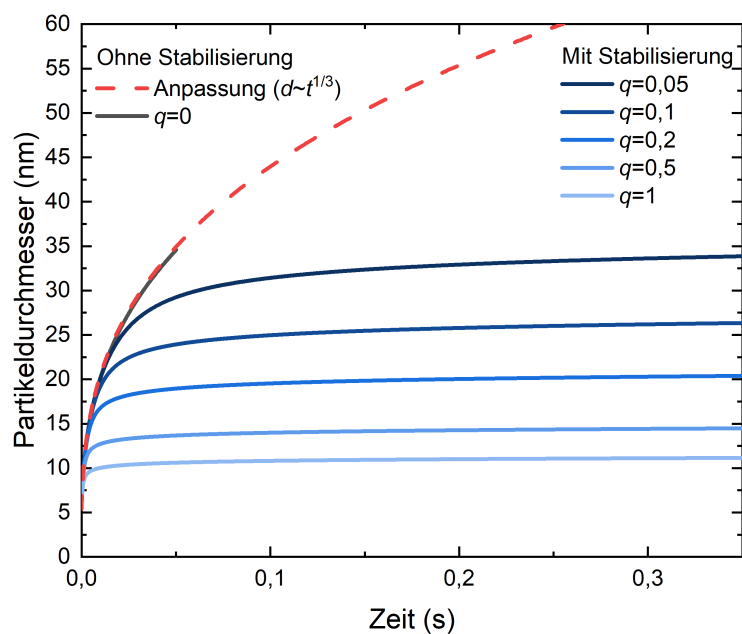
**Abbildung 5.7:** Simulation einer P3HT-Fällung in Ethanol nach dem Smoluchowski-Modell. Ausgehend von einer monodispersen Verteilung von Partikeln aus je einer einzigen Polymerkette (Agglomerat-Größe von  $i = 1$ ) ist hier die Entwicklung der Größenverteilung mit der Zeit dargestellt. a) Simulation ohne jegliche Stabilisierung der Partikel (Stabilitätsfaktor  $W_{i,j} = 1$ ). b) Simulation mit elektrostatischer Stabilisierung: Jede Polymerkette trägt hier eine Ladung von  $0,05 e$  bei.

drückt, dass die Partikelladung bei Erhöhung der Agglomeratgröße um 20 Polymerketten um je eine Elementarladung ansteigt.

Die Tatsache, dass die Agglomeration bei ausreichender elektrostatischer Stabilisierung mit zunehmender Partikelgröße sehr langsam wird bzw. praktisch zum Erliegen kommt, lässt sich mit der Auftragung der mittleren Partikelgröße gegen die Zeit darstellen. Die mittlere Partikelgröße wurde hier als arithmetisches Mittel aus der Größenverteilung bestimmt.

In Abbildung 5.8 ist sehr gut zu erkennen, dass die Agglomeration zunächst auch mit elektrostatischer Stabilisierung genauso abläuft wie bei einer unstabilierten Dispersion. In allen Fällen steigt die Partikelgröße zunächst proportional zu  $t^{1/3}$  an. Mit zunehmender Ladungsmenge  $q$  pro Polymerkette kommt die Koagulation allerdings bei zunehmend geringerer Partikelgröße zum Erliegen. Bei einem durch Agglomeration und Stabilität bestimmten Partikelwachstum ist die mittlere Partikelgröße in der finalen Dispersion also ausschließlich durch das Ausmaß an elektrostatischer Stabilisierung gegeben.

Das Smoluchowski-Modell ermöglicht die anschauliche Erklärung der Fällung als Agglomerationsprozess und kann in diesem Rahmen das Zustandekommen der Größenverteilung erklären. Das Modell reproduziert qualitativ den Zusammenhang zwischen elektrostatischer Stabilisierung und finaler Partikelgröße, der bei der Fällung von P3HT unter Zusatz des destabilisierenden Salzes NaBr gefunden wurde (siehe Abbildung 5.4).



**Abbildung 5.8:** Zeitliche Entwicklung der mittleren Partikelgröße bei Simulation einer Fällung nach dem Smoluchowski-Modell. Ohne Stabilisierung wächst die Partikelgröße proportional zu  $t^{1/3}$  an. Mit elektrostatischer Stabilisierung, die hier als mittlere Ladungsmenge  $q$  pro Polymerkette im Partikel berücksichtigt ist, verlangsamt sich die Agglomeration mit ansteigender Partikelgröße und kommt irgendwann praktisch zum Erliegen.

## 6 Kontrolle der Nanopartikel-Synthese

Im vorherigen Kapitel 5 wurde dargelegt, dass die finale Partikelgröße bei der Fällung von P3HT ganz wesentlich von der elektrostatischen Stabilisierung der Nanopartikel abhängt. Je größer die Partikelladung bzw. je höher das Oberflächenpotential, desto kleinere Partikel werden bei ansonsten gleicher Durchführung der Fällung gebildet. In Abbildung 5.4 wurde dieser Zusammenhang experimentell durch die Destabilisierung der Nanopartikel mit dem Salz Natriumbromid demonstriert. Für praktische Anwendungen ist es allerdings eher erstrebenswert, die Ladung der Partikel zu erhöhen und somit kleinere Partikel sowie stabilere Dispersionen zu erreichen.

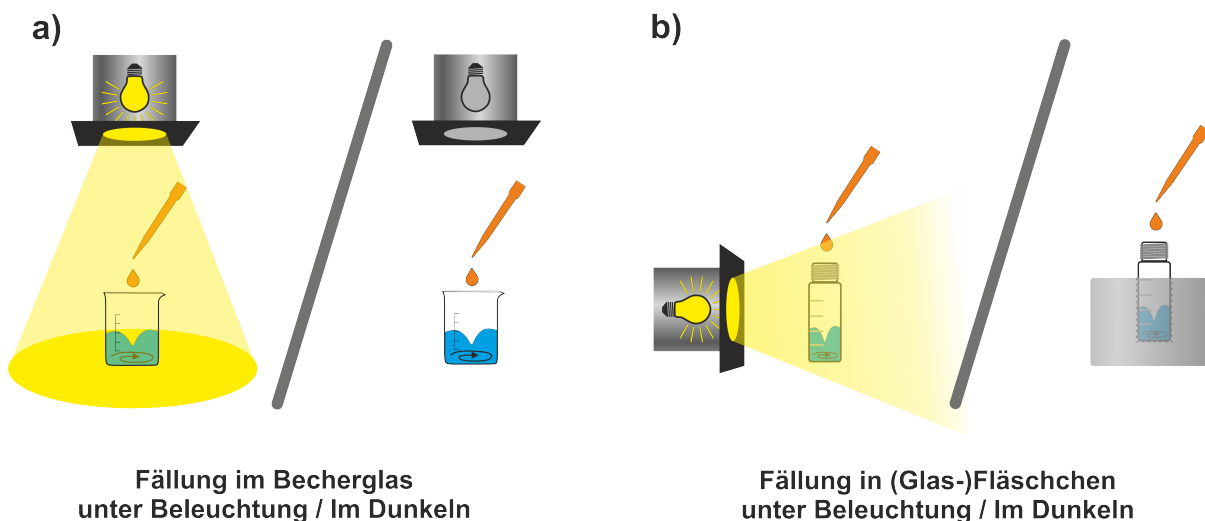
In diesem Kapitel werden verschiedene Methoden vorgestellt, die die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel erhöhen. Dabei werden jeweils die Auswirkungen auf die Partikelgröße sowie die Erhöhung der Stabilität der Dispersion gegenüber Salzzusatz betrachtet. Auch der Mechanismus der Stabilisierung wird eingehend untersucht.

Auf den Zusatz eines Akzeptor-Halbleiters, wie er für die Herstellung organischer Solarzellen benötigt wird, wurde zunächst weitgehend verzichtet, um die Anzahl der beteiligten Komponenten und damit die Komplexität des Fällungsprozesses zu reduzieren. Einer detaillierteren Untersuchung der Herstellung von Mischpartikeln aus Donator- und Akzeptor-Halbleitern widmet sich Kapitel 8. Um den Materialverbrauch zu reduzieren, wurden viele Fällungen in diesem Kapitel zunächst bei niedrigeren Konzentrationen durchgeführt, als für die Herstellung organischer Solarzellen benötigt werden. Das vorrangige Ziel ist zunächst, den Fällungsmechanismus zu untersuchen und zu verstehen. Die für Anwendungen relevante Übertragbarkeit der Ergebnisse auf beliebige Konzentrationen wird am Ende des Kapitels validiert.

### 6.1 Stabilisierungsmethoden

#### 6.1.1 Einfluss von Beleuchtung auf die Fällung

Im Laufe dieser Arbeit wurde erkannt, dass das Umgebungslicht während der Fällung einen erheblichen Einfluss auf die finale Partikelgröße hat. Zur Untersuchung dieses Effekts wurde der in Abschnitt 3.1 vorgestellte Versuchsaufbau zur Durchführung der Fällungen um eine leistungsfähige Lichtquelle erweitert. Um eine optimale Ausleuchtung der Reaktionslösung zu gewährleisten, erfolgte die Beleuchtung bei der Fällung im Becherglas von oben, bei der Fällung



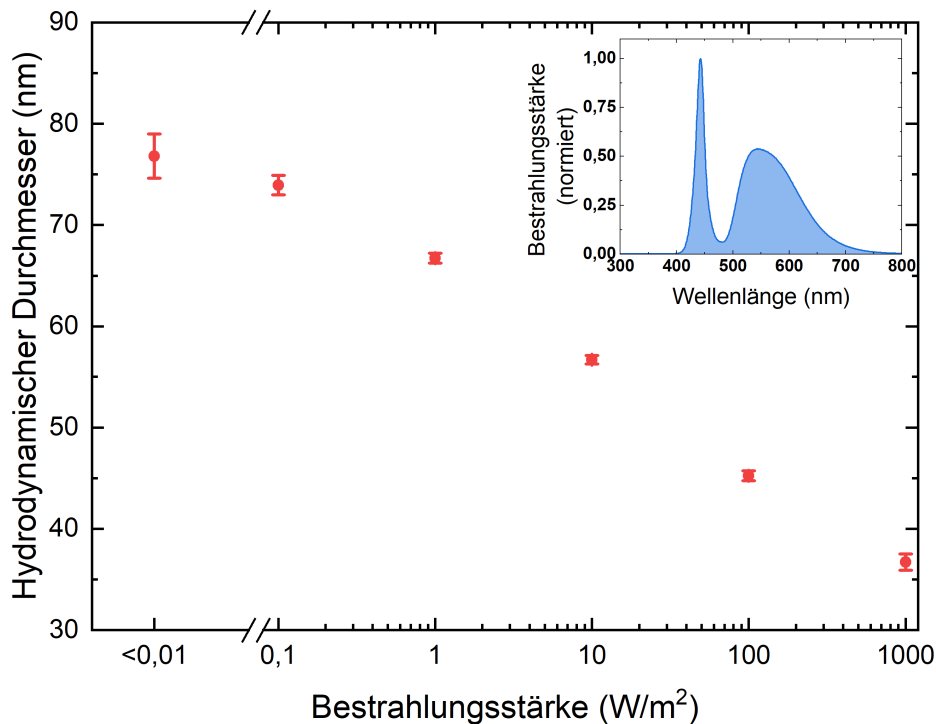
**Abbildung 6.1:** Versuchsaufbau bei der Fällung unter Beleuchtung. a) Bei Fällung im Becherglas erfolgte die Beleuchtung von oben. b) Bei der Fällung in Glas- oder Kunststofffläschchen wurde von der Seite beleuchtet.

in Glas- oder Kunststofffläschchen von der Seite. Die Fällung mit dem abgeänderten Aufbau ist in Abbildung 6.1 skizziert.

Abbildung 6.2 zeigt, wie sich die Beleuchtung während der Fällung einer P3HT-Lösung auf die Partikelgröße auswirkt (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in Ethanol). Für die Beleuchtung wurde eine weiße LED herangezogen, deren Emissionsspektrum als Einschub in Abbildung 6.2 abgebildet ist. Die Bestrahlungsstärke wurde in der Versuchsreihe zwischen Dunkelheit ( $<0,01 \text{ W/m}^2$ ) und  $1000 \text{ W/m}^2$  variiert. Zwischen diesen beiden Extremen der Bestrahlungsstärke fiel die mittlere Partikelgröße monoton von knapp 80 nm auf unter 40 nm ab. Diese Halbierung der Größe der Partikel entspricht einer Reduktion ihres mittleren Volumens (bzw. bei größenunabhängiger Dichte auch ihrer mittleren Masse) um den Faktor 8.

Bei Durchführung der Fällung unter ausreichend starker Beleuchtung besteht somit die Möglichkeit, die Partikelgröße bei gleichbleibender Ausgangskonzentration deutlich zu reduzieren bzw. gezielt einzustellen. Bislang war dies nur mit einer Reduzierung der Ausgangskonzentration möglich [19, 21, 24]. Weiterhin ist mit der Beleuchtung nun ein wichtiger Prozessparameter bekannt, der für eine gute Reproduzierbarkeit der Fällungen kontrolliert werden muss. Eine Schwankung der Bestrahlungsstärke um den Faktor 10 verändert gemäß Abbildung 6.2 die finale Partikelgröße bereits um etwa 10 nm.

Aufgrund der Verwendung von P3HT als Elektronendonator in organischen Solarzellen liegt die Vermutung nahe, dass die Beleuchtung des Polymers bei der Fällung zu einer elektrischen Aufladung der Nanopartikel führt. Bevor diese Hypothese näher untersucht wird, wird zunächst eine weitere Methode zur Stabilisierung der Nanopartikel vorgestellt, bei der sich der zugrunde liegende Mechanismus etwas einfacher erklären lässt. Hierzu wird das Konzept der Ladungs-



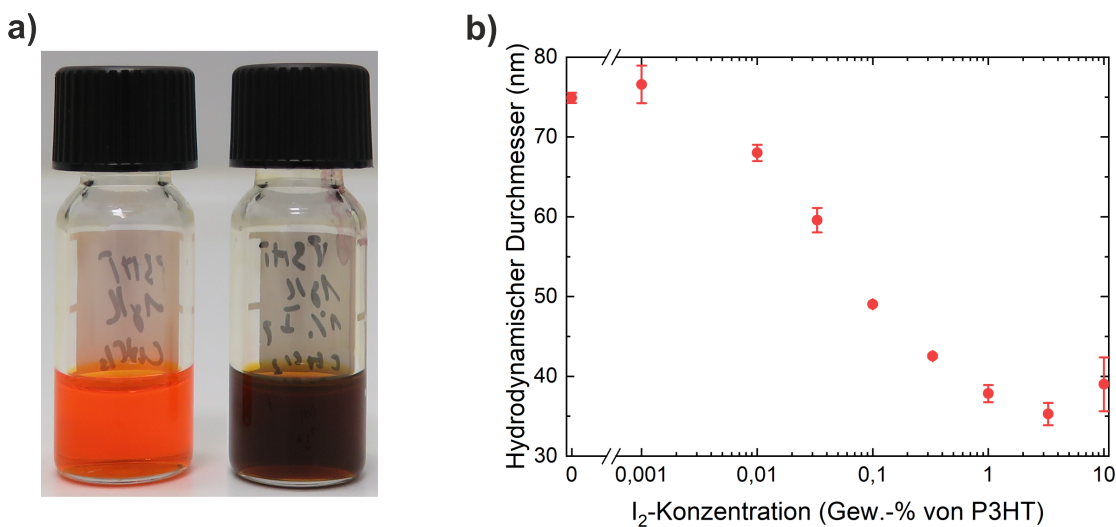
**Abbildung 6.2:** Partikelgrößen bei der Fällung einer P3HT-Lösung unter Beleuchtung mit einer weißen LED (0,5 g/l in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in Ethanol). Mit zunehmender Bestrahlungsstärke nimmt die finale Partikelgröße deutlich ab, von fast 80 nm im Dunkeln ( $<0,01 \text{ W/m}^2$ ) auf unter 40 nm bei einer Bestrahlungsstärke von  $1000 \text{ W/m}^2$ . Der Fehler ist hier als Standardabweichung von drei aufeinanderfolgenden Fällungen unter den jeweils gleichen Bedingungen angegeben. Das Spektrum der weißen LED ist als Einschub abgebildet.

erzeugung durch chemische Reaktionen mit dem halbleitenden Polymer untersucht. Manuel Koppitz stellte ein Beispiel für dieses Konzept in seiner Dissertation vor, indem er zeigte, dass die Fällung einer Lösung aus P3HT:ICBA unter Zusatz des Elektronenakzeptors  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  zu deutlich kleineren Nanopartikeln führt [25].

### 6.1.2 Stabilisierung durch chemische Reaktionen

Das Stabilisierungskonzept einer Ladungserzeugung durch chemische Reaktionen wird in diesem Abschnitt um einige Reagenzien erweitert und der zugrunde liegende Mechanismus eingehender untersucht.

Als alternatives Oxidationsmittel wurde hier elementares Iod ( $\text{I}_2$ ) verwendet, wie es bereits in der frühen Forschung zur Dotierung von halbleitenden Polymeren zum Einsatz kam [35]. Bei der Nanopartikel-Synthese wurde das Iod der Polymerlösung vor der Fällung in Form einer Chloroform-Lösung zugesetzt. Zur Untersuchung der Wirkung des Iods auf die Partikelgröße



**Abbildung 6.3:** a) Farbumschlag einer 0,5 g/l P3HT-Lösung in Chloroform nach Zusatz von 2 Gew.-% Iod (relativ zu P3HT). b) Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von Iod (0,5 g/l P3HT mit 0 bis 10 Gew.-% Iod (bezogen auf P3HT) in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH, im Dunkeln). Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus jeweils drei unabhängigen Fällungen ermittelt.

wurde P3HT mit verschiedenen Anteilen Iod gefällt (0,5 g/l P3HT mit 0 bis 10 Gew.-% I<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH, im Dunkeln). Die Zugabe von Iod führte bereits in der P3HT-Lösung zu einem langsamen Farbumschlag von orange nach braun (Abbildung 6.3a), was in Einklang mit der zunehmenden Lichtabsorption von oxidiertem P3HT im Wellenlängenbereich oberhalb von 650 nm steht (siehe auch Abbildung 6.6) [37]. In Abbildung 6.3b sind die resultierenden Partikelgrößen gegen den Iod-Anteil in der Ausgangslösung aufgetragen.

Eine Fällung mit zunehmender Iod-Konzentration führt zu immer kleineren Partikeln. Während die Partikelgröße ohne Iodzusatz bei  $75 \pm 1$  nm lag, erreichte sie bei 3,2 Gew.-% Iod ein Minimum von  $35 \pm 2$  nm. Bei 10 Gew.-% Iod stieg die Partikelgröße wieder leicht an. Eine naheliegende Erklärung dieses Effekts ist die zunehmende elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel durch einen Elektronentransfer von P3HT auf Iod. Die dabei ablaufende Redoxreaktion lässt sich wie folgt darstellen:

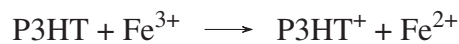


Die Gleichgewichtslage wurde hierbei nicht näher untersucht. Es ist jedoch ausreichend, wenn nur ein kleiner Teil des Polymers durch Iod oxidiert wird. Neben der Bildung von Iodid (I<sup>-</sup>) ist auch die Bildung von Polyiodiden wie I<sub>3</sub><sup>-</sup> als Reaktionsprodukt denkbar.

Nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus sind auch weitere Oxidationsmittel in der Lage, P3HT-Nanopartikel zu stabilisieren. Ein weiteres Beispiel ist Eisen(III)-chlorid (FeCl<sub>3</sub>), das eine Redoxreaktion mit P3HT folgendermaßen eingeht:

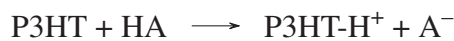
**Tabelle 6.1:** Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  (0,25 g/L P3HT + 1 Gew.-%  $\text{FeCl}_3$  (bezogen auf P3HT) in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH, Beleuchtung mit Weißlicht, ca.  $10 \text{ W/m}^2$ ).

Bedingungen	Hydrodyn. Durchmesser (nm)
Ohne Additiv	$120 \pm 3$
1 Gew.-% $\text{FeCl}_3$	$26 \pm 1$



Der Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  zu einer P3HT-Lösung verursacht, ebenso wie der Zusatz von Iod, eine Braunfärbung der Lösung. Wie in Tabelle 6.1 zusammengefasst, liefert die Fällung dieser Lösung ebenfalls sehr kleine Nanopartikel (0,25 g/L P3HT + 1 Gew.-%  $\text{FeCl}_3$  (bezogen auf P3HT) in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH, Beleuchtung mit Weißlicht, etwa  $10 \text{ W/m}^2$ ).

Wie bereits in Abschnitt 5.1.3 im Zusammenhang mit der Ladungserzeugung in Ethanol diskutiert, ist auch eine Aufladung der Nanopartikel durch Protonierung plausibel. Dass eine Dotierung von halbleitenden Polymeren grundsätzlich auch durch Reaktion mit (Brønsted-) Säuren möglich ist, wurde bereits 1989 von Han beschrieben [107]. Mit einer Säure HA läuft die Protonierung von P3HT wie folgt ab:



Aufgrund der positiven Ladung des protonierten Polymers ist zu erwarten, dass auch Säuren zur Stabilisierung von Dispersionen organischer Halbleiter verwendet werden können. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde Trifluoressigsäure (*trifluoroacetic acid*, TFA) vor der Fällung zur P3HT-Lösung hinzugegeben. Anders als Iod oder  $\text{FeCl}_3$  verfärbte sich die Lösung bei Zusatz weniger Gew.-% TFA, bezogen auf P3HT, noch nicht. Die Braunfärbung der Lösung trat erst nach Zusatz deutlich größerer Mengen TFA auf. Wie in Tabelle 6.2 gezeigt, führte die Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von TFA nicht zu kleineren Nanopartikeln, sondern erhöhte ihre Größe sogar. Wurde so viel TFA zugesetzt, dass sich eine deutliche Braunfärbung der Lösung zeigte, so flockte die Dispersion kurz nach der Fällung sogar vollständig aus.

Die Verfärbung der Lösung ist in Analogie zur Dotierung mit Iod oder  $\text{FeCl}_3$  ein Hinweis darauf, dass tatsächlich eine Reaktion des P3HT mit der Säure stattfindet. Im Gegensatz zu den Oxidationsmitteln überwiegt beim Zusatz der Säure TFA aber offenbar ein destabilisierender Effekt. Eine naheliegende Erklärung ist, dass TFA im Dispersionsmedium unter Protonierung von Ethanol dissoziiert und somit die Ionenkonzentration anhebt. In diesem Fall konkurrieren

**Tabelle 6.2:** Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von Trifluoressigsäure (1 g/L P3HT + TFA (0 bis 5 Gew.-% von P3HT) in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH, bei Raumlicht).

Bedingungen	Hydrodyn. Durchmesser (nm)
Ohne TFA	74 ± 1
0,5 Gew.-% TFA	88 ± 1
1 Gew.-% TFA	87 ± 1
2 Gew.-% TFA	88 ± 1
5 Gew.-% TFA	101 ± 1

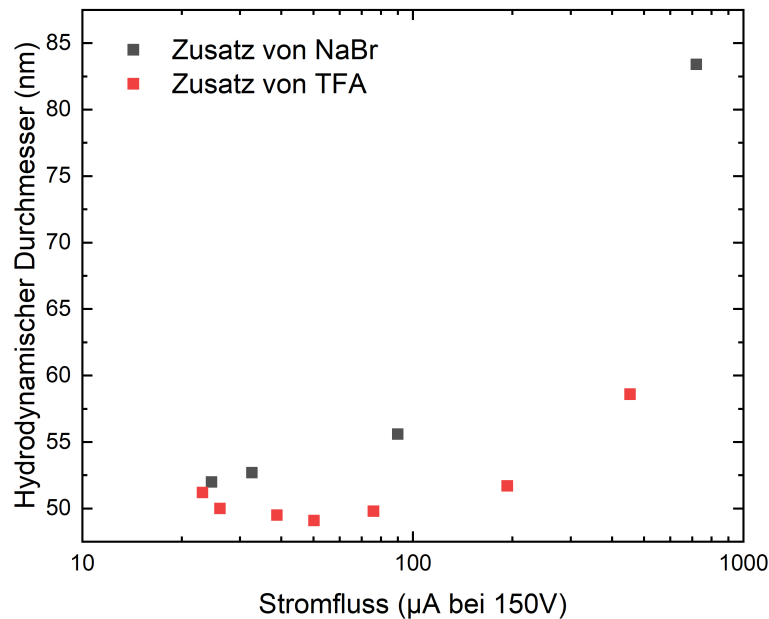
die Stabilisierung durch Protonierung des P3HT und die Destabilisierung durch die erhöhte Ionenkonzentration miteinander.

Um die Hypothese der Destabilisierung durch Ionen zu untersuchen, wurde eine Reihe von Fällungen einer P3HT-Lösung unter Zusatz von ansteigenden Anteilen TFA durchgeführt und mit Fällungen von P3HT unter Zusatz des destabilisierend wirkenden Salzes Natriumbromid (NaBr) verglichen. Da NaBr in Chloroform unlöslich ist, wurden sowohl NaBr als auch TFA dem Nichtlösungsmittel Ethanol zugesetzt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ionenkonzentration wurde vor jeder Fällung die Leitfähigkeit des Dispersionsmediums gemessen. In Abbildung 6.4 sind die jeweils resultierenden Partikelgrößen gegen die Leitfähigkeit des Dispersionsmediums aufgetragen. Tatsächlich zeigt sich, dass bei hohen TFA-Konzentrationen die Leitfähigkeit signifikant erhöht ist, sodass eine Destabilisierung durch Ionen plausibel ist. Dennoch zeigt sich mit TFA im Vergleich zu NaBr ein unterschiedlicher Verlauf der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Dispersion. Während NaBr bei jeder Konzentration destabilisierend wirkt, führen geringe Menge TFA zu einer geringfügigen Reduktion der Partikelgröße. Zudem ist bei TFA-Zusatz ein geringerer Anstieg der Partikelgröße mit der Leitfähigkeit der Dispersion zu verzeichnen. Dies stützt die Hypothese, dass TFA einen stabilisierenden Effekt auf die P3HT-Nanopartikel hat, der jedoch insbesondere bei hoher Säurekonzentration durch den destabilisierenden Effekt der durch Dissoziation gebildeten Ionen überdeckt wird.

### Erhöhte Langzeitstabilität

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Zusatz von Iod oder TFA die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel während des Fällungsvorgangs erhöht. Es stellt sich allerdings die Frage, ob sich die Stabilität einer Dispersion auch nach der Fällung durch Zusatz dieser Additive erhöhen lässt. Als Nachweis bietet sich wie in Abschnitt 5.1.2 die Flockung ei-

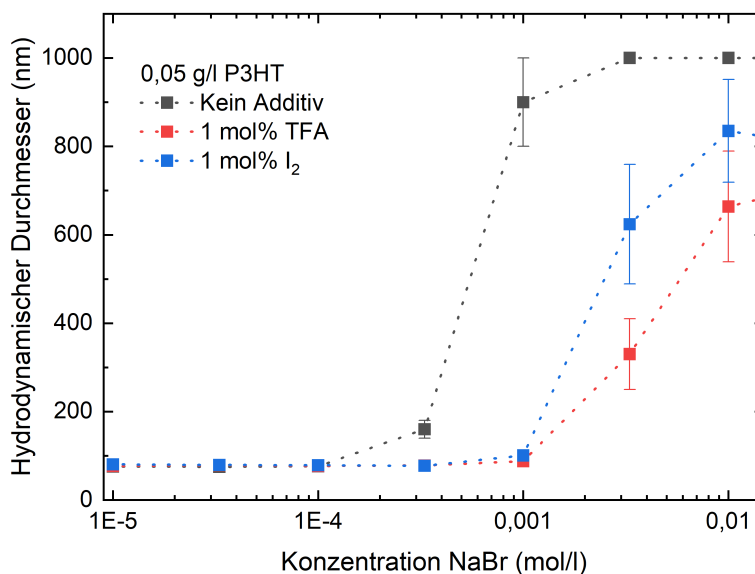




**Abbildung 6.4:** Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von Trifluoressigsäure oder Natriumbromid (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH mit Zusatz von NaBr bzw. TFA, Beleuchtung von  $100 \text{ W/m}^2$  Weißlicht). Die finale Partikelgröße ist hier aufgetragen gegen den Stromfluss bei Anlegen einer Spannung von 150 V an die Dispersion, gemessen in der „Dip Cell“ des Zetasizers. Der Messpunkt mit geringster Leitfähigkeit entspricht dem reinen Nichtlösungsmittel, der nächste Messpunkt einer Konzentration von  $10^{-6} \text{ mol/l}$ , der jeweils letzte Messpunkt einer Konzentration von  $10^{-4} \text{ mol/l}$  von TFA bzw. NaBr.

ner Dispersion mit Salz an. Je höher die Oberflächenladung, desto weniger empfindlich reagiert eine Dispersion auf Salzzusatz.

Hierzu wurde eine verdünnte P3HT-Dispersion (0,05 g/l in EtOH) mit dem gleichen Anteil einer entsprechenden Salzlösung gemischt und anschließend die Partikelgröße mittels DLS bestimmt. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Dabei ist klar ersichtlich, dass der Zusatz von Iod die Flockungskonzentration deutlich zu höheren Salzkonzentrationen hin verschiebt. Die Dispersion wird durch Iod also stabiler gegenüber Salzzusatz, was in Einklang mit einer erhöhten Partikelladung steht. Auch mit TFA lässt sich eine ähnlich gute Stabilisierung erreichen, allerdings erfordert dies ein vorsichtiges Vorgehen. Die rasche Zugabe von reiner TFA führt zur Flockung der Dispersion. Dies lässt sich umgehen, indem die P3HT-Dispersion zunächst auf 0,1 g/l verdünnt und dann mit der gleichen Menge einer entsprechend stark verdünnten TFA-Lösung versetzt wird. Auf diese Weise erhöht der Zusatz von TFA die Stabilität der P3HT-Dispersion ähnlich stark wie der Zusatz von Iod – beide stabilisierten Dispersionen



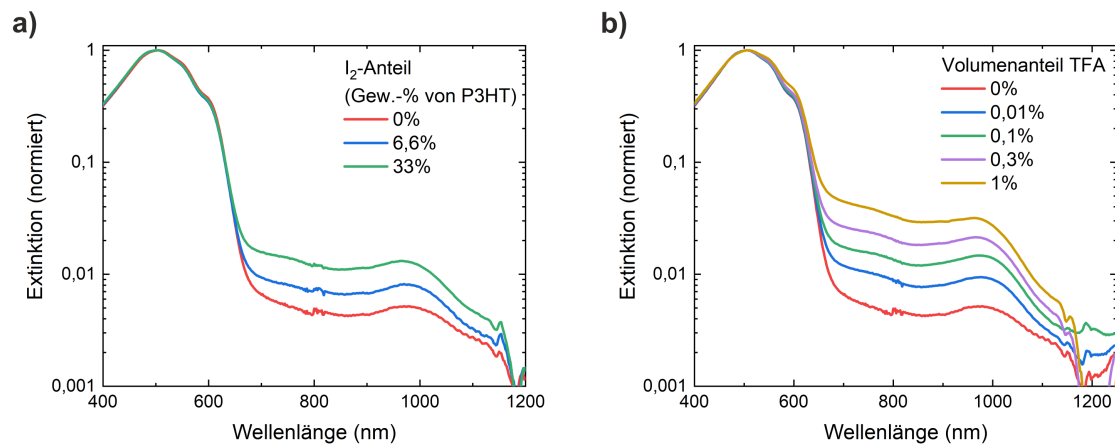
**Abbildung 6.5:** Bestimmung der Stabilität einer P3HT-Dispersion in Ethanol nach Zusatz von Iod oder TFA gegenüber Zugabe des Salzes NaBr. Für die Messung wurde eine 0,05 g/l P3HT-Dispersion (ohne oder mit je 1 mol-% Iod- oder TFA-Zusatz, bezogen auf das Monomer von P3HT) im Verhältnis 1:1 mit einer NaBr-Lösung gemischt, so dass die entsprechende Salzkonzentration erreicht wurde. Anschließend wurde die Partikelgröße mittels DLS bestimmt.

können gegenüber der unstabilierten Dispersion mit einer um mindestens Faktor 3 höheren Konzentration NaBr versetzt werden, bevor eine Agglomeration einsetzt.

Eine Oxidation oder eine Protonierung des Polymers führt nach den Beobachtungen in diesem Abschnitt stets zu einer Aufladung der Nanopartikel. Diese Aufladung bewirkt allerdings nur dann eine Stabilisierung der Dispersion, wenn gleichzeitig die Ionenkonzentration ausreichend gering bleibt. Im Falle der Säure TFA ist die Stabilisierung eher schwach ausgeprägt, während die Ionenkonzentration aufgrund der ausgeprägten Dissoziation in Ethanol sehr stark ansteigt. In der Summe wird bei Zusatz von TFA daher in den meisten Fällen eine destabilisierende Wirkung beobachtet.

### Polaronbanden in Nanopartikel-Dispersionen

Oxidiertes P3HT besitzt ein verändertes Absorptionsspektrum und kann somit spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Entfernung eines Elektrons von der Polymerkette führt, chemisch ausgedrückt, zur Bildung eines (Radikal-)Kations des Polymers. In der Sprache der Festkörperphysik wird eine lokalisierte Ladung, die mit einer Polarisation des umgebenden Feststoffs einhergeht, als Polaron bezeichnet [36]. Dadurch werden neue elektronische Übergänge ermög-



**Abbildung 6.6:** a) Spektrale Änderung der Absorption einer P3HT-Dispersion (35 µg/ml in EtOH) nach Zusatz von Iod. b) Spektrale Änderung der Absorption einer P3HT-Dispersion (35 µg/ml in EtOH) nach Zusatz von Trifluoressigsäure (TFA).

licht, welche bei geringerer Energie bzw. größerer Wellenlänge liegen als die Übergänge des neutralen Polymers [108]. Diese Übergänge sind im Absorptionsspektrum des Polymers sichtbar und werden als Polaronbanden bezeichnet.

Bei oxidiertem P3HT (z.B. nach Oxidation mit Iod) liegt einer dieser elektronischen Übergänge im Nahinfrarot-Bereich (NIR) des elektromagnetischen Spektrums bei Wellenlängen zwischen etwa 650 und 1000 nm [108]. Abbildung 6.6a zeigt, dass dieser aus der spektroskopischen Untersuchung von Dünnschichten bekannte Übergang auch nach Versetzen einer P3HT-Dispersion mit elementarem Iod auftritt. Ebenso treten die Polaronbanden nach Versetzen der Dispersion mit Trifluoressigsäure (TFA) auf (Abbildung 6.6b). Das Auftreten der gleichen spektralen Signatur nach Oxidation und nach Protonierung des Polymers lässt sich dadurch erklären, dass P3HT in beiden Fällen eine positive Ladung trägt. Diese positive Ladung ist durch Elektronentransfer innerhalb der Polymerkette oder zwischen benachbarten Ketten delocalisiert [107, 109].

Um die Effizienz der Ladungserzeugung durch die beiden Additive miteinander zu vergleichen, müssen die zugesetzten Mengen in dieselbe Einheit umgerechnet werden: Bei der verwendeten P3HT-Konzentration von etwa 35 µg/ml entsprechen die 33 Gew.-% I<sub>2</sub> etwa einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, während die 0,01 Vol.-% TFA bereits einer Konzentration von etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l entsprechen. Die Absorption am Maximum der Polaronbande bei etwa 970 nm ist nach Zusatz von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l Iod jedoch bereits stärker als nach Zusatz von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l TFA. Iod erzeugt also mit der gleichen Stoffmenge mehr als zehnmal so viel oxidiertes P3HT wie TFA. Die geringe Effizienz der Ladungserzeugung durch TFA unterstützt erneut die Hypothe-

se, dass der Anstieg der Ionenkonzentration durch Protonierung von Ethanol die Stabilisierung durch Protonierung der P3HT-Partikel überwiegt.

Auch wenn der spektroskopische Nachweis der Oxidation bzw. Protonierung von P3HT hiermit gelungen ist, lässt dies keinen direkten Rückschluss auf die Stabilisierung der Dispersion zu. Für eine Stabilisierung müssen die Gegenionen vom Partikel getrennt sein, was jedoch mittels Absorptionsspektroskopie nicht nachweisbar ist. Der Vergleich der Stabilisierung durch Iod und durch TFA ist also nur unter der Annahme zulässig, dass die Gegenionen jeweils zu einem gleichen Anteil im Dispersionsmedium gelöst sind.

In den Spektren der P3HT-Dispersion fällt auf, dass bereits ohne den Zusatz von Iod oder TFA eine deutliche Polaronbande erkennbar ist, lediglich mit etwas geringerer Absorption. Es ist somit naheliegend, diese Absorptionsbande als „intrinsische“ Ladung der P3HT-Nanopartikel zu interpretieren, also als diejenige Ladungsmenge, die durch Elektronen- bzw. Protonentransfer mit dem Dispersionsmedium (oder wahlweise den darin enthaltenen Verunreinigungen) entsteht. Dies deutet zudem erneut darauf hin, dass die P3HT-Nanopartikel ihre elektrische Ladung tatsächlich durch eine chemische Reaktion und nicht durch die physikalische Adsorption bestimmter Ionen erhalten. Leider ist eine exakte Bestimmung der intrinsischen Ladung aus diesem Spektrum nicht möglich, da keine Referenz der Dispersion ohne derartige Polaronbande zugänglich ist.

In diesem Abschnitt wurde die elektrische Aufladung von Halbleiter-Nanopartikeln durch chemische Reaktionen untersucht. Als geeignet erwiesen sich hier chemische Oxidationsmittel sowie ausreichend starke Säuren. Während bei den Oxidationsmitteln stets eine Stabilisierung der Dispersionen festgestellt wurde, stand diese bei Säurezusatz in Konkurrenz mit der Destabilisierung durch Ionen, welche bei der Dissoziation der Säure in Ethanol gebildet wurden. Die elektrostatische Stabilisierung der Dispersionen konnte durch eine Erhöhung der Flockungskonzentration bei Zusatz von NaBr nachgewiesen werden. Auch ein spektroskopischer Nachweis der Oxidation des Polymers wurde durchgeführt.

### **6.1.3 Mechanismus der Ladungserzeugung unter Beleuchtung**

Bei der Untersuchung der Stabilisierung durch Oxidation oder Protonierung des Polymers ist der permanente Charakter dieser chemischen Reaktionen von Vorteil. Im Gegensatz dazu wird die Beleuchtung nach der Fällung wieder abgeschaltet. Dieser „flüchtige“ Charakter der Beleuchtung erschwert deren Untersuchung. Dennoch wird im Folgenden, unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse zur Stabilisierung mittels chemischer Reaktionen, der Mechanismus ergründet, über den die Beleuchtung zur Bildung kleinerer Nanopartikel führt.

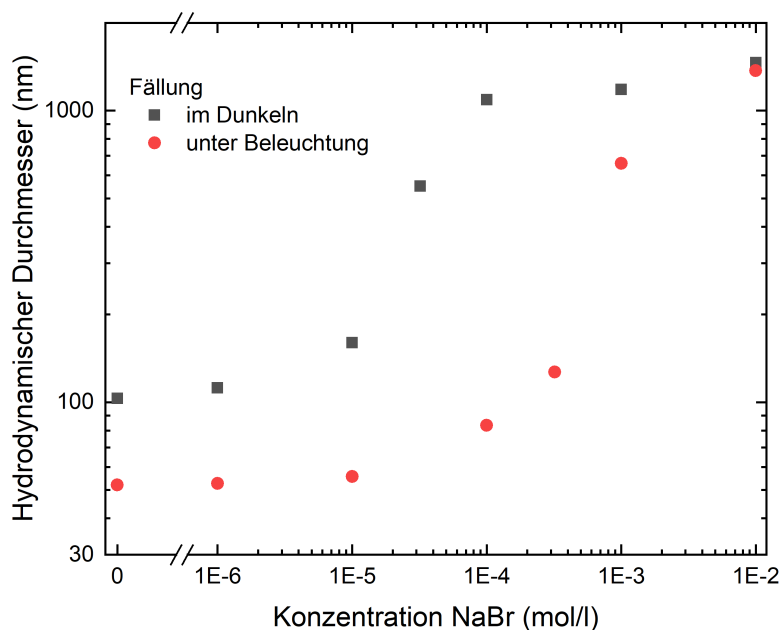
Bereits zu Eingang dieses Kapitels wurde die Hypothese aufgestellt, dass auch die Beleuchtung zu einer verstärkten elektrostatischen Stabilisierung der Nanopartikel führt. Die elektrostatische Stabilisierung durch chemische Reaktionen äußerte sich in einer erhöhten Stabilität gegenüber Salzzusatz (Abbildung 6.5). Im Gegensatz dazu wurde kein Unterschied in der Stabilität festgestellt, wenn eine Dispersion im Dunkeln oder unter Beleuchtung mit NaBr versetzt wurde.

In Abschnitt 5.1.3 wurde allerdings die Fällung unter Zusatz von NaBr zum Nichtlösungsmittel als Methode herangezogen, um eine unterschiedlich starke elektrostatische Stabilisierung während der Fällung einzustellen. Je höher der NaBr-Gehalt, desto geringer wurde die Stabilisierung der Nanopartikel und desto höher lag die mittlere Partikelgröße nach der Fällung. Diese Prozedur wurde nun auch auf Fällungen unter Beleuchtung angewendet: Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf der Partikelgrößen mit ansteigender Ionenkonzentration bei Fällung unter Beleuchtung im direkten Vergleich zur bereits diskutierten Fällung im Dunkeln. Beide Kurven ähneln sich darin, dass die finalen Partikelgrößen bei sehr niedrigem Salzzusatz unverändert sind, bei mittlerem Salzgehalt ansteigen und für hohe Ionenkonzentrationen schließlich zur Flockung der Dispersion führen. Unter Beleuchtung liegt die finale Partikelgröße bei jeder Salzkonzentration niedriger als bei Dunkelfällung. Darüber hinaus steigt die Partikelgröße bei der Fällung im Hellen im Vergleich zur Dunkelfällung erst bei einer etwa zehnmal höheren Salzkonzentration merklich an. Auch die Salzkonzentration, bei der Partikelgrößen über 1000 nm gemessen werden, liegt um etwa eine Größenordnung höher als bei Fällung in Dunkelheit.

Beide Kurven folgen einem ähnlichen Trend, jedoch ist der destabilisierende Einfluss von gelösten Ionen auf die Partikelgröße unter Beleuchtung weniger stark ausgeprägt. Die Beleuchtung wirkt dem abschirmenden Effekt der gelösten Ionen auf die Partikelladung offenbar entgegen. Eine plausible Erklärung dafür ist die Erhöhung der Partikelladung durch die Beleuchtung. Eine höhere Ladung pro Partikel lässt die Energiebarriere gegenüber einer Agglomeration ansteigen und bringt das Partikelwachstum somit bereits bei niedrigeren Partikelgrößen zum Erliegen.

### **Abhängigkeit der Partikelgröße von der Wellenlänge**

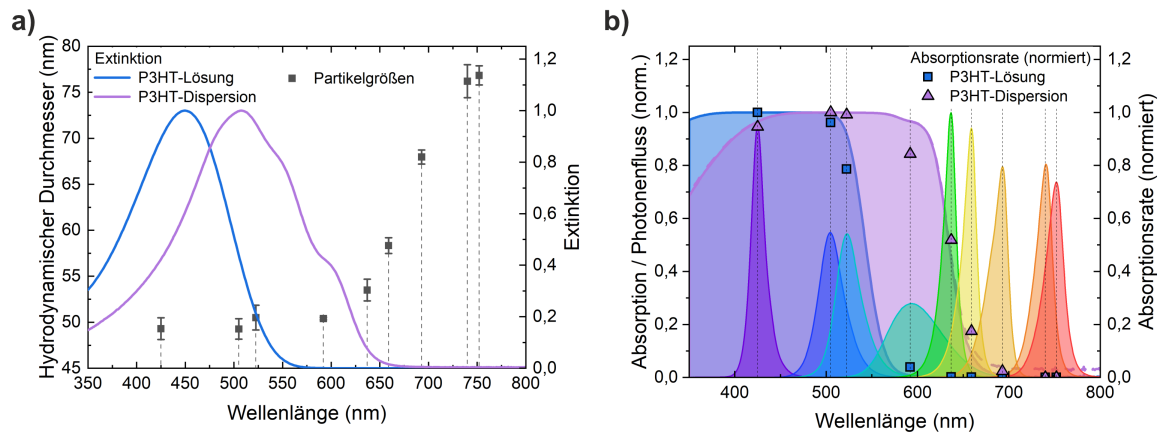
Nachdem die experimentellen Beobachtungen die Theorie einer Ladungserzeugung durch die Beleuchtung stützen, rückt die Frage nach dem Mechanismus der elektrischen Aufladung der Partikel in den Fokus. Hierzu wurde zunächst die Abhängigkeit des Effekts von der Wellenlänge der Lichtquelle betrachtet. Der Wellenlängenbereich wurde dabei durch die Verwendung verschiedenfarbiger LEDs (des Solarsimulators VeraSol-2 von Oriel) mit jeweils schmalbandiger Emission ausgewählt. Um die Vergleichbarkeit untereinander zu gewährleisten, wurden alle Leuchtdioden auf einen Photonenstrom von  $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  eingestellt. In Abbildung 6.8a werden die so erhaltenen Partikelgrößen gegen die Wellenlänge der maximalen Emission jeder LED



**Abbildung 6.7:** Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz des destabilisierenden Salzes NaBr im Dunkeln sowie unter Beleuchtung (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml: 4 ml in Ethanol mit NaBr, dunkel oder beleuchtet (weiße LED,  $100 \text{ W/m}^2$ )).

aufgetragen und mit den Extinktionsspektren einer P3HT-Lösung sowie einer P3HT-Dispersion verglichen. Hierbei ist eine Korrelation zwischen der Reduktion der Partikelgröße und der Absorption des Lichts durch die P3HT-Dispersion zu erkennen.

Um diese Beobachtung genauer zu quantifizieren, wurde die Absorptionsrate (Photonen pro Sekunde) des Polymers unter den Fällungsbedingungen ermittelt. Die entsprechende Vorgehensweise ist in Abbildung 6.8b illustriert. Um die relevante Absorption zu erfassen, wurde die Absorption der Polymer-Lösung bzw. Dispersion im Fällungsgefäß ermittelt. Diese gibt den Anteil des Lichts, der bei Durchgang durch die Flüssigkeit absorbiert wird, mit einem Wert zwischen 0 (keine Absorption) und 1 (vollständige Absorption) an. Diese Spektren wurden jeweils für 5 ml einer 0,1 g/l P3HT-Lösung bzw. Dispersion im Becherglas mit der Weglänge für senkrechten Lichtdurchgang aus den Emissionsspektren berechnet. Das Volumen und die Konzentration entsprechen dabei genau den Werten, die nach Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel im Becherglas vorhanden sind. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.8b auch die Emissionsspektren aller verwendeten LEDs in Form ihres spektralen Photonennflusses (Anzahl Photonen pro Zeit und Wellenlängeneinheit) abgebildet. Die Absorptionsrate durch das Polymer wird für jede LED als Überlapp zwischen dem Photonennfluss der LED und dem Ab-

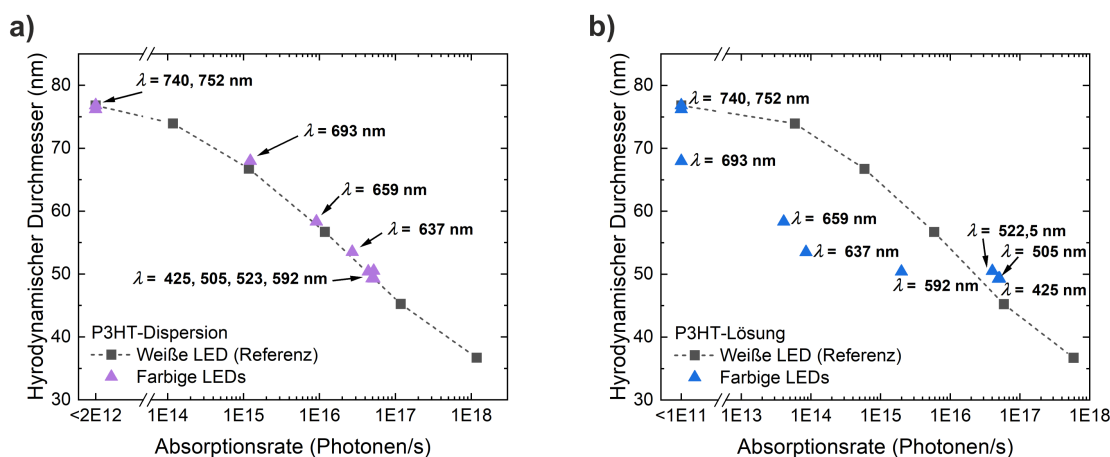


**Abbildung 6.8:** a) Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml:4 ml in Ethanol) unter Beleuchtung mit LEDs verschiedener Wellenlänge (dargestellt durch das Maximum in ihrer Emission, Einstellung des Photonenflusses aller LEDs auf  $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei aufeinanderfolgenden Fällungen unter den jeweils gleichen Bedingungen an. Zum Vergleich ist die Extinktion von P3HT eingezeichnet - einmal von der P3HT-Lösung, im anderen Fall von der Dispersion. b) Durchgezogene Kurven: Absorptionsspektren der Lösung bzw. Dispersion von P3HT im Becherglas sowie Emissionsspektren der LEDs. Symbole: Normierte Absorptionsraten der Lösung bzw. Dispersion im Becherglas bei Beleuchtung mit den jeweiligen LEDs (Position gegeben durch Emissionsmaximum der LED).

sorptionsspektrum des Polymers berechnet. Die resultierenden Absorptionsraten sowohl für die P3HT-Lösung als auch für die P3HT-Dispersion sind als Datenpunkte in Abbildung 6.8b eingezeichnet. Bei Berechnung des Überlapps wurde der in Abbildung 6.8b gestrichelt dargestellte „Offset“ im Absorptionsspektrum der P3HT-Dispersion oberhalb von 650 nm vernachlässigt, da dieser durch Lichtstreuung und durch die Polaronbande (siehe Abschnitt 6.1.2) zustande kommt und nicht durch die relevante Absorption von elektrisch neutralem P3HT.

Die Absorptionsraten weisen noch deutlicher darauf hin, dass die Reduktion der Partikelgröße mit der Absorption durch die P3HT-Dispersion korreliert. Hohe Absorptionsraten (normiert nahe 1) korrelieren mit Partikelgrößen um 50 nm, während bei Absorptionsraten von 0 dieselbe Partikelgröße wie bei der Fällung im Dunkeln resultiert ( $77 \pm 1$  nm).

Der Zusammenhang zwischen Absorptionsrate und Partikelgröße lässt sich durch Heranziehen zweier unterschiedlicher Lichtquellen überprüfen: Hierzu wird für jede einzelne in Abbildung 6.2 gezeigte Fällung unter Weißlicht und für jede in Abbildung 6.8 gezeigte Fällung mit verschiedenfarbigen LEDs jeweils die Absorptionsrate berechnet und gegen die Partikelgröße aufgetragen. Stellt die Absorptionsrate den entscheidenden Parameter dar, so sollten die beiden unterschiedlichen Lichtquellen exakt den selben Zusammenhang zwischen Absorptionsrate und Partikelgröße liefern.



**Abbildung 6.9:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Rate der absorbierten Photonen. a) Berechnung der Absorptionsrate aus dem Überlapp der LEDs und dem Absorptionsspektrum der P3HT-Dispersion. b) Berechnung der Absorptionsrate aus dem Überlapp der LEDs und dem Absorptionsspektrum der P3HT-Lösung.

Abbildung 6.9a zeigt, dass dies für die Absorptionsrate der P3HT-Dispersion tatsächlich der Fall ist:<sup>1</sup> Unabhängig davon, ob Weißlicht oder eine schmalbandige, farbige LED als Lichtquelle verwendet wurde, resultiert aus der gleichen Absorptionsrate die gleiche Partikelgröße. Abbildung 6.9b zeigt im Gegensatz dazu, dass bei Berechnung der Absorptionsrate aus dem Spektrum der P3HT-Lösung keinerlei Übereinstimmung zwischen den Fällungen mit Weißlicht und den Fällungen mit den farbigen LEDs besteht.

Der deutliche Zusammenhang zwischen der Absorptionsrate der P3HT-Nanopartikel und der resultierenden Partikelgröße spricht dafür, dass die elektronische Anregung der Partikel zu einer elektrostatischen Stabilisierung führt. Dies wiederum legt eine photochemische Reaktion nahe. Hierbei ist die Absorptionsrate als relevanter Parameter mit Kashas Regel kompatibel (vergleiche Abschnitt 2.1.3) [26]. Diese besagt, dass Moleküle nach elektronischer Anregung konkurrenzlos schnell in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands relaxieren. Folgereaktionen finden erst nach dieser Relaxation in relevantem Umfang statt. Folglich besteht für jedes absorbierte Photon, unabhängig von dessen genauer Wellenlänge, die gleiche Wahrscheinlichkeit, eine photochemische Folgereaktion auszulösen und mit dieser zur Stabilisierung der Partikel beizutragen.

Die Tatsache, dass die Partikelgröße mit der Absorptionsrate durch die P3HT-Nanopartikel während der Fällung korreliert, erlaubt eine weitere Abgrenzung des zugrunde liegenden Mechanismus. Literatur rund um die Strukturänderung von P3HT in Lösung durch Beleuchtung beschreibt die Auflösung der Wellenlänge als ein wichtiges Kriterium. So berichten sowohl

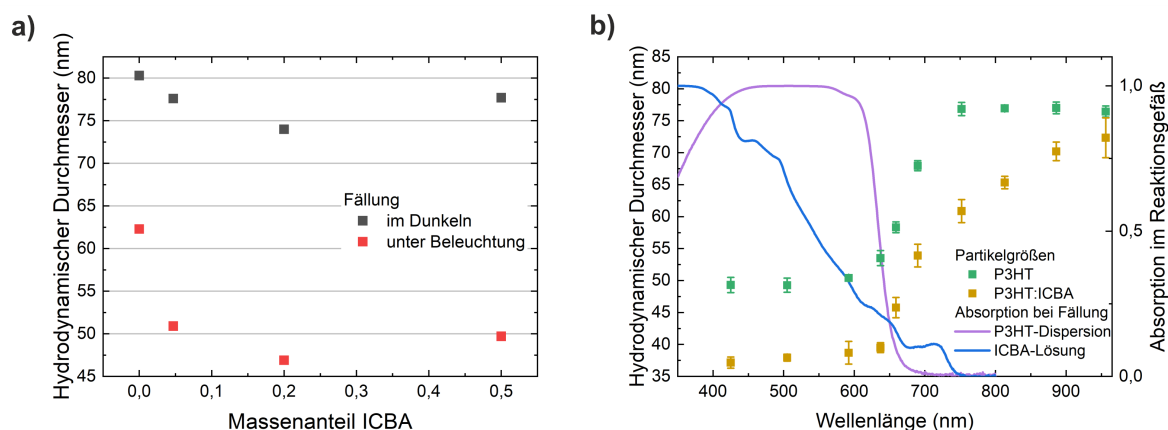
<sup>1</sup> Der in Abbildung 6.8b gestrichelt eingezeichnete Offset des Absorptionsspektrums der Dispersion oberhalb von 650 nm wurde für diese Berechnung bereits abgezogen.



Chang et al. als auch Neto et al. von der spontanen Anordnung („self-assembly“) von gelöstem P3HT zu kristallinen Aggregaten, wenn die Lösung mit intensivem, gepulstem Licht oder mit UV-Licht bestrahlt wurde [110, 111]. Die P3HT-Ketten richteten sich durch die Beleuchtung offenbar planarer aus und ihre Löslichkeit wurde merklich herabgesetzt. In deutlichem Gegensatz dazu hatte bei der hier vorgestellten Fällung bereits sehr schwaches Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich einen merklichen Effekt. Eine weitere interessante Beobachtung machten Morgan und Dadmun [112, 113]. Sie untersuchten die Konformation von P3HT-Ketten in Lösung mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (*small-angle neutron scattering*, SANS). Dabei stellten sie fest, dass die Polymerketten bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht eine kompaktere Konformation in Lösung annahmen, was einer Herabsetzung der Lösungsmittelgüte gleichkommt (siehe Abschnitt 2.2.6). Ein solcher Mechanismus ist vor allem für eine Erklärung im Rahmen der *classical nucleation theory* (CNT, siehe Abschnitt 2.2.5) relevant, da diese bei einer Reduktion der Löslichkeit die Bildung kleinerer Keime vorhersagt. Neben der in Abschnitt 5.2.2 aufgestellten Hypothese, dass die Keimbildung für die finale Partikelgröße eine untergeordnete Rolle spielt, spricht auch die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit gegen einen Einfluss der Keimbildung. Eine Herabsetzung der Löslichkeit sollte sich vor allem in der Phase der Fällung bemerkbar machen, in der die Polymerketten noch eine ausgedehnte Konformation und damit das Absorptionsspektrum der P3HT-Lösung besitzen. Die hier beobachtete Wellenlängenabhängigkeit zeigt jedoch klar, dass nur die Lichtabsorption des bereits aggregierten Polymers eine Rolle für die finale Partikelgröße spielt, während die Absorptionsrate der P3HT-Lösung nicht mit der Partikelgröße korreliert. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Fällung die Strukturänderung der Polymerketten oder ein Keimbildungsprozess keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße ausüben. Vielmehr unterstützt die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit die in Kapitel 5 aufgestellte Hypothese, nach der die Ladungserzeugung auf den Nanopartikeln der entscheidende Parameter für die Partikelgröße ist.

### **Elektronenakzeptor bei Ladungserzeugung durch Beleuchtung**

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Beleuchtungsstärke deutet auf eine erhöhte elektrostatische Stabilisierung der Partikel hin. Die Wellenlängenabhängigkeit dieses Effekts wiederum legt einen Zusammenhang mit der elektronischen Anregung der Nanopartikel nahe. Damit die elektronische Anregung zur elektrostatischen Stabilisierung beitragen kann, muss sie einen Elektronentransfer zwischen dem Partikel und dem umgebenden Dispersionsmedium bewirken. Die Ausgangslage zum Verständnis dieses Ladungstransfers ist hier ähnlich wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben: Die Verwendung von P3HT als Elektronendonator in organischen Solarzellen unterstützt die Vorstellung von einem photoinduzierten Elektronentransfer. Unklar ist jedoch



**Abbildung 6.10:** a) Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz verschiedener Massenanteile ICBA im Dunkeln und unter Beleuchtung (1,0 g/l P3HT und 0 bis 1 g/l ICBA in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml: 4 ml in Ethanol, dunkel oder Weißlicht (ca.  $10 \text{ W/m}^2$ )). b) Fällung einer P3HT:ICBA-Lösung (0,5 g/l P3HT und 0,5 g/l ICBA in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml: 4 ml in Ethanol) unter Beleuchtung mit verschiedenfarbigen LEDs mit schmalbandiger Emission. Auch hier wurde für alle LEDs ein Photonenfluss von  $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  eingestellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei aufeinanderfolgenden Fällungen unter den jeweils gleichen Bedingungen an.

auch hier die chemische Natur des Elektronenakzeptors, der die Abgabe des Elektrons an die Umgebung ermöglicht.

Aus diesem Grund wird zunächst ein eindeutigeres Beispiel betrachtet. Da die vorliegende Arbeit letztlich auf die Herstellung von Nanopartikeln für organische Solarzellen abzielt, wurde auch eine Fällung von P3HT gemeinsam mit dem Akzeptor ICBA durchgeführt und die Auswirkung der Beleuchtung auf diese Mischdispersion getestet. Dabei wurde P3HT sowohl mit verschiedenen Anteilen ICBA unter Beleuchtung oder im Dunkeln gefällt als auch die Wellenlängenabhängigkeit der Partikelgröße einer 1:1-Mischung in Analogie zu Abbildung 6.8 untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 zusammengefasst.

Der Zusatz kleiner Anteile ICBA zur P3HT-Lösung führt sowohl bei der Fällung im Dunkeln als auch unter Beleuchtung zu kleineren Partikeln, wobei sich unter Beleuchtung eine stärkere Ausprägung dieses Effektes feststellen lässt (Abbildung 6.10a). Zu höheren ICBA-Anteilen hin steigt die Partikelgröße in beiden Fällen wieder leicht an. Da ICBA in organischen Solarzellen als Elektronenakzeptor eingesetzt wird, bietet sich der Elektronentransfer von P3HT auf ICBA als Mechanismus für die Ladungserzeugung an. Der Ladungstransfer findet dabei von dem elektronisch angeregten Polymer auf das Fulleren im elektronischen Grundzustand statt [114, 115]. Auch der umgekehrte Effekt, der Elektronentransfer vom Polymer in seinem elektronischen Grundzustand auf ein elektronisch angeregtes ICBA-Molekül ist denkbar. Von dem zu ICBA sehr ähnlichen Fulleren  $\text{C}_{60}$  ist bekannt, dass es nach optischer Anregung einen Triplett-Zustand bildet, der durch Elektronentransfer von einem Elektronendonator, z.B. einem halbleitenden Polymer, reduziert werden kann [116].

Die Reduktion der Partikelgröße unter Beleuchtung ist mit Zusatz von ICBA deutlich ausgeprägter, zudem ist hier eine mechanistische Begründung der Stabilisierung über den Elektronentransfer naheliegend. Der Elektronentransfer auf das ICBA sorgt für eine positive Ladung auf dem Polymer. Auch die notwendige örtliche Trennung der übertragenen Ladung vom Partikel ist möglich, denn ICBA weist eine gewisse Löslichkeit in Ethanol (etwa 0,04 g/l) sowie eine signifikante Löslichkeit im Ethanol-Chloroform-Gemisch (0,1 g/l bei einer EtOH:CHCl<sub>3</sub>-Mischung von 4:1) auf. Aufgrund der hohen Löslichkeit im Gemisch ist bis zu einem ICBA-Gehalt von 0,5 g/l in der Ausgangslösung unmittelbar nach der Fällung noch die gesamte Menge ICBA löslich (Fällungsverhältnis Lösung:EtOH 1:4, ICBA-Gehalt nach der Fällung 0,1 g/l). Der leichte Anstieg der Partikelgröße bei einem ICBA-Massenanteil von 0,5 (1 g/l in der Ausgangslösung, 0,2 g/l in der Dispersion) gegenüber einem Massenanteil von 0,2 (0,4 g/l in der Ausgangslösung, 0,08 g/l in der Dispersion) kann dementsprechend durch die einsetzende Einlagerung des ICBA in die P3HT-Nanopartikel erklärt werden. Die Reduktion der Partikelgröße durch ICBA-Zusatz ist bei der Fällung im Dunkeln weniger offensichtlich zu erklären. Da die Probe nicht perfekt abgedunkelt war (kleine Öffnung zur Injektion der Lösung, Restlicht für Experimentator), kann sehr schwaches Restlicht als Begründung für die reduzierte Partikelgröße nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Möglicherweise findet der Elektronentransfer jedoch auch mit einer geringen Wahrscheinlichkeit im elektronischen Grundzustand statt.

Für die Fällung des P3HT:ICBA-Gemisches wurde in Analogie zu Abbildung 6.8 ebenfalls die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Anregungswellenlänge untersucht. Wie in Abbildung 6.10b dargestellt, hängt die Partikelgröße wie bei reinem P3HT vom Überlapp des LED-Spektrums mit der Absorption des Polymers zusammen. Mit ICBA-Zusatz liegen die Partikelgrößen jedoch etwas niedriger als bei Fällung von reinem P3HT. Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, dass auch langwelligere LEDs bis etwa 810 nm die Partikelgröße beeinflussen. Bei reinem P3HT hat bereits die LED mit dem Intensitätsmaximum bei 750 nm keinen Einfluss mehr auf die Partikelgröße, während sie bei P3HT:ICBA eine Reduktion der Größe von 72 nm im Dunkeln auf etwa 60 nm bewirkt. Für die LED mit Intensitätsmaximum bei 750 nm lässt sich der Effekt noch über eine elektronische Anregung des ICBA erklären. Wie bereits beschrieben, kann auch auf diesem Reaktionsweg ein Elektronentransfer von P3HT auf ICBA stattfinden. Die LED bei 810 nm zeigt immer noch eine geringfügige Reduktion der Partikelgröße, verfügt jedoch über keinen spektralen Überlapp mit der Absorption von P3HT oder ICBA. Eine mögliche Erklärung ist hier eine Ladungserzeugung durch direkte Anregung des Charge-Transfer-Zustands zwischen P3HT und ICBA. Dessen Absorption erstreckt sich laut Literatur bis zu Wellenlängen oberhalb von 750 nm, absorbiert jedoch zu schwach für einen Nachweis mittels normaler Absorptionsspektroskopie [117]. Die Ladungserzeugung über den Charge-Transfer-

Zustand müsste bei derart schwacher Absorption deutlich effizienter sein als über die Anregung von P3HT oder ICBA.

Ohne ICBA liegt im Dispersionsmedium kein derart offensichtlicher Elektronenakzeptor vor. Daher kommen auch unter Beleuchtung wieder die in Abschnitt 5.1.3 genannten Mechanismen der Ladungserzeugung infrage: Eine spezifische Adsorption bestimmter Ionen, ein Elektronentransfer oder ein Protonentransfer mit dem Dispersionsmedium. Ein Einfluss der optischen Anregung von P3HT auf die spezifische Adsorption bestimmter Ionen ist eher unwahrscheinlich. Daher liegt der Fokus besonders auf der Begünstigung des Protonen- oder Elektronentransfers. Vonseiten des P3HT ist ein Elektronentransfer insofern naheliegend, als dass dieses Polymer als Elektronendonator in organischen Solarzellen verwendet wird. Aus chemischer Sicht ist P3HT demnach ein Reduktionsmittel. Die verstärkte Aufladung der Nanopartikel durch Beleuchtung fügt sich schlüssig in dieses Konzept ein. Ein elektronisch angeregtes Molekül ist ein stärkeres Reduktionsmittel bzw. ein besserer Elektronendonator als das entsprechende Molekül im elektronischen Grundzustand, was sich anschaulich durch die energetische Anhebung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO darstellen lässt (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.2) [26].

Wenn also ein geeigneter Elektronenakzeptor im Dispersionsmedium vorhanden ist, so beschleunigt eine optische Anregung des Polymers den Elektronentransfer deutlich. Auch gelöster Sauerstoff kommt als solcher Akzeptor infrage, da in Ethanol immerhin ein Stoffmengenanteil von etwa  $5,7 \cdot 10^{-4}$  löslich ist [118]. Dies entspricht mehr als 0,3 g/l.  $O_2$  ist zudem als Elektronenakzeptor bei der Reaktion mit elektronisch angeregtem P3HT bekannt, die Reaktionsprodukte sind hierbei positive P3HT-Kationen (Polaronen) sowie das lösliche Superoxid-Anion,  $O_2^-$  [119, 120]. Um diese Reaktion als mögliche Ursache der Nanopartikel-Aufladung zu untersuchen, wurden Fällungen mit sauerstofffreiem Lösungsmittel und sauerstofffreiem Nichtlösungsmittel durchgeführt. Beide Lösungsmittel wurden über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast: Die Lösungsmittel wurden dazu in einen Glaskolben gegeben, in einem Bad mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Gasvolumen über der gefrorenen Phase evakuiert. Anschließend wurde die Flüssigkeit aufgetaut und der Zyklus noch drei weitere Male wiederholt. Die Herstellung der Polymer-Lösung sowie die anschließenden Fällungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox durchgeführt, um erneutes Eindringen von Sauerstoff auszuschließen. Als Lösungsmittel diente hier ersatzweise THF, da die Glovebox nicht für die Verwendung von Chloroform zugelassen war. Als Nichtlösungsmittel wurde Methanol verwendet. Um eine Vergleichbarkeit der Fällungen in der Glovebox sowie an Luft zu gewährleisten, wurden in beiden Fällen die entgasten Lösungsmittel verwendet, vor der Fällung an Luft allerdings ausgiebig unter Rühren belüftet. Die Resultate der Fällungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

**Tabelle 6.3:** Fällung einer P3HT-Lösung unter Sauerstoff-Ausschluss sowie an Luft (0,5 g/l P3HT in THF, 1:5 in Methanol). Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus jeweils drei unabhängigen Fällungen ermittelt.

Bedingungen (Atmosphäre)	Hydrodyn. Durchmesser (nm)	
	Im Dunkel	Unter Beleuchtung (100 W/m <sup>2</sup> )
Glovebox (N <sub>2</sub> )	104 ± 2	80 ± 2
An Luft	107 ± 2	77 ± 2

Weder im Dunkeln noch unter Beleuchtung sind signifikante Unterschiede zwischen den entgasten und den sauerstoffhaltigen Proben erkennbar. Offensichtlich kommt dem Sauerstoff für die Stabilisierung der Nanopartikel während der Fällung keine signifikante Bedeutung zu. Folglich ist entweder eine unbekannte Verunreinigung für die Stabilisierung verantwortlich oder das Dispersionsmedium selbst.

Die Basizität von P3HT bzw. allgemein von  $\pi$ -Elektronensystemen wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 hervorgehoben. Es ist weiterhin denkbar, dass eine elektronische Anregung des P3HT durch Beleuchtung die Protonenaffinität erhöht. Ein solches Verhalten wird als Photobasizität bezeichnet [121]. Üblicherweise führt eine Verschiebung der Ladungsverteilung im elektronisch angeregten Zustand dazu, dass bestimmte Bereiche des Moleküls eine höhere Elektronendichte aufweisen und damit leichter von Protonen angegriffen werden können. Dies ist für P3HT ganz analog vorstellbar und besonders anschaulich durch die Darstellung des angeregten Zustandes als gebundenes Elektron-Loch-Paar zu erklären. Durch die höhere Elektronendichte am Ort des Elektrons wird die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit dem positiv geladenen Proton erhöht. Somit ist die verstärkte Ladungserzeugung unter Beleuchtung sowohl mit einem Elektronentransfer als mit einem Protonentransfer kompatibel. Die Rolle des Nichtlösungsmittels wird in Kapitel 7 erneut aufgegriffen.

### **Polaronbanden bei Beleuchtung**

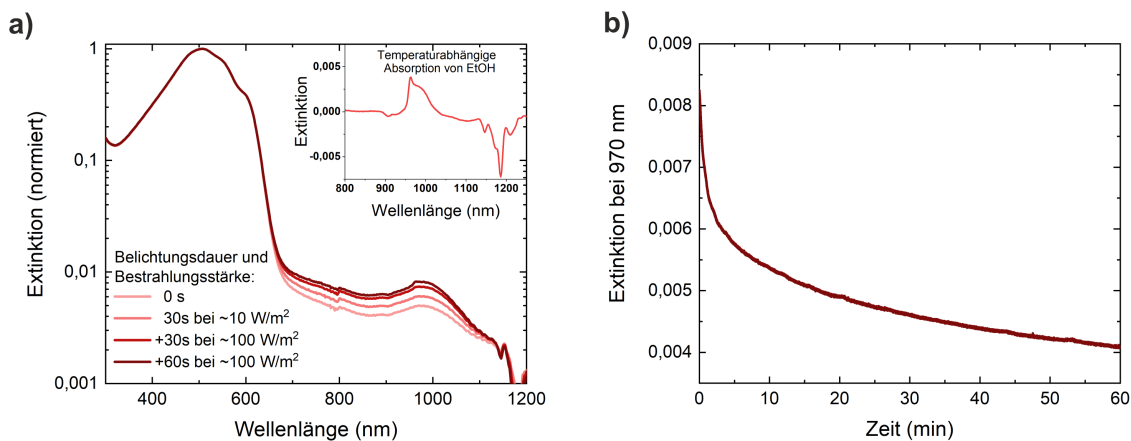
Bei der elektrostatischen Stabilisierung von P3HT-Nanopartikeln mittels chemischer Reaktionen konnte eine Oxidation des Polymers spektroskopisch nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 6.6 gezeigt wurde, nahm die Absorption der Polaronbande nach Zusatz von Iod oder von TFA deutlich zu.

Tatsächlich verursacht auch die Beleuchtung der Dispersion eine Zunahme der Absorption in der Polaronbande. Die Höhe der Polaronbande ist dabei durch Belichtungsdauer und Bestrahlungsstärke kontrollierbar. Für das Experiment wurde zunächst eine P3HT-Dispersion herge-

stellt und aufkonzentriert (5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml:4 ml in EtOH, aufkonzentriert auf 1 ml). Während des Herstellungsprozesses war die Dispersion lediglich dem Raumlicht ausgesetzt. Anschließend wurde die Dispersion auf 50  $\mu\text{g/ml}$  verdünnt und ein UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 300 bis 1250 nm gemessen. Nachfolgend wurde die Probe einer zunehmend stärkeren und längeren Bestrahlung ausgesetzt und anschließend erneut ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Entsprechend dem Versuchsaufbau und der Messdauer lagen zwischen Ende der Beleuchtung und der Messung Zeiträume von 30 s bis wenigen Minuten. Es konnten demnach nur langanhaltende Änderungen der Polaronbande detektiert werden. Zur Beleuchtung wurde eine weiße LED sowie Bestrahlungsstärken zwischen 10 und 100  $\text{W/m}^2$  verwendet. Dies liegt weit über der Intensität der schmalbandigen Lichtquelle im Spektrometer, sodass eine Beeinflussung des Ergebnisses durch das Messinstrument ausgeschlossen wird.

Die Resultate dieser Messreihe sind in Abbildung 6.11a dargestellt. Sie zeigen eine Zunahme der Polaronbande mit jedem Beleuchtungszyklus. Folglich führt die Beleuchtung zu einer Oxidation der Polymerkette, welche mindestens für einen Zeitraum von einigen Minuten bestehen bleibt. Tatsächlich konnte bei nachfolgenden Messungen ohne zwischenzeitliche Beleuchtung ein leichter Rückgang der Absorption in der Polaronbande beobachtet werden. Eine systematische Untersuchung dieses Verhaltens findet sich in Abbildung 6.11b, welche den zeitlichen Verlauf der Absorption im Maximum der Polaronbande nach einer Beleuchtung zeigt. Diese Messung wurde etwa 10 s nach Ende einer einminütigen Beleuchtung mit Weißlicht ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) gestartet. In beiden Abbildungen gilt es zu beachten, dass die Beleuchtung mit einer leichten Temperaturerhöhung der Dispersion einhergeht. Der Temperaturunterschied zwischen Dispersion und kälterer Referenzprobe mit reinem Ethanol führt im Bereich um 1000 nm zu einer geringfügig unterschiedlichen Absorption. Die Ursache dafür liegt in der Temperaturabhängigkeit der Schwingungsanregungen des Ethanols. Für einen Temperaturunterschied von  $10^\circ\text{C}$  ist die Änderung der Absorption als Einschub in Abbildung 6.11a dargestellt. In den Polaronbanden wird dies nur bei der am längsten beleuchteten Messung durch die „Kante“ bei 960 nm erkennbar. Der Temperatureffekt ist also nicht besonders ausgeprägt, aber dennoch nicht ganz von der Messung der Polaronbande zu entkoppeln.

In Abschnitt 6.1.1 wurde als ein möglicher Mechanismus der Ladungserzeugung die Protonierung der Partikel durch das protische Dispersionsmedium diskutiert. Der Mechanismus der Ladungserzeugung unter Beleuchtung wurde in diesem Fall der möglichen Photobasizität von P3HT zugeschrieben. Die Untersuchung der Polaronbande stellt nun eine Möglichkeit dar, diese Hypothese zu überprüfen. Tatsächlich erhöht der Zusatz von 0,1 mol/l Essigsäure zum Dispersionsmedium den Anstieg der Polaronbande durch Beleuchtung merklich (Abbildung 6.12a). Essigsäure ist im Gegensatz zu TFA eine schwache Säure, die im Dunkeln keine merkliche Protonierung von P3HT bewirkt und zudem nicht stark in Ethanol dissoziiert.

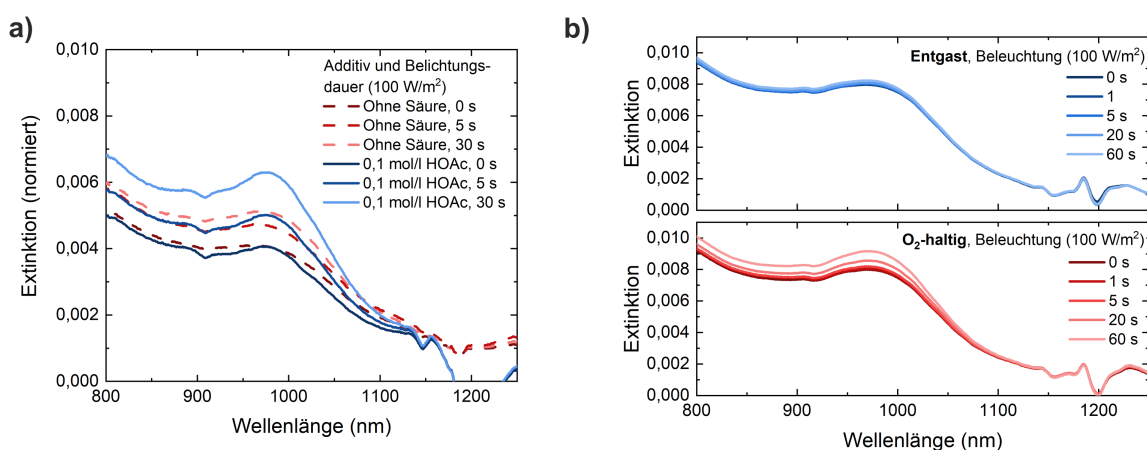


**Abbildung 6.11:** Spektrale Änderung der Absorption einer P3HT-Dispersion (50 µg/ml in EtOH) nach Beleuchtung mit Weißlicht. Der Einschub zeigt die deutlich schwächere spektrale Änderung, die mit einer Erwärmung des Ethanols um 10 °C einhergeht. b) Verfolgung der Absorption im Maximum der Polaronbande bei 970 nm nach Beleuchtung (1 min, 1000 W/m<sup>2</sup> Weißlicht).

### Polaronbanden und Sauerstoff

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Partikelgröße wurde bereits diskutiert. Die in Tabelle 6.3 zusammengefassten Versuche zeigten, dass gelöster Sauerstoff keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Zur Kontrolle wurde auch der Einfluss von Sauerstoff auf die Polaronbanden überprüft. Als Dispersionsmedium diente in diesem Fall erneut Methanol, das für die eine Probe mittels eines Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und für die andere Probe ohne Behandlung verwendet wurde. Beide Proben wurden durch Verdünnen einer konzentrierten P3HT-Dispersion (5 g/l in EtOH) auf 0,1 g/l mit dem jeweiligen Methanol sowie unter Zusatz von etwa 2 Vol.-% Essigsäure hergestellt. Die Resultate der Versuchsreihe sind in Abbildung 6.12b dargestellt und offenbaren, dass der Anstieg der Polaronbande nach Beleuchtung stark mit der Anwesenheit von Sauerstoff korreliert ist. Während die Polaronbande in der unbehandelten Dispersion erwartungsgemäß mit der Beleuchtungsdauer anstieg, wurde in der sauerstofffreien Dispersion mit der gewählten Bestrahlungsstärke und Belichtungsdauer kein sichtbarer Anstieg der Polaronbande erreicht.

Es lässt sich zusammenfassen, dass gelöster Sauerstoff einerseits keinen wesentlichen Einfluss auf die Partikelgröße hat, andererseits aber entscheidend ist für das Auftreten einer Polaronbande nach Beleuchtung der Dispersion. Anhand dieser Ergebnisse kann resümiert werden, dass die Untersuchung der Polaronbande keinerlei Rückschluss auf die Ursache der Stabilisierung durch Beleuchtung während der Fällung zulässt. Auch für die verstärkte Zunahme der Polaronbande unter Zusatz von Säure bietet sich eine alternative Erklärung zur Protonierung an: Wie Zinger et al. bereits 1992 für Oligothiophene herausfanden, wird die Photooxidation dieser Moleküle



**Abbildung 6.12:** a) Verstärkung der Anstiegs der Polaronbande unter Beleuchtung nach Zusatz der schwachen Säure Essigsäure (HOAc). b) Vergleich der Zunahme der Polaronbande nach Beleuchtung einer P3HT-Dispersion mit entgastem gegenüber sauerstoffhaltigem Dispersionsmedium (hier: Methanol). Auch hier war eine kleine Menge Essigsäure, 2 Vol.-%, im Dispersionsmedium enthalten.

mit Sauerstoff (und damit mutmaßlich auch die Photooxidation von Polythiophenen) durch die Anwesenheit von Säuren katalysiert [120].

Während der spektroskopische Nachweis von oxidiertem P3HT bei Oxidation mittels Iod oder bei Protonierung mit TFA recht schlüssig ist, ergibt sich für die Beleuchtung kein derartig stimmiges Bild. Das Auftreten einer langlebigen Polaronbande ist hier deutlich an die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff geknüpft - welcher in vorherigen Experimenten wiederum keinerlei Auswirkungen auf die Partikelgröße bei der Fällung hatte. Für die mechanistische Erklärung des Beleuchtungseffektes bedeutet dies, dass eine vorübergehende Erzeugung kurzlebiger Ladungen wahrscheinlicher ist als eine dauerhafte Oxidation des Polymers. Diese Erkenntnis ist durchaus als Vorteil zu werten, da eine permanente Photooxidation (mit Sauerstoff) für die elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Polymers eher abträglich wäre. Eine Photooxidation führt zu einer Abnahme der Konjugationslänge bis hin zum Bruch der Polymerketten [122].

Insgesamt sprechen die Ergebnisse der vorausgehenden Abschnitte deutlich dafür, dass die Beleuchtung eine elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel bewirkt: Sie führt zu deutlich reduzierter Partikelgröße, auch bei erhöhter Ionenkonzentration im Nichtlösungsmittel, die wirksamen Wellenlängen korrelieren exakt mit der Absorptionsrate der P3HT-Nanopartikel und der Zusatz des Elektronenakzeptors ICBA verstärkt den Effekt. Auf der anderen Seite wurde keine permanente Erhöhung der Stabilität der Dispersion festgestellt, das Polymer muss also auch ohne chemische Zusätze eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung ermöglichen. Im Falle von P3HT, das intrinsisch recht stabile Dispersionen bildet, kann dies als Vorteil gewertet werden: Hier erlaubt die Beleuchtung während der Fällung die Steuerung der Partikelgröße, ohne dass das Polymer dabei chemisch modifiziert wird.



### 6.1.4 Zeta-Potential von P3HT-Nanopartikeln

Die elektrophoretische Lichtstreuung ermöglicht eine schnelle Bestimmung des Zeta-Potentials von Nanopartikeln in einer Dispersion, zudem ist diese Messmethode in Messgeräten wie dem Zetasizer Nano ZS integriert und einfach durchzuführen. Entsprechend verbreitet ist die Methode und findet sich in der Literatur in zahlreichen Studien zur Stabilität von Dispersionen [61, 62, 83, 84]. Die Methode erscheint daher als ideale Möglichkeit, um die elektrostatische Stabilisierung organischer Halbleiterdispersionen zu quantifizieren. Im Folgenden wird jedoch erläutert, weshalb sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen zuverlässigen Nachweis der elektrostatischen Stabilisierung ermöglicht.

Wie bei der Einführung der Messmethode in Abschnitt 4.2 diskutiert, wird durch elektrophoretische Lichtstreuung (ELS) zunächst eine (mittlere) elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel gemessen, die Umrechnung in ein Zeta-Potential erfolgt anschließend mithilfe mathematischer Modelle. Welche Näherungen hierbei verwendet werden können, entscheidet sich vor allem an dem Wert von  $\kappa R$ , also dem Verhältnis der Partikelgröße zur Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht. Die Messung lässt sich daher am besten anhand eines Beispiels erläutern:

Für die Messung wurde eine P3HT-Dispersion mit einer Partikelgröße um 90 nm verwendet und auf 0,06 g/l mit reinem Ethanol verdünnt. Diese Dispersion wurde zuvor aus einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 5 g/l in Ethanol gefällt und anschließend aufkonzentriert. Aus der mittels ELS gemessenen Phasenverschiebung lässt sich die elektrophoretische Mobilität der Partikel bestimmen, in diesem Fall  $1,07 \mu\text{mcm/Vs}$ . Der Zetasizer ermöglicht direkt in der Software die Berechnung des Zeta-Potentials nach zwei Näherungsformeln, deren Gültigkeit für die P3HT-Dispersion deshalb hier kurz betrachtet wird. Das Dispersionsmedium ist hier reines Ethanol mit einer dementsprechend niedrigen Ionenkonzentration (als Abschätzung wird hier  $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$  angenommen, denn die Zugabe dieser Menge an einem löslichen Salz wie NaBr erhöht die Leitfähigkeit gerade noch nicht nennenswert). Die Partikel selbst haben Radien im Bereich von  $R = 50 \text{ nm}$  oder weniger. Die Abschätzung von

$$\kappa R = \sqrt{\frac{2e^2 N_{\text{Ac}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{kB}} T}} \cdot R \approx 0,3 \quad (6.1)$$

zeigt, dass die Näherung von Helmholtz-Smoluchowski ( $\kappa R \gg 1$ , Formel 4.10) hier auf jeden Fall unzulässig ist. Zutreffender ist die Näherung nach Hückel-Onsager ( $\kappa R \ll 1$ , Formel 4.11) [60, 89]. Mit der Hückel-Onsager-Näherung ergibt sich aus obiger Messung ein Zeta-Potential von +85 mV. Der genaue Wert ist mit Vorsicht zu betrachten, da  $\kappa R$  immer noch in der Grö-

Benennung von eins liegt und die Näherungsformel eigentlich nur für niedrige Zeta-Potentiale ( $\zeta \lesssim 50 \text{ mV}$ ) gilt [77, 88].

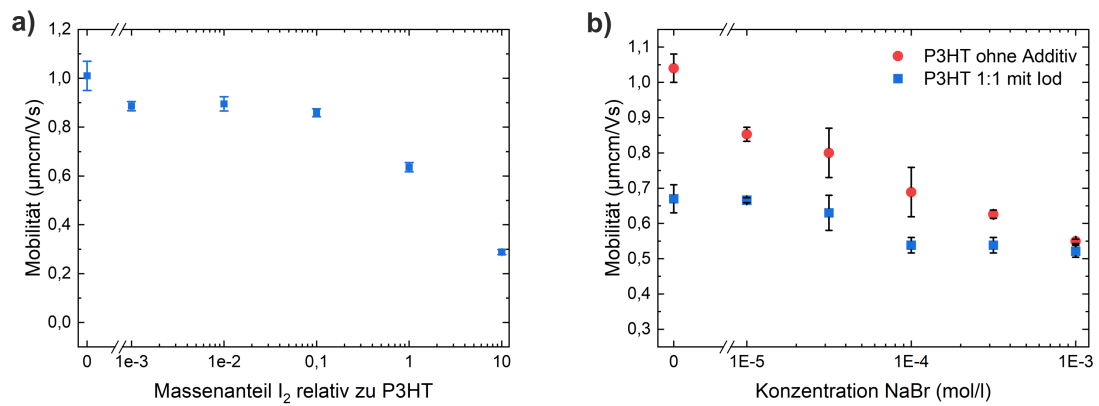
Wenn der Absolutwert des Zeta-Potentials also mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, stellt sich die Frage, welche Erkenntnisse mit der Messung des Zeta-Potentials gewonnen werden können. Tatsächlich lassen sich auch ohne einen exakten Zahlenwert einige Schlüsse aus den elektrophoretischen Messungen gewinnen:

- Aufgrund der geringen Ionenstärke fällt das Potential sehr langsam ab. Das Zeta-Potential kann deshalb in guter Näherung mit dem Stern-Potential gleichgesetzt werden [85]. Damit entspricht das ermittelte Vorzeichen des Potentials auf jeden Fall dem Vorzeichen der Partikelladung.
- Falls eine chemische Reaktion bekannt ist, welche die Partikelladung neutralisiert, lässt sich ein Ladungsnullpunkt bestimmen [89]. Dies ist z.B. oft bei wässrigen Dispersionen von oxidischen Nanopartikeln oder auch von Polymerpartikeln mit sauren und basischen funktionellen Gruppen der Fall, deren Oberflächenladung vom pH-Wert abhängt und bei einem bestimmten pH-Wert das Vorzeichen wechselt.
- Eine relative Änderung des Zeta-Potentials durch Zusatz eines Additivs kann anzeigen, ob sich dieses auf die Partikelladung auswirkt.

Gemäß dem ersten Punkt liefert die Messung eine Bestätigung der positiven Oberflächenladung, auf welche schon die elektrophoretischen Experimente in Abbildung 5.3 hinwiesen. Eine Neutralisationsreaktion ist auf P3HT-Nanopartikel nach aktuellem Wissensstand nicht anwendbar. P3HT besitzt keine funktionellen Gruppe, die gezielt durch eine chemische Reaktion neutralisiert werden können. Sollten künftig neue Erkenntnisse zum Aufladungsmechanismus vorliegen, besteht allerdings auch hier die Möglichkeit, eine chemische Reaktion zur Neutralisation der Partikelladungen zu finden. Die relative Änderung des Zeta-Potentials bzw. der elektrophoretischen Mobilität nach Zusatz eines Additivs bietet einen Ansatzpunkt für den Nachweis der Stabilisierung und wird nun für P3HT-Dispersionen, die mit Iod versetzt wurden, getestet.

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, erhöht der Zusatz von Iod zu einer P3HT-Dispersion eindeutig die Stabilität gegenüber Salzzusatz, was als Zunahme der elektrostatischen Stabilisierung interpretiert wurde. Der Zusatz von Iod vor der Fällung führt zu kleineren Nanopartikeln, was ebenfalls auf eine erhöhte elektrostatische Stabilisierung hinweist. Dementsprechend besteht die Erwartung, dass die elektrophoretische Mobilität der Partikel mit zunehmendem Iod-Anteil ansteigt.

Abbildung 6.13a zeigt die mittlere elektrophoretische Mobilität der Nanopartikeln in P3HT-Dispersionen in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem Iod. Entgegen der Erwartung



**Abbildung 6.13:** a) Messung der elektrophoretischen Mobilität einer P3HT-Dispersion in Ethanol in Abhängigkeit vom zugesetzten Anteil Iod (Malvern Zetasizer Nano ZS, „Dip Cell“, 10 V, Partikelgröße 70 nm, Konzentration 0,1 g/l). b) Messung der elektrophoretischen Mobilität von zwei P3HT-Dispersionen in Ethanol, die eine unstabilisiert, die andere im Massenverhältnis 1:1 mit Iod versetzt (Malvern Zetasizer Nano ZS, „Dip Cell“, 10 V, Partikelgröße 70 nm, Konzentration 0,1 g/l). Für beide Dispersionen wurden die Messungen bei mehreren unterschiedlichen Konzentrationen von NaBr im Dispersionsmedium durchgeführt.

nimmt die Mobilität mit steigender Iod-Konzentration merklich ab. Um zu überprüfen, ob die bei der Oxidation mit Iod gebildeten ionischen Reaktionsprodukte die Mobilität beeinträchtigen, wurde eine Messreihe unter Zusatz ansteigender Mengen des löslichen Salzes NaBr durchgeführt. Hierzu wurden die elektrophoretischen Mobilitäten von zwei P3HT-Dispersionen bei einer Konzentration von 0,1 g/l gemessen, wobei eine der Dispersionen zusätzlich mit 0,1 g/l Iod versetzt wurde. Die Messergebnisse sind in Abbildung 6.13b dargestellt.

Erwartungsgemäß nimmt die elektrophoretische Mobilität mit steigender Salzkonzentration ab, da Ionen das Oberflächen- bzw. Zeta-Potential durch Abschirmung reduzieren. Da ein niedrigeres Zeta-Potential in der Regel eine niedrigere Mobilität bedeutet, sinkt diese mit steigender Salzkonzentration. Allerdings liegt auch hier die Mobilität der Nanopartikel in der Dispersion mit Iodzusatz niedriger als in der Iod-freien Dispersion. Eine tatsächliche Verringerung des Zeta-Potentials erscheint widersprüchlich, da die Stabilisierung durch Iod durchaus sehr eindeutig ausfällt und die Erklärung über eine verstärkte Aufladung durch eine Oxidation des Polymers mit Iod sehr schlüssig ist.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht genauer bekannt, welche Mechanismen oder Einflussfaktoren die Diskrepanz zwischen gemessenem Zeta-Potential und Stabilität der Dispersion verursachen. Eine mögliche Erklärung liegt in der Leitfähigkeit der Nanopartikel. Eine Leitfähigkeit der Nanopartikel kann deren elektrophoretische Mobilität stark absenken, wenn die Leitfähigkeit im Vergleich zum Dispersionsmedium hoch ist [89, 123, 124]. Für die vorliegenden Dispersionen ist der genannte Effekt durchaus plausibel: Einerseits ist die Leitfähigkeit des Dispersionsmediums gering (vor allem ohne zugesetzte Ionen), zum anderen erhöht eine Dotierung die

Leitfähigkeit des halbleitenden Polymers deutlich [35]. Eine Reduktion der elektrophoretischen Mobilität mit der Leitfähigkeit der Partikel hätte zur Folge, dass die experimentell bestimmte Mobilität nicht mehr proportional zum Zeta-Potential der Partikel ist. Leitfähige Nanopartikel mit hohem Zeta-Potential können unter Umständen eine geringere Mobilität aufweisen als nichtleitende Partikel mit geringerem Zeta-Potential.

Für die vorliegenden Dispersionen kommt als weitere Erklärung und als womöglich noch schwerwiegenderes Problem die bereits untersuchte Ladungserzeugung durch Beleuchtung infrage. Die Messung der elektrophoretischen Mobilität erfolgt optisch mithilfe eines Lasers der Wellenlänge 633 nm, was zu einer optischen Anregung des P3HT in den Nanopartikeln führt. Folglich ist es plausibel, dass unter den Messbedingungen eine erhöhte Partikelladung erzeugt wird. Auch mit dieser Erklärung ist die geringere elektrophoretische Mobilität von mit Iod versetzten P3HT-Nanopartikeln nicht ganz offensichtlich. Denkbar ist hier, dass die Ladungserzeugung durch den Laser des Messsystems bei bereits stark mit Iod oxidierten Nanopartikeln weniger ausgeprägt ist als in Dispersionen ohne zugesetztes Oxidationsmittel.

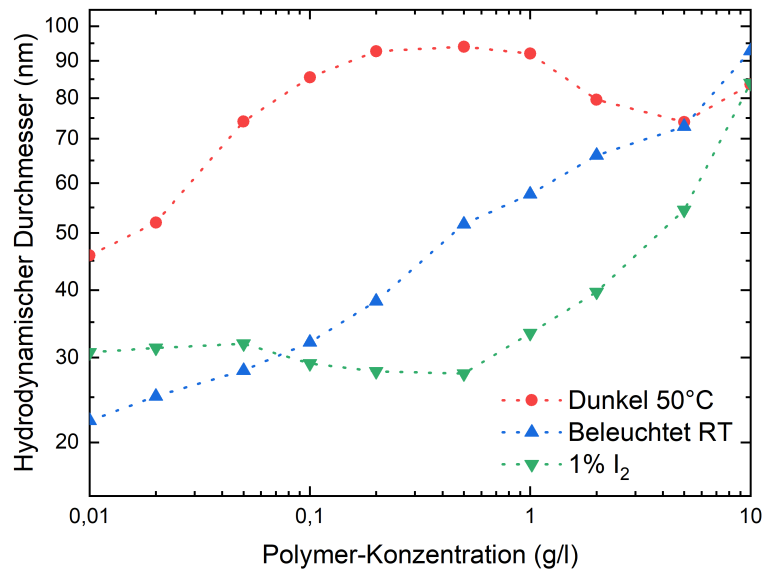
Die Messung des Zeta-Potentials mittels elektrophoretischer Lichtstreuung erweist sich nach diesen Experimenten jedenfalls als wenig hilfreich für die Beurteilung der Stabilität der organischen Halbleiterdispersionen. Einen für praktische Zwecke zuverlässigeren Zugang bietet die Beobachtung der Langzeitstabilität sowie die Beurteilung der Stabilität der Dispersion gegenüber Aufkonzentrieren. Eine gute, weniger zeitintensive, Abschätzung kann durch Ermittlung der Salzstabilität erzielt werden.

### 6.2 Einfluss der Ausgangskonzentration

Die bisherigen Fällungen wurden allesamt bei sehr ähnlichen Ausgangskonzentrationen durchgeführt. Üblicherweise lag die Polymerkonzentration bei 0,5 g/l, einzelne Experimente wichen geringfügig davon ab. Entsprechend beziehen sich die bisherigen Überlegungen zu den Mechanismen der Partikelbildung und -stabilisierung nur auf diesen Konzentrationsbereich. Der Übergang zu höheren Polymerkonzentrationen hat besonders für Anwendungen der Dispersionen eine hohe Relevanz: Gerade die Schichtbildung aus einer Nanopartikeldispersion gelingt bei hohen Konzentrationen zuverlässiger bzw. mit weniger Applikationsschritten [24].

Der Zusammenhang der Partikelgröße mit der Ausgangskonzentration wurde in einer Versuchsreihe für die drei wichtigsten, bisher vorgestellten Fällungsbedingungen untersucht: Für die Fällung im Dunkeln, für die Fällung unter Beleuchtung sowie für die Fällung einer mit Iod versetzten P3HT-Lösung. Die Resultate sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

Zunächst lässt sich festhalten, dass die Partikelgrößen nach der Fällung unter Beleuchtung bzw. mit Iod-Zusatz mit Ausnahme sehr hoher Polymerkonzentrationen stets unter den Partikelgrö-



**Abbildung 6.14:** Abhängigkeit der Partikelgröße von der Polymerkonzentration in der Ausgangslösung für drei der bereits diskutierten Fällungsbedingungen: In Dunkelheit, unter Beleuchtung (hier: Weiße LED, ca. 10 W/m<sup>2</sup>) sowie unter Zusatz von 1 Gew.-% Iod, bezogen auf P3HT (P3HT in CHCl<sub>3</sub>, 1:5 in EtOH).

ßen nach der Fällung im Dunkeln liegen. Diese Beobachtungen sind konform mit den bisherigen Interpretationen zur elektrostatischen Stabilisierung der Partikel mittels Beleuchtung oder Dotierung. Daneben fällt auch auf, dass die Partikelgrößen mit zunehmender Polymerkonzentration tendenziell ansteigen. Im Folgenden werden die verschiedenen Fällungsbedingungen betrachtet und Überlegungen zum Zustandekommen des jeweiligen Kurvenverlaufs angestellt. Zunächst wird dazu die Fällung unter Zusatz von Iod analysiert. Bei Ausgangskonzentrationen bis zu 1 g/l ist die finale Partikelgröße annähernd konstant. Unter der Annahme, dass die Gleichgewichtslage der Reaktion von P3HT mit Iod immer in kürzester Zeit erreicht wird und zudem konzentrationsunabhängig ist, trägt bei jeder Fällung der gleiche Anteil der P3HT-Moleküle eine positive Ladung. In dem in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Modell zum Partikelwachstum findet die Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel instantan statt und die finale Größe der Nanopartikel wird dann ausschließlich von ihrer elektrostatischen Stabilisierung bestimmt. Es ist plausibel, dass mit Iod oxidierte P3HT-Nanopartikel bei niedrigen Polymerkonzentrationen diesem idealen Fällungsverhalten folgen.

Die Zunahme der Partikelgröße bei hohen Ausgangskonzentrationen lässt sich mit diesem Modell bereits nicht mehr nachvollziehen. Es liegt nahe, dass die Partikelgröße mit steigender Ausgangskonzentration neben der elektrostatischen Stabilisierung auch entscheidend von der Fällungsdynamik bestimmt wird. Nach dem Modell von Li et al. zur Bildung polymerer Na-

nopartikel setzt insbesondere bei hoher Ausgangskonzentration bereits während des Mischvorgangs eine signifikante Agglomeration ein, während die volle elektrostatische Stabilisierung erst mit Ende der Durchmischung erreicht wird [71]. Die jeweilige Agglomerationsrate steigt demnach mit der Partikelkonzentration an, sodass mit höher konzentrierten Ausgangslösungen größere Partikel gebildet werden.

Bei den Fällungen unter Beleuchtung steigt die Partikelgröße über den gesamten untersuchten Bereich monoton mit der Ausgangskonzentration an. Die Schwierigkeit bei der Interpretation dieser Kurve besteht darin, dass sich die Beleuchtungsverhältnisse mit steigender Polymerkonzentration ändern: Die Dispersion wird mit steigender Konzentration optisch zunehmend intransparenter, sodass die Lichtintensität an der Oberfläche der Dispersion am höchsten ist und ins Innere des Volumens rasch abfällt. Insbesondere wenn die Durchmischung durch den Magnetrührer langsamer erfolgt als das Partikelwachstum, findet die Fällung partiell im Dunkeln oder zumindest bei deutlich reduzierter Lichtintensität statt. Weiterhin nimmt die Koagulationsgeschwindigkeit mit steigender Partikelkonzentration zu. Mit steigender Konzentration ist die Agglomeration demnach schon weiter fortgeschritten, bevor die Beleuchtung eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung erreicht hat. Ferner ist auch hier mit steigender Ausgangskonzentration mit einer zunehmenden Agglomeration bereits während des Mischvorgangs zu rechnen. Die Fällung im Dunkeln zeigt den komplexesten Verlauf. Mit steigender Ausgangskonzentration nimmt die Partikelgröße zunächst etwas zu, erreicht dann ein Plateau für Konzentrationen zwischen 0,2 und 1 g/l und fällt für eine Ausgangskonzentration von 5 g/l wieder etwas ab, um bei 10 g/l erneut anzusteigen. Für den Anstieg der Partikelgrößen im Bereich sehr niedriger Ausgangskonzentrationen kommt eine ähnliche Erklärung wie bei der Beleuchtung infrage: Wenn die Aufladung der Partikel durch eine chemische Reaktion erfolgt, z.B. die Protonierung durch Ethanol, so hängt die finale Partikelgröße vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Koagulationsrate ab. Bei höherer Polymerkonzentration ist die Agglomeration bei Erreichen einer ausreichenden elektrostatischen Stabilisierung demnach schon weiter fortgeschritten. Der Anstieg der Partikelgröße bei hoher Konzentration (von 5 auf 10 g/l) kann wie bei der Fällung unter Iod-Zusatz möglicherweise durch die verstärkte Agglomeration während des Mischvorgangs erklärt werden. Der Ursprung des lokalen Minimums bei 5 g/l ist bislang nicht eindeutig erklärbar.

Bei hohen Ausgangskonzentrationen wird es zunehmend schwieriger, die Partikelgröße durch Anwendung der Stabilisierungskonzepte deutlich zu beeinflussen. Für die Stabilisierung mittels Beleuchtung liegt die Vermutung nahe, dass die verstärkte Absorption bei hoher Polymerkonzentration dazu führt, dass das Licht nicht ausreichend tief in die Dispersion eindringt. In diesem Fall ist zu erwarten, dass eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke sowie die Wahl kleinerer Fällungsgefäße zu einer Verbesserung führen. Da hohe Partikelkonzentrationen vor allem für die

**Tabelle 6.4:** Fällung einer konzentrierten P3HT:ICBA-Lösung unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen sowie in Gefäßen mit unterschiedlichem Durchmesser (optische Wegstrecke) (5 g/l P3HT + 5 g/l ICBA in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH).

Fällungsgefäß, optische Weglänge und Beleuchtung	Hydrodyn. Durchmesser (nm) nach Fällung	
	im Dunkeln	unter Beleuchtung
Becherglas, 1 cm, 1000 W/m <sup>2</sup>	84 ± 1	71 ± 1
Glasfläschchen, 3 mm, 3000 W/m <sup>2</sup>	90 ± 1	68 ± 1

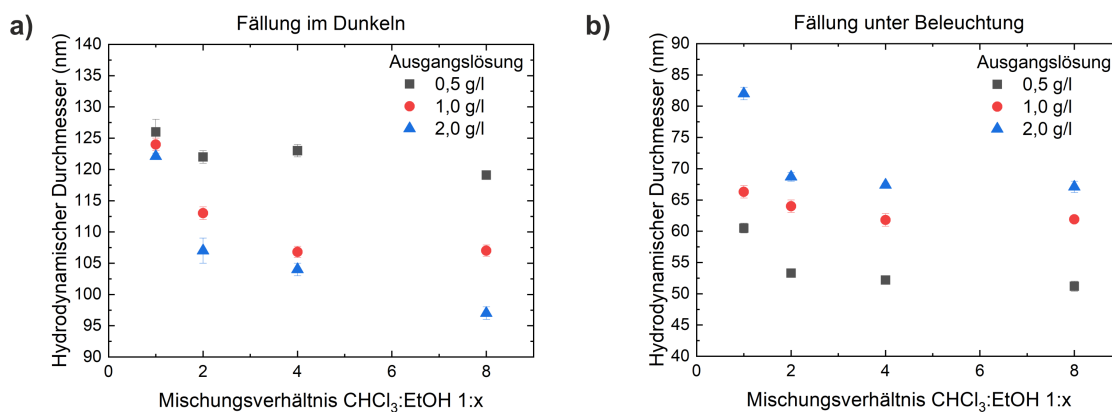
Herstellung von Solarzellen von Bedeutung sind, wurde diese Annahme direkt an der Fällung einer P3HT-ICBA-Lösung getestet (5 g/l P3HT + 5 g/l ICBA in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH). Hierfür wurde sowohl eine deutlich intensivere Lichtquelle als im obigen Versuch verwendet und zudem der Einfluss der Gefäßgröße getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Bei der verwendeten hohen Bestrahlungsstärke führte die Beleuchtung trotz der hohen Ausgangskonzentration zu einer Reduktion der Partikelgröße im Vergleich zur Dunkelfällung. Bei Verwendung eines Reaktionsgefäßes mit kleinerer optischer Weglänge fiel die Reduktion der Partikelgröße noch deutlicher aus. Die Verwendung einer leistungsstarken Lichtquelle sowie die Verwendung eines kleineren Reaktionsgefäßes bewirken eine gleichmäßige und effiziente Bestrahlung der Nanopartikel im gesamten Dispersionsmedium, sodass auch bei hoher Polymerkonzentration eine deutliche Stabilisierung erreicht wird.

Die Versuchsreihe in Abbildung 6.14 hat gezeigt, dass eine Erhöhung der elektrostatischen Stabilisierung für einen weiten Bereich von Halbleiterkonzentrationen zu kleineren Nanopartikeln führt. Mit zunehmender Konzentration schwindet jedoch der erzielbare Effekt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass neben der elektrostatischen Stabilisierung der Nanopartikel auch die Fällungskinetik bzw. die Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel einen Einfluss auf die Partikelgröße ausüben.

### 6.3 Weitere Einflussfaktoren

Im Folgenden sind noch einige weitere Einflussfaktoren aufgeführt, welche von großer Bedeutung bei der praktischen Durchführung der Partikelsynthese sind, jedoch nur in einem geringen Maß zum grundlegenden Verständnis der Partikelbildung beitragen.



**Abbildung 6.15:** Fällung von P3HT-Lösungen verschiedener Ausgangskonzentration in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit dem Nichtlösungsmittel Ethanol (0,5 bis 2 g/l P3HT in CHCl<sub>3</sub>, 1:1 bis 1:8 in Ethanol (EtOH), in Dunkelheit oder 10 W/m<sup>2</sup> Weißlicht). a) Fällung im Dunkeln. b) Fällung unter Beleuchtung.

### Mischungsverhältnis Lösung:Nichtlösungsmittel

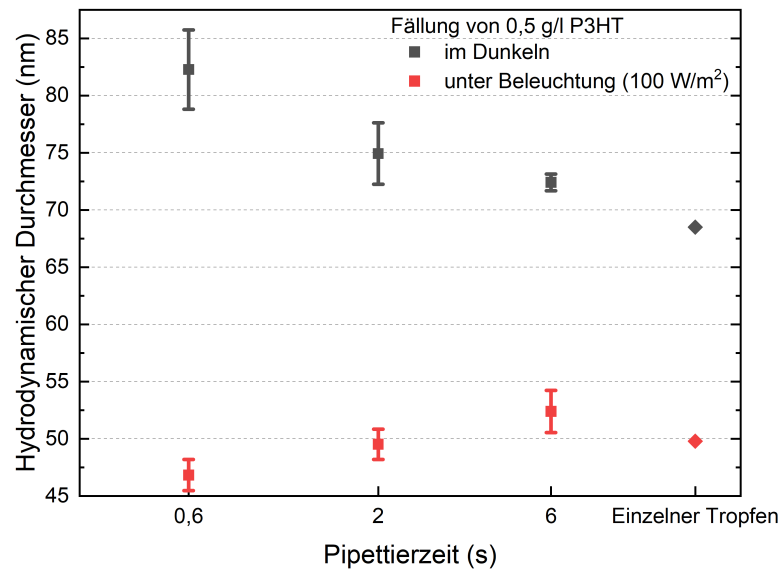
Ein bislang nicht näher thematisierter Parameter ist das Mischungsverhältnis zwischen Polymerlösung und Nichtlösungsmittel. Das zumeist verwendete Volumenverhältnis von 1:4 wurde als bewährter Parameter aus den Arbeiten von Stefan Gärtner und Manuel Koppitz übernommen [24, 25]. Wie im Folgenden gezeigt, wirkt sich eine leichte Veränderung des Mischungsverhältnisses nicht stark auf die Partikelgröße aus.

Abbildung 6.15 zeigt den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Partikelgröße für Polymerkonzentrationen zwischen 0,5 und 2 g/l. Analog zu den in Abbildung 6.14 dargestellten Ergebnissen steigt die Partikelgröße unter Beleuchtung mit steigender Polymerkonzentration an, während der Trend im Dunkeln für die betrachteten Ausgangskonzentrationen gerade umgekehrt verläuft. Bei einer gegebenen Beleuchtungsstärke nimmt für jede Ausgangskonzentration die finale Partikelgröße mit steigendem Anteil Nichtlösungsmittel ab. Dieser Trend ist im Dunkeln etwas ausgeprägter als unter Beleuchtung. Für möglichst kleine Partikelgrößen ist die Verwendung eines höheren Anteils Nichtlösungsmittel demnach empfehlenswert. Die Wahl eines Mischungsverhältnisses im Bereich von 1:4 stellt einen Kompromiss dar, der kleine Partikelgrößen gewährleistet ohne die Dispersion zu stark zu verdünnen.

### Zugabegeschwindigkeit der Lösung zum Nichtlösungsmittel

Bei der Diskussion der Fällungen mit unterschiedlich hohen Polymerkonzentrationen wurde bereits die Vermutung geäußert, dass die Dynamik bei der Durchmischung von Lösung und Nichtlösungsmittel einen großen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Die Geschwindigkeit der Durchmischung lässt sich bei einer Fällung im Becherglas nur schwer kontrollieren. Allerdings





**Abbildung 6.16:** Einfluss der Zugabezeit der Lösung zum Nichtlösungsmittel bei der Fällung einer P3HT-Lösung (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH, dunkel oder  $100 \text{ W/m}^2$  Weißlicht). Die Zugabezeit wurde mithilfe einer elektronischen Pipette eingestellt. Ebenfalls dargestellt ist die Partikelgröße nach der Fällung eines einzelnen Tropfens. Dieser hatte etwa ein Volumen von  $10 \mu\text{l}$ , verglichen mit  $500 \mu\text{l}$  bei einer vollständigen Fällung.

ist es möglich, die Zugabegeschwindigkeit der Lösung zum Nichtlösungsmittel über einen gewissen Bereich zu variieren. Die Zugabegeschwindigkeit wurde hierbei mithilfe einer elektronischen Pipette eingestellt und eine P3HT-Lösung unter Rühren in das Nichtlösungsmittel injiziert (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH).

Erneut zeigte sich ein gegenläufiges Verhalten für die Fällung unter Beleuchtung gegenüber der Fällung im Dunkeln. Während im Dunkeln eine langsamere Zugabe zu kleineren Partikeln führte, lieferte unter Beleuchtung die schnellste Zugabe die kleinsten Partikel. Aufschlussreich ist auch die Fällung eines einzigen Tropfens der Lösung. Im Dunkeln führt dies zu noch kleineren Partikeln, unter Beleuchtung liegt die Partikelgröße jedoch bereits höher als bei der schnellen Zugabe der gesamten Lösung. Die Resultate der Dunkelfällung lassen sich schlüssig mit einem Wachstumsmodell erklären. Wie bisher wird angenommen, dass die Partikel durch Agglomeration wachsen, bis sie die kolloidale Stabilität erreichen. Die elektrostatische Stabilität nimmt mit zunehmender Ladungsmenge zu, welche wiederum durch Reaktion mit dem Dispersionsmedium entsteht. Außerdem steigt die Stabilität mit der Partikelgröße an. Um der Ladungserzeugung genügend Zeit gegenüber dem Wachstum zu geben, ist es erstrebenswert, die Anzahlkonzentration der Partikel zu jedem Zeitpunkt möglichst gering zu halten. Eine langsame Zugabe erfüllt diesen Zweck, da die Partikelkonzentration durch Agglomeration etwas absinkt, bevor neues

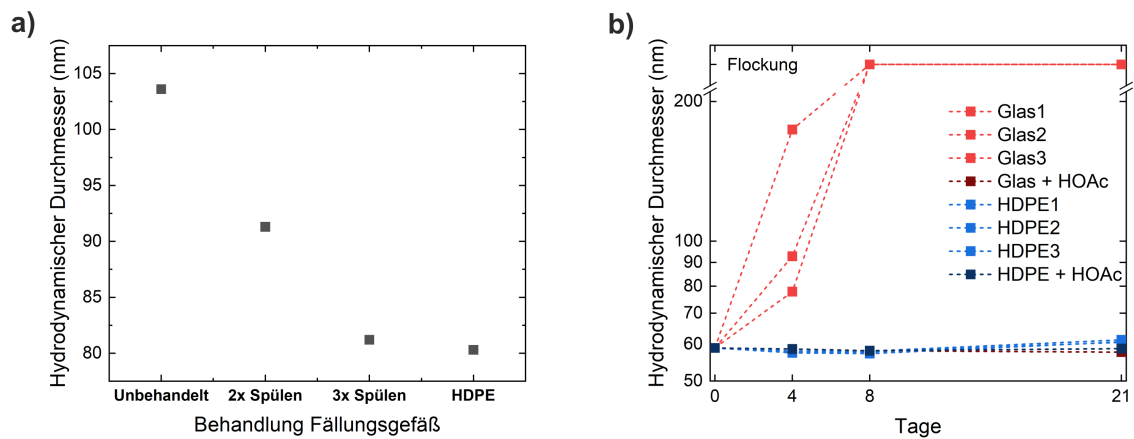
Polymer nachgeliefert wird. Unter Beleuchtung ist dieses Modell jedoch offenbar nicht mehr zutreffend, da bei schneller Zugabe der gesamten Lösung kleinere Partikel erreicht werden als bei Fällung eines einzelnen Tropfens. Möglicherweise wird die Stabilisierung unter Beleuchtung so rasch aufgebaut, dass eine schnelle Zugabe der Polymerlösung nicht zu stärkerer Agglomeration führt. Ebenfalls denkbar ist, dass der höhere Chloroformgehalt bei der schnellen Zugabe einen gewissen stabilisierenden Effekt hat, da er das Polymer etwas länger in Lösung hält. Insgesamt zeigt dieses Experiment einmal mehr die Komplexität des Fällungsprozesses. Zwar bestätigt sich auch hier die überragende Bedeutung einer ausreichenden elektrostatischen Stabilisierung (durch Beleuchtung), für eine genauere Vorhersage der finalen Partikelgröße kann die Mischungskinetik bei der Fällung allerdings nicht vernachlässigt werden. Das komplexe Mischungsverhalten im Becherglas erschwert hier eine eingehendere Untersuchung.

### **Einfluss des Fällungsgefäßes**

Deutlich klarer konnten bisher die Auswirkungen der elektrostatischen Stabilisierung auf die Partikelgröße erfasst werden. Durch gezielte Ladungserzeugung im Fällungsprozess war es möglich, die Partikelgröße zu reduzieren. Daneben konnte auch festgestellt werden, dass sich bereits eine geringfügig erhöhte Ionenkonzentration im Dispersionsmedium nachteilig auf die Partikelgröße sowie die Stabilität der Dispersion auswirkt. Ionische Verunreinigungen sollten bei der Synthese tensidfreier Dispersionen demnach so weit wie möglich vermieden werden. Wie die folgenden Versuche zeigen, können ionische Verunreinigungen auch aus eher unerwarteten Quellen stammen.

In dieser Arbeit wurden zahlreiche Fällungen in kleinen Glasfläschchen (4 ml Gewindeflaschen aus Klarglas) durchgeführt, da diese die Verwendung kleiner Volumina erlaubten. Weiterhin standen praktisch gleich große Fläschchen aus Kunststoff (HDPE) zur Verfügung. Beim direkten Vergleich beider Gefäße zeigte sich, dass die Fällung in den Glasfläschchen zu signifikant größeren Partikeln führte als eine Fällung in den Plastikfläschchen (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:5 in EtOH, im Dunkeln). Bei Verwendung der Glasfläschchen konnte die Partikelgröße reduziert werden, wenn die Fläschchen vorher mit Ethanol ausgespült wurden. Dreimaliges Spülen führte schließlich zur selben Partikelgröße, die auch bei der Fällung im Plastikfläschchen erreicht wurde (Abbildung 6.17a). Offensichtlich hafteten den Glasfläschchen Verunreinigungen an, die durch das Ethanol entfernt werden konnten.

Ein destabilisierender Effekt durch die Glasfläschchen zeigte sich auch bei der Lagerung einer P3HT-Dispersion (aufkonzentriert, verdünnt auf 0,25 g/l). Abbildung 6.17b zeigt die Entwicklung der mittleren Partikelgrößen mehrerer Dispersionen, welche entweder in unbehandelten Glasfläschchen oder in Plastikfläschchen gelagert wurden. In den Glasfläschchen agglomerier-



**Abbildung 6.17:** Die Verwendung von Glasgefäßen hat einen negativen Einfluss auf die Partikelgröße und die Stabilität der darin gelagerten Dispersionen. a) Fällung einer P3HT-Lösung in verschiedenen Reaktionsgefäßen (0,5 g/l P3HT in  $\text{CHCl}_3$ , 1:5 in EtOH, im Dunkeln): In einem unbehandelten Glasfläschchen, in einem Glasfläschchen, das vor der Fällung 2- bzw. 3-mal mit Ethanol ausgespült wurde sowie in einem HDPE-Fläschchen. b) Auswirkung des zur Lagerung einer P3HT-Dispersion (0,25 g/L in EtOH) verwendeten Gefäßes auf die Stabilität der Dispersion. Die Stabilität der Dispersion in Glasgefäßen konnte durch Zusatz von nur 0,1 Vol.-% Essigsäure (HOAc) erheblich gesteigert werden.

ten die Dispersionen bereits nach etwa einer Woche, während die Partikelgrößen in den Plastikfläschchen auch nach drei Wochen noch fast unverändert waren. Interessanterweise konnte die Stabilität der Dispersion in Glasgefäßen durch Zusatz von nur 0,1 Vol.-% Essigsäure (HOAc) erheblich gesteigert werden. Hierbei ist noch unklar, ob die Säure die Nanopartikel selbst stabilisiert, oder ob sie lediglich den destabilisierenden Effekt durch das Glasgefäß verringert. Ein Spülen der Glasgefäße vermeidet die Destabilisierung nur vorübergehend. Auch bei der Fällung in Bechergläsern aus Borosilikatglas wurde beobachtet, dass größere Partikel gebildet wurden, je länger das Nichtlösungsmittel Ethanol vor der Fällung in diesen Glasgefäßen gelagert wurde. Alle Beobachtungen sprechen dafür, dass die Destabilisierung durch lösliche Glasbestandteile verursacht wird. In der Literatur finden sich Hinweise, dass bei kationischen, also positiv geladenen, Nanopartikeln die Verwendung von Glasgefäßen vermieden werden sollte, da ein Herauslösen von anionischen Silikaten zu einer Destabilisierung der Partikel führen kann [68]. Diese Erkenntnisse wurden für alle Fällungen in dieser Arbeit berücksichtigt. Bei Experimenten, bei denen nur die Partikelgröße unmittelbar nach der Fällung von Interesse war, wurden weiterhin Glasgefäße eingesetzt, insbesondere aufgrund ihrer hohen optischen Transparenz. Alle Gefäße wurden zuvor allerdings dreimal mit Ethanol ausgespült. Die Lagerung von Dispersionen erfolgte hingegen ausschließlich in HDPE-Fläschchen.

### Reinheit des Nichtlösungsmittels

Verunreinigungen stellten zudem in dem als Nichtlösungsmittel eingesetzten Ethanol ein großes Problem dar. Über weite Teile dieser Arbeit führte das eingesetzte Ethanol in Analysequalität zu etwa gleich großen Partikeln, sofern die weiteren Parameter während der Fällung (Polymerkonzentration, Beleuchtung, etc.) konstant gehalten wurden. Einige Chargen des selben Produkts führten jedoch zu merklich größeren Partikeln. Vonseiten des Herstellers konnten keine Hinweise erhalten werden, wodurch sich die jeweiligen Chargen unterschieden. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit der Destabilisierung durch Ionen wurde die Leitfähigkeit beider Ethanol-Chargen verglichen. Die Leitfähigkeit lag bei jener Charge, die zu größeren Nanopartikeln führte, tatsächlich etwas höher. Noch deutlicher war die Destabilisierung durch ein „wasserfreies“ Ethanol. Wie sehr einfach durch Zusatz kleiner Mengen Wasser überprüft werden konnte, lag dies hierbei nicht am geringen Wassergehalt des Ethanols. Vielmehr war die Leitfähigkeit in diesem Produkt erheblich erhöht, möglicherweise deswegen, weil es im Gegensatz zum Analyse-Ethanol in Glasflaschen statt in Kunststoffflaschen verpackt war.

Der Einfluss ionischer Verunreinigung wurde durch ihr gezieltes Entfernen untersucht. Dazu wurde ein Mischbettharz als Ionentauscher verwendet, so wie es zur Vollentsalzung von Wasser verwendet wird. Das Harz enthält eine Mischung aus sauren und basischen Ionentauschern, die Kationen durch  $H^+$  und Anionen durch  $OH^-$  ersetzen. In der Summe wird dabei elektrisch neutrales  $H_2O$  freigesetzt.

Die unterschiedlichen Partikelgrößen sowie die jeweiligen Leitfähigkeiten der verschiedenen Ethanol-Chargen vor und nach Behandlung mit dem Ionentauscher sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Insbesondere bei den letzteren zwei Chargen zeigt sich, dass der Ionentauscher die Leitfähigkeit deutlich verringern konnte und dass anschließende Fällungen mit dem behandelten Ethanol zu deutlich kleineren Partikeln führten. Die Auswirkung der Ionen war in allen Versuchen bei der Fällung im Dunkeln deutlich signifikanter als bei der Fällung unter Beleuchtung. Lediglich bei der ersten Charge trat durch Behandlung mit dem Ionentauscher eine geringfügige Verschlechterung auf. Möglicherweise liegt hier die Grenze der Wirksamkeit der Ionentauscher oder das Harz selbst gibt geringe Mengen destabilisierender Verbindungen an das Lösungsmittel ab.

Ionische Verunreinigungen sind demnach bei der Wahl des Nichtlösungsmittels zu beachten und möglichst zu vermeiden. Im Falle der hier getesteten Chargen genügten so geringe Ionenkonzentrationen, dass diese nicht in den Analysezertifikaten der Hersteller erfasst waren. Ein weiterer Risikofaktor ist die Lagerung des Ethanols in Glasflaschen, da das Lösungsmittel ionische Glasbestandteile zu lösen vermag.

**Tabelle 6.5:** Abhängigkeit der Partikelgröße bei Fällung einer P3HT-Lösung von der Charge des Nichtlösungsmittels Ethanol (0,5 g/l P3HT, 1:4 in EtOH, dunkel oder 100 W/m<sup>2</sup> Weißlicht). Die Leitfähigkeit wurde als der Stromfluss bei Anlegen einer Spannung von 150 V an eine mit dem jeweiligen Ethanol gefüllte „Dip Cell“ im Malvern Zetasizer Nano ZS gemessen.

Ethanol-Charge und Behandlung	Hydrodyn. Durchmesser (nm)		Stromfluss in „Dip Cell“ bei 150 V (µA)
	im Dunkeln	unter Beleuchtung	
„Analyse # 1“, unbehandelt	87,2 ± 0,7	46,2 ± 1,0	21,6 ± 0,6
„Analyse # 1“, deionisiert	94,1 ± 0,9	45,2 ± 0,3	29,9 ± 0,6
„Analyse # 2“, unbehandelt	117,9 ± 1,0	51,1 ± 0,4	45 ± 2
„Analyse # 2“, deionisiert	94,1 ± 0,8	46,6 ± 0,4	17,7 ± 0,5
„Wasserfrei“, unbehandelt	1020 ± 30	70,0 ± 0,4	425 ± 13
„Wasserfrei“, deionisiert	99,0 ± 0,7	49,5 ± 0,1	43,1 ± 1,5

Die Erkenntnisse stellen eine Herausforderung für die Reproduzierbarkeit der Fällungen dar. Um diese zu gewährleisten ist es wichtig, eine Ethanol-Charge mit möglichst geringer Leitfähigkeit zu verwenden und diese in Kunststoffflaschen zu lagern. Ionische Verunreinigungen können durch Behandlung mit einem Mischbettharz reduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die meisten Versuche mit der Ethanol-Charge durchgeführt, die in Tabelle 6.5 als „Analyse # 1“ bezeichnet ist. Alternativ kam die Ethanol-Charge mit der Bezeichnung „Analyse # 2“ nach Behandlung mit einem Ionentauscher zum Einsatz. Letztere äußert sich vor allem durch geringfügig größere Partikel bei der Fällung im Dunkeln.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen, dass für eine gute Reproduzierbarkeit der Fällung zahlreiche, auf den ersten Blick nicht offensichtliche bzw. versteckte, Parameter kontrolliert werden müssen. Während das Mischungsverhältnis zwischen Lösung und Nichtlösungsmittel keinen besonders großen Einfluss hat, müssen weitere Parameter stärker in den Fokus genommen werden: Eine geringe Variation der Zugabegeschwindigkeit führt zwar ebenfalls nicht zu stark schwankenden Partikelgrößen, allerdings ist der Unterschied zwischen sehr schneller und tröpfchenweiser Zugabe durchaus signifikant. Ionische Verunreinigungen können aus unerwarteten Quellen stammen, wie etwa aus saubereren Glasgefäßen oder aus vermeintlich hoch reinen Lösungsmitteln. Ihre Kontrolle ist wichtig, um reproduzierbare Fällungen durchzuführen.



## 7 Übertragbarkeit der Fällungsmethode auf weitere Halbleiter

In den vorausgegangenen Kapiteln 5 und 6 wurden anhand der Fällung von P3HT in Ethanol die Grundlagen der Partikelbildung und -stabilisierung untersucht. Inhalt des folgenden Kapitels ist nun die Frage nach der Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf weitere Dispersionsmedien und vor allem auf weitere organische Halbleiter. Dies schließt die Fragestellung mit ein, weshalb P3HT in Ethanol im Vergleich zu anderen organischen Halbleitern besonders stabile Dispersionen bildet.

### 7.1 Einfluss des Nichtlösungsmittels

Eine wichtige Begründung für die Wahl von Ethanol als Nichtlösungsmittel war dessen relative Ungiftigkeit [24]. Methanol ist aus chemischer Sicht eben so gut als Dispersionsmedium geeignet [22], ist allerdings deutlich giftiger. In Bezug auf das Gefahrenpotential stellt Wasser ein ideales Dispersionsmedium dar, allerdings war die Herstellung von organischen Halbleiterdispersionen in diesem Medium ohne Zusatz von Tensiden wenig erfolgreich [24]. Im Folgenden werden verschiedene Nichtlösungsmittel bei der Fällung von P3HT untersucht, um weitere Erkenntnisse über die Stabilisierung der Nanopartikel zu gewinnen und um die für Anwendungszwecke geeignetsten Dispersionsmedien zu identifizieren.

In den Kapiteln 5 und 6 wurde eine Reaktion zwischen Nanopartikeln und Dispersionsmedium als Ursache der Ladungserzeugung angenommen. Vergleichbare Theorien finden sich in der Literatur zu anderen Klassen von Nanopartikeln. So stellte Labib speziell bei Dispersionen von Metalloxid-Nanopartikeln eine Beziehung zwischen der „Donor Number“ (DN) bzw. der „Acceptor Number“ (AN) des Dispersionsmediums und dem Vorzeichen der Oberflächenladung der Nanopartikel [125] her. Das Konzept der DN und AN wurde von Gutmann und anderen als experimentell bestimmbares Maß für die Lewis-Basizität bzw. Lewis-Acidität von Molekülen eingeführt [126, 127]. Die DN misst hierbei die Lewis-Basizität und damit die Fähigkeit eines Moleküls, als Elektronenpaar-Donator mit Lewis-Säuren zu reagieren. Umgekehrt ist die AN ein Maß für die Stärke einer Lewis-Säure, in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion als Elektronenpaar-Akzeptor zu reagieren. Der Zusammenhang zwischen Partikelladung und Säure- bzw. Basenstärke des Dispersionsmediums erscheint insofern sinnvoll, als dass die Na-

tur von Lewis-Säure-Base-Reaktionen von der Bildung molekularer Komplexe bis hin zu einem vollständigen Elektronentransfer reichen kann [128]. Sabatino et al. hoben entsprechend eine Korrelation der DN mit dem HOMO (bzw. dem Ionisationspotential) und der AN mit dem LUMO (bzw. der Elektronenaffinität) des Lösungsmittels hervor [129].

Zur Untersuchung und Validierung dieser Theorie wurde P3HT in verschiedenen Dispersionsmedien (Nichtlösungsmittel, NLM) gefällt und die resultierende Partikelgröße mit den jeweiligen AN und DN des Dispersionsmediums verglichen. Die Fällungen gingen diesmal von einer P3HT-Lösung in Tetrahydrofuran (THF) aus, da einige der Nichtlösungsmittel, insbesondere Wasser, mit Chloroform schlecht mischbar sind. Alle Fällungen wurden jeweils einmal im Dunkeln und einmal unter Beleuchtung durchgeführt (0,5 g/l P3HT in THF, 1:5 in NLM, dunkel oder unter Beleuchtung mit Weißlicht, ca. 10 W/m<sup>2</sup>). Die Resultate sind in Tabelle 7.1 nach aufsteigender Partikelgröße in der beleuchteten Fällung angeordnet. Die Priorisierung der Fällung unter Beleuchtung berücksichtigt die Erkenntnis aus dem vorherigen Kapitel 6, dass sich etwaig vorhandene ionische Verunreinigungen bei Fällung unter Beleuchtung weniger drastisch auf die Partikelgröße auswirken als im Dunkeln.

Bei Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die kleinsten Nanopartikel unter Beleuchtung durchgängig in Alkoholen oder Carbonsäuren gebildet wurden.<sup>1</sup> Bei diesen Dispersionsmedien handelt es sich um protische Lösungsmittel, sie können also ein Proton an eine Base abgeben. Da protische (Brønsted-) Säuren stets auch Lewis-Säuren sind, besitzen sie allesamt eine hohe AN [128]. Die Fällungen in den beiden letztgenannten Dispersionsmedien, Pyridin und DMSO, führten zu sehr instabilen Dispersionen. Im Gegensatz zu den protischen Lösungsmitteln besitzen diese Dispersionsmedien eine sehr geringe AN, dafür aber eine hohe DN.

Der Zusammenhang zwischen hoher AN und kleinen Partikeln bestätigt sich nicht ganz bei allen Dispersionsmedien: Den deutlichsten Ausreißer stellt Wasser dar, das trotz sehr hoher AN und trotz seiner Einstufung als protisches Lösungsmittel nur sehr instabile Dispersionen hervorbrachte. Da Wasser mit seinen Eigenschaften eine gewisse Sonderrolle einnimmt, wird es an späterer Stelle in diesem Abschnitt noch eingehender betrachtet. Aceton stellt mit seiner niedrigen AN eine eher schlechte Lewis-Säure dar, dennoch bilden sich in diesem Medium relativ kleine Nanopartikel. Beim chemisch ähnlichen, wenn auch etwas unpolaren 2-Butanon entsprechen die beobachteten großen Partikel wieder eher dem vermuteten Zusammenhang von geringer AN und instabiler Dispersion.

Im Dunkeln ist der Trend der Partikelgrößen insgesamt ähnlich, jedoch kommt es insbesondere in der Gruppe der Alkohole zu Ausreißern hin zu sehr großen Partikeln. Eine plausible Erklä-

---

<sup>1</sup> Für die in Tabelle 7.1 fehlenden Parameter wird angenommen, dass sie den jeweiligen Parametern von Lösungsmitteln aus derselben Substanzklasse (z.B. Alkohole, Carbonsäuren oder Ketone) sehr ähnlich sind.



**Tabelle 7.1:** Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung in verschiedene Nichtlösungsmittel im Dunkeln oder unter Beleuchtung (0,5 g/l P3HT in THF, 1:5 in NLM, dunkel oder unter Beleuchtung mit Weißlicht, ca. 10 W/m<sup>2</sup>).

Dispersionsmedium	AN [125, 126, 130]	DN [126, 131]	Durchmesser nach Fällung (nm)	
			Unter Beleuchtung	Im Dunkeln
Isopropanol	33,5	21,1	58	170
Butanol	30,7	19,5	62	228
Essigsäure	52,9	20	77	122
Methanol	41,3	19	78	157
Ethanol	37,1	19,2	80	350
Buttersäure	-	-	85	164
Propionsäure	-	-	100	123
Ameisensäure	-	-	102	120
Aceton	12,5	17	102	151
2-Butanon	-	-	333	>1000
Wasser	54,8	18	376	555
Ethylacetat	-	17,1	420	293
Pyridin	14,2	33,1	750	>1000
DMSO	19,3	29,8	800	950

rung dafür ist, dass sich ionische Verunreinigungen im Dunkeln stärker auf die Partikelgröße auswirken – so wie dies in Abschnitt 6.1.3 bereits bei Ethanol beobachtet wurde.

Trotz einzelner Abweichungen zeigt die Versuchsreihe einen Zusammenhang zwischen hoher AN des Dispersionsmediums und einer geringen Partikelgröße. Sie unterstützt damit die Theorie, dass genau dann stabile P3HT-Dispersionen und kleine Nanopartikel gebildet werden, wenn die Partikel durch einen Ladungstransfer mit dem Dispersionsmedium eine ausreichend hohe positive Ladung erreichen. Die Tatsache, dass die Dispersionsmedien, welche zur höchsten Stabilisierung führen, allesamt protische Lösungsmittel sind, legt zudem nahe, dass der Ladungstransfer in Form einer Protonierung abläuft. Der Elektronenakzeptor bei der Reaktion eines Alkohols oder einer Carbonsäure ROH mit einer Lewis-Base B ist aufgrund seiner geringen Elektronendichte das Proton der Hydroxylgruppe. Der vollständige Protonentransfer stellt einen Extremfall dieser Reaktion dar [128]:



Zur Erklärung geringfügiger Abstufungen in den Partikelgrößen erscheint die elektrostatische Stabilisierung weniger geeignet. Beispiele für weitere Einflussfaktoren aus dem vorausgegangenen Kapitel 6 sind Änderungen der Partikelgröße mit der Zugabegeschwindigkeit der Lösung oder mit der Polymerkonzentration. Beim Wechsel des Lösungsmittels und des Nichtlösungsmittels ändern sich nun sowohl die Löslichkeiten des Polymers in beiden Flüssigkeiten als auch die Mischbarkeit von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel.

In der Literatur finden sich einige Beobachtungen zur Auswirkung dieser Parameter auf die Partikelgröße bei einer Fällung: Huang und Zhang fanden heraus, dass bei Fällung des Polymers Poly(lactid-co-Glycolid) (PLGA) aus verschiedenen Lösungsmitteln in Wasser eine besonders schnelle Diffusion des Lösungsmittels in die wässrige Phase, also eine schnelle Durchmischung, die Bildung kleinerer Nanopartikel förderte [132]. Xie et al. fällten P3HT:ICBA-Lösungen aus Chloroform in verschiedene Alkohole und stellten dabei fest, dass in den langkettigen Alkoholen kleinere Partikel gebildet wurden [19]. Die Autoren führten dies auf die bessere Löslichkeit der organischen Halbleiter in den langkettigen Alkoholen zurück, ohne jedoch einen zugrundeliegenden Mechanismus zu beschreiben. Nikoubashman et al. sowie Li et al. fokussierten sich in ihrem experimentellen und theoretischen Studien auf die Mischzeit zwischen Lösung und Nichtlösungsmittel als wichtigen Einflussfaktor auf die Partikelgröße [61, 71]. Sie führten ihre Fällungen durch Zusammenführen zweier Flüssigkeitsströme in einem Mischer durch, sodass die Mischzeit näherungsweise mit der Flussgeschwindigkeit zusammenhing. Eine langsamere Durchmischung führte in ihren Experimenten zu größeren Partikeln, was sie durch einen stetigen Austausch des Lösungsmittels gegen das Nichtlösungsmittel simulierten [71]. Bei langsamerer Durchmischung setzte die Agglomeration entsprechend später ein, hielt jedoch über einen längeren Zeitraum bzw. bis zu einer höheren Partikelgröße an, bevor die Partikel eine ausreichende Stabilität erreichten.

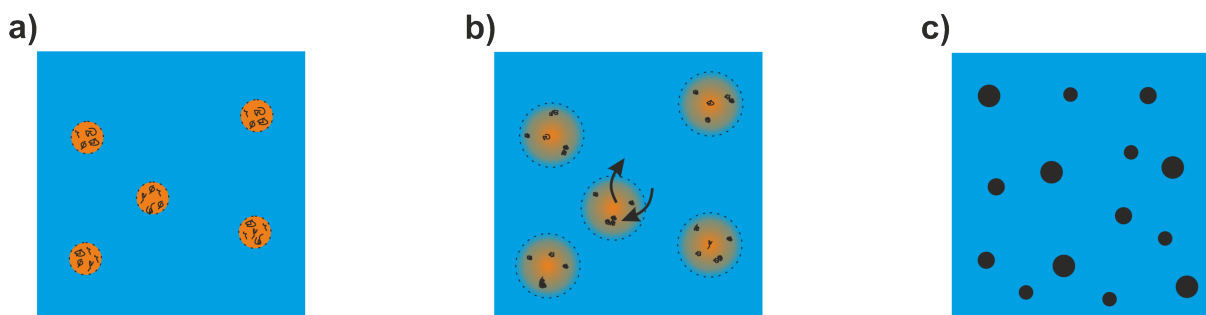
Die Durchmischung bei der Fällung im Becherglas läuft weit weniger kontrolliert ab. Dennoch ist es wünschenswert, sinnvolle Annahmen für den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel treffen zu können. Dazu wird das nachfolgend beschriebene und in Abbildung 7.1 veranschaulichte Modell angenommen:

Beim Fällungsvorgang verteilt sich die Polymerlösung zunächst fein im Dispersionsmedium, was in Abbildung 7.1 in Form kleiner Tröpfchen angedeutet ist. Durch Diffusion werden anschließend die Lösungsmittelmoleküle in den Tröpfchen gegen Moleküle des Nichtlösungsmittels ausgetauscht. Ab einem gewissen Punkt der Durchmischung ist eine so niedrige Lösungsmittelgüte in der direkten Umgebung der gelösten Polymere erreicht, dass die Polymerketten kollabieren und die Agglomeration einsetzt. Gleichzeitig baut sich durch Reaktion mit dem

Nichtlösungsmittel eine Partikelladung auf. Das weitere Wachstum findet durch Agglomeration statt, bis die Partikel eine ausreichende kolloidale Stabilität erreichen. Je früher im Mischvorgang die Agglomeration einsetzt, desto höher ist noch die Polymerkonzentration in den Lösungsmitteltröpfchen. Die Agglomeration läuft dann schneller ab, während die Ladungserzeugung wegen fehlendem Kontakt mit dem Nichtlösungsmittel langsamer vonstatten geht. Die Eigenschaften von Lösungsmittel (LM), Nichtlösungsmittel (NLM) und Polymer tragen nach diesem Modell wie folgt zur Partikelgröße bei:

- Die Mischbarkeit von LM und NLM bestimmt die Zeit bis zur homogenen Durchmischung. Eine bessere Mischbarkeit reduziert die Mischzeit. In der Regel setzt der Agglomerationsprozess in den Lösungsmitteltröpfchen bereits vor Erreichen einer vollständigen Durchmischung ein. Vor der vollständigen Durchmischung läuft die Agglomeration schneller ab, da die lokale Polymerkonzentration höher ist und die Ladungserzeugung durch Reaktion mit dem NLM noch nicht so weit fortgeschritten. Dementsprechend führt eine bessere Mischbarkeit und damit schnellere Durchmischung von LM und NLM zu kleineren Partikeln.
- Eine gute Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel bewirkt, dass die Agglomeration erst bei Austausch eines großen Teils des LM durch das NLM einsetzt. Die Konzentration ist bei Einsetzen der Agglomeration dann bereits geringer, die Stabilisierung durch den Ladungstransfer mit dem NLM wird schneller erreicht. Somit entstehen kleinere Partikel.
- Eine bessere Löslichkeit des Polymers im NLM führt ebenfalls dazu, dass ein höherer Anteil LM gegen NLM ausgetauscht werden muss, bevor die Agglomeration einsetzt. Die Agglomeration beginnt somit erst nach recht weit fortgeschrittener Durchmischung und somit bei niedrigerer Konzentration, was nach diesem Modell zu kleineren Partikelgrößen führt. Das Polymer darf dabei jedoch nicht zu gut im NLM löslich sein, da sonst keine Fällung stattfindet.
- Eine Erhöhung der Ausgangskonzentration der Polymerlösung führt zu einer früher einsetzenden und rascheren Agglomeration und bringt somit größere Partikel hervor. Dies wurde bereits im vorausgegangenen Kapitel in Abschnitt 6.2 diskutiert.
- Nach Ende des Mischungsprozesses bestimmt die elektrostatische Stabilisierung darüber, ob die Nanopartikel weiter durch Agglomeration wachsen oder ob eine stabile Dispersion erreicht ist.

Das Modell stellt eine mögliche Erklärung für einige der Ergebnisse in Tabelle 7.1 dar:



**Abbildung 7.1:** Modellvorstellung zum Einfluss des Nichtlösungsmittels auf den Fällungsprozess. a) Mechanische Verteilung der Polymerlösung (orange) im Nichtlösungsmittel (blau). b) Austausch des Lösungsmittels mit Nichtlösungsmittel durch Diffusion. Die Lösungsmittelgüte für das Polymer nimmt dabei ab, bis die Polymerketten kollabieren und die Agglomeration einsetzt. c) Nach abgeschlossener Durchmischung bestimmen Agglomeration und Stabilisierung das weitere Wachstum sowie die finale Partikelgröße.

- Die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt zu größeren Nanopartikeln als die Verwendung von Chloroform (siehe Fällungen von P3HT aus Chloroform-Lösung in Ethanol in den Kapiteln 5 und 6). Nach dem Modell liegt die Ursache darin, dass P3HT in THF schlechter löslich ist als in  $\text{CHCl}_3$  und die Agglomeration somit zu einem früheren Zeitpunkt einsetzt.
- Die Partikelgrößen in den langkettigen Alkoholen liegen unterhalb derjenigen in den kurzkettigen Alkoholen Ethanol und Methanol. Dadurch, dass die langkettigen Alkohole weniger polar sind, ist es plausibel, dass die Lösungsmittelqualität bei Durchmischung mit der Lösung weniger stark absinkt - die Agglomeration setzt später ein und die Partikel werden etwas kleiner. Als weitere Erklärung ist hier allerdings auch plausibel, dass die unpolare Alkohole geringere Mengen destabilisierender Ionen zu lösen vermögen.
- Wasser ist sehr polar und bildet ein Netzwerk starker Wasserstoffbrückenbindungen. Damit ist eine langsame Durchmischung mit THF, aber gleichzeitig eine rasche Absenkung der Lösungsmittelqualität für P3HT zu erwarten. Nach dem Modell führt beides zu großen Partikeln.

Obwohl sie die Partikelgröße direkt nach der Fällung nicht allein erklären kann, bleibt die elektrostatische Stabilisierung ein zentraler Parameter: Ohne ausreichende Stabilisierung agglomeriert die Dispersion nach Ende des Fällungsprozesses. Hierfür stellt die Fällung in den Nichtlösungsmitteln Isopropanol und Butanol ein gutes Beispiel dar: Zwar entstanden hier zunächst etwas kleinere Partikel als bei Fällung in Ethanol, allerdings wiesen die resultierenden Dispersionen eine geringere Stabilität beim Aufkonzentrieren auf. Die AN von Isopropanol und Butanol liegen niedriger als jene von Ethanol, was die geringere elektrostatische Stabilität plausibel erscheinen lässt.

a)



b)



**Abbildung 7.2:** Stabilisierte Dispersionen in aprotischen Dispersionsmedien. a) P3HT in Hexan (0,5 g/l in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in Hexan). Die linke Probe wurde unter Zusatz von 4 Gew.-%  $\text{F}_4\text{TCNQ}$ , relativ zu P3HT, gefällt, ist stabil und wies nach 3 Monaten noch eine Partikelgröße von etwa 200 nm auf. Die rechte Probe ohne Zusatz enthält zahlreiche Agglomerate und Ablagerungen am Fläschchen, die Flockung trat bereits kurz nach Fällung auf. b) P3HT in Acetonitril (0,5 g/l in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in Acetonitril, im Dunkeln). Die linke, stabile Dispersion wurde unter Zusatz von 100 Gew.-% p-TsOH, relativ zu P3HT, gefällt. Unmittelbar nach der Fällung lagen die Partikelgrößen bei etwa 50 nm mit p-TsOH und bei 80 nm ohne p-TsOH. Die Probe ohne Säure (rechts) flockte nach einigen Tagen aus.

### Zusätzliche Stabilisierung durch chemische Reaktionen

In Dispersionsmedien, welche intrinsisch keinen ausreichenden Ladungstransfer mit dem Polymer erlauben, kann eine Stabilisierung durch Additive herbeigeführt werden. So ist es in dem sehr unpolaren Nichtlösungsmittel Hexan durch Zusatz des Oxidationsmittel  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  möglich, eine über viele Wochen stabile Dispersion zu erhalten (Abbildung 7.2a). In Acetonitril ermöglicht die Protonierung von P3HT mit para-Toluolsulfonsäure (p-TsOH) eine elektrostatische Stabilisierung, was ebenfalls zu einer langzeitstabilen Dispersion führt (Abbildung 7.2b). Bei Ethanol wurde die Ladungserzeugung durch Säure zwar ebenfalls nachgewiesen, in der Praxis führte der Säurezusatz jedoch zu instabilen Dispersionen (siehe Abschnitt 6.1.2). Eine plausible Erklärung ist die geringere Dissoziation der Säure in Acetonitril im Vergleich zu Ethanol, wodurch weniger destabilisierende Ionen gebildet werden (für p-TsOH in Ethanol konnten keine Angaben gefunden werden, die Dissoziationskonstanten  $K_a$  der meisten Säuren in Methanol liegen jedoch um mehrere Größenordnungen über denen in Acetonitril [133]).

### Stabilisierung von P3HT in Wasser

Während in vielen Dispersionsmedien die Bildung stabiler Nanopartikel mit einer hohen Lewis- bzw. Brønsted-Acidität des Dispersionsmediums korrelierte, trifft dies für Wasser nicht zu. Da die Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium, zumindest aus toxikologischen und sicherheitstechnischen Gründen, sehr erstrebenswert ist, wird dessen „Sonderstellung“ im Folgenden näher untersucht.

Wie bereits erwähnt, kann Chloroform nicht als Lösungsmittel für die Fällung in Wasser verwendet werden, da die beiden Flüssigkeiten sehr schlecht mischbar sind. Als Alternative bleibt THF, das bei Raumtemperatur in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist und ebenfalls ein Lösungsmittel für P3HT darstellt (wobei P3HT in THF weniger gut löslich ist als in  $\text{CHCl}_3$ ).

Die in Tabelle 7.1 gezeigte Fällung von P3HT aus THF in Wasser lieferte bei einer Konzentration von 0,5 g/l unerwünscht große Nanopartikel, die mittlere Partikelgröße lag weit über 100 nm. Daher wurden im Folgenden nur 0,1 g/l P3HT in der Ausgangslösung verwendet. Die Fällung dieser niedrig konzentrierten P3HT-Lösung lieferte bei Fällung im Dunkeln eine mittlere Partikelgröße von  $142 \pm 2$  nm, unter Beleuchtung mit Weißlicht gelang eine Reduktion auf  $123 \pm 1$  nm.

Der größte Unterschied zu allen anderen Dispersionsmedien fiel bei der Messung der elektrophoretischen Mobilität der in Wasser dispergierten Nanopartikel auf. Diese lag bei  $-1,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ , die Partikel trugen also eine negative Oberflächenladung. Dies widerspricht ganz klar der bisher verfolgten Theorie der Ladungserzeugung durch Protonierung von P3HT oder durch Elektronentransfer vom Polymer in das Dispersionsmedium. Tatsächlich finden sich in der Literatur in experimentellen Studien zahlreiche Hinweise darauf, dass (hydrophobe) Oberflächen in Wasser in den meisten Fällen eine negative Ladung tragen [61, 134–136]. Dies wird auf eine bevorzugte Adsorption von Hydroxidionen im Bereich der Grenzfläche zurückgeführt, eine Annahme, die auch durch die pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung gestützt wird [134, 135].

Auch in dieser Arbeit konnte die pH-Abhängigkeit der Partikelladung in Wasser bestätigt werden, wie in Tabelle 7.2 anhand von P3HT-Nanopartikeln (0,1 g/l in THF, 1:4 in Wasser, beleuchtet mit Weißlicht,  $10 \text{ W/m}^2$ ) sowie anhand von Polystyrol-Nanopartikeln (1 g/l in THF, 1:5 in Wasser) dargestellt ist. Durch Zusatz einer Base wurde das Zeta-Potential negativer, durch Säurezusatz positiver. Da eine Base den pH-Wert und somit die Hydroxidionen-Konzentration erhöht, korrelieren die Beobachtungen mit den genannten Erklärungen aus der Literatur.

Die zunehmende Oberflächenladung im Alkalischen geht auch mit einer Stabilisierung während der Fällung einher, wie in Tabelle 7.3 gezeigt ist. Unter sauren Bedingungen wurde keine stabile P3HT-Dispersion bei Fällung in Wasser erreicht, unter alkalischen Bedingungen konnten jedoch

**Tabelle 7.2:** Abhängigkeit des Oberflächenpotentials von Säure- oder Basengehalt einer wässrigen Dispersion hydrophober Nanopartikel (P3HT: 0,1 g/l in THF, 1:4 in Wasser, beleuchtet ( $10 \text{ W/m}^2$ ) sowie Polystyrol: 1 g/l in THF, 1:5 in deionisiertem Wasser). Nach der Fällung wurden saure Bedingungen durch Zusatz von Essigsäure und alkalische Bedingungen durch Zusatz von Pyridin oder Ammoniak-Lösung erreicht. Das Zeta-Potential wurde mittels Helmholtz-Smoluchowski-Näherung aus der jeweiligen elektrophoretischen Mobilität berechnet.

Nanopartikel Material	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)	Zeta-Potential (mV)		
		im Säuren	im Neutralen	im Alkalischen
P3HT	$123,2 \pm 0,2$	$-6,3 \pm 0,3$	$-23,4 \pm 0,7$	$-50 \pm 2$
Polystyrol	$216 \pm 3$	$-5 \pm 3$	$-28,0 \pm 0,2$	$-47 \pm 3$

**Tabelle 7.3:** Fällung von P3HT in Wasser unter verschiedenen sauren oder basischen Bedingungen sowie im Dunkeln (0,1 g/l in THF, 1:4 in Wasser mit Säurezusatz (Essigsäure, HOAc) oder Basenzusatz (Ammoniak-Lösung,  $\text{NH}_3$ )).

Bedingungen (Sauer/neutral/alkalisch)	Beleuchtung	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)	
		direkt nach Fällung	nach 10 Tagen
Neutral	Dunkel	$142 \pm 2$	$142 \pm 2$
Neutral	$10 \text{ W/m}^2$	$123,2 \pm 0,2$	$124,3 \pm 1,2$
Sauer (0,5 Vol.-% HOAc)	$10 \text{ W/m}^2$	koaguliert	koaguliert
Alkalisch (1 Gew.-% $\text{NH}_3$ )	$10 \text{ W/m}^2$	$102,4 \pm 0,4$	$102,3 \pm 0,8$

kleinere Partikel als im Neutralen hergestellt werden. Mit Ausnahme von der Fällung im Säuren zeigten alle Dispersionen auch nach 10 Tagen eine unveränderte Partikelgröße.

Die Verwendung verschiedener Dispersionsmedien für P3HT hat zwei wesentliche Erkenntnisse gebracht. Zum einen zeigte sich, dass das Polymer in polar-protischen Lösungsmitteln intrinsisch stabile Dispersionen mit der Fällungsmethode bildet. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Stabilisierung durch einen Ladungstransfer, wahrscheinlich durch eine Protonierung des Polymers, erfolgt. Dies galt nicht für Wasser, für das jedoch ein gänzlich anderer Stabilisierungsmechanismus nachgewiesen wurde, welcher zu negativ geladenen Partikeln führt und auf der Adsorption von Hydroxidionen beruht. Darüber hinaus verdeutlichte die Verwendung verschiedenartiger Nichtlösungsmittel, dass neben der notwendigen Voraussetzung einer ausreichenden elektrostatischen Stabilisierung auch die Fällungskinetik einen wesentlichen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Hierzu wurde ein Modell aufgestellt, das die unterschiedlichen Misch-

barkeiten von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel sowie die unterschiedlichen Löslichkeiten des Polymers in Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel mit der Partikelgröße verknüpft.

Für Anwendungen erscheint Ethanol auch nach diesem Abschnitt als sehr geeignetes Dispersionsmedium für P3HT. Gegen die Verwendung aprotischer Lösungsmittel spricht die unzureichende Stabilisierung von P3HT ohne Additive. Isopropanol und Butanol führten zwar zur Bildung kleiner Nanopartikel, die Dispersionen wiesen in diesen Medien jedoch eine etwas geringere Langzeitstabilität auf als in Ethanol. Methanol ist aus chemischer Sicht gut geeignet, aufgrund seiner höheren Giftigkeit aber für praktische Anwendungen weniger gut zu handhaben als Ethanol. Die Carbonsäuren bringen das Problem mit sich, dass sie als Säuren gegenüber vielen Materialien korrosiv sind. In Wasser wurden stabile Dispersionen mit Partikelgrößen im Bereich von 100 nm nur mit sehr niedriger Ausgangskonzentration erreicht.

### 7.2 Übertragung der Fällungsmethode auf weitere Polymere

Als Ausgangspunkt für den folgenden Abschnitt steht die Tatsache, dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, P3HT in den Dispersionen „einfach“ durch ein anderes, kommerziell erhältliches, halbleitendes Polymer zu ersetzen. Während P3HT unter einer großen Bandbreite von Fällungsbedingungen und Konzentrationen sowie in Mischung mit dem Elektronenakzeptor ICBA stabile Dispersionen bildet, führte eine Fällung der meisten anderen halbleitenden Polymere zur raschen Koagulation der resultierenden Dispersionen. Lediglich im Bereich sehr starker Verdünnung lassen sich metastabile Dispersionen ohne sichtbare oder messbare Agglomerate herstellen – nach Abschnitt 5.2 dürfte dies vor allem an der sehr langsamen Agglomeration bei niedriger Konzentration liegen.

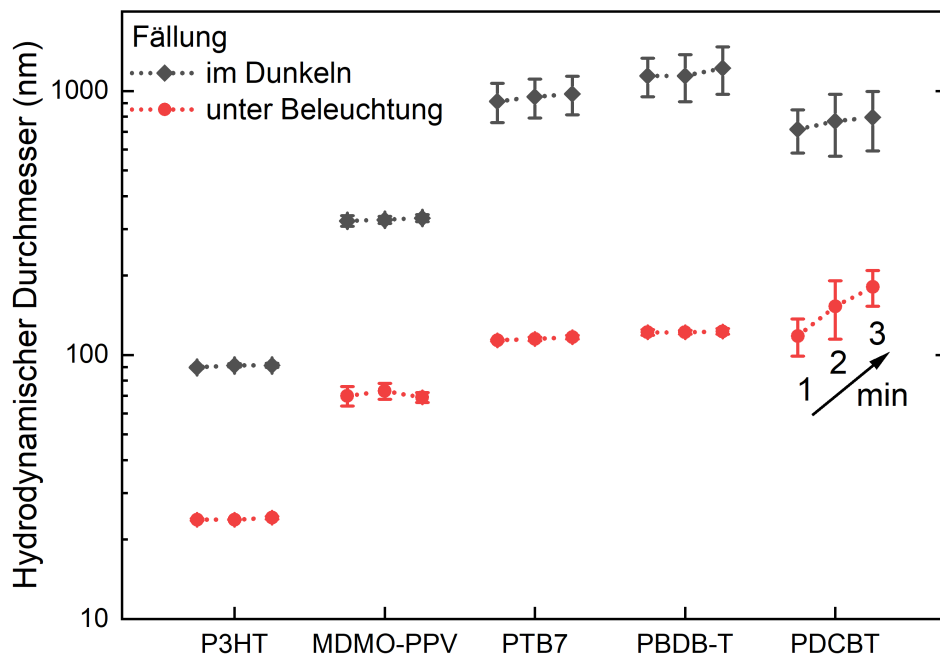
Die Vielfalt der halbleitenden Polymere ist sehr groß und es ist nicht auf Anhieb ersichtlich, weshalb P3HT mit der Fällungsmethode so außergewöhnlich stabile Dispersionen bildet. Dieser Frage wird im Folgenden nachgegangen. Von den zahlreichen Polymeren, die keine stabilen Dispersionen bilden, wird nur eine kleine, stellvertretende Auswahl vorgestellt.

Da sich für P3HT Ethanol als das geeignetste Dispersionsmedium herausstellte, wurde dieses zumeist auch für die Fällungen anderer Polymere verwendet. Die Konzentration der Ausgangslösung stellte sich als stark limitierender Parameter heraus, sodass diese meist niedriger als 0,5 g/l gewählt wurde. Da bei der Fällung von P3HT zudem die Beleuchtungssituation von herausragender Bedeutung für die Partikelgröße war, wurde dies auch bei der Fällung anderer Polymere berücksichtigt. Abbildung 7.3 zeigt die Fällung einer kleinen Auswahl anderer Polymere (MDMO-PPV, PTB7, PBDB-T sowie PDCBT)<sup>2</sup> unter Beleuchtung (etwa 750 W/m<sup>2</sup> weiße LED) sowie im Dunkeln. Um einer etwaigen Instabilität Rechnung zu tragen, wurden

---

<sup>2</sup> Namen und Strukturformeln der Polymere finden sich im Anhang B.





**Abbildung 7.3:** Fällung verschiedener halbleitender Polymere im Dunkeln oder unter Beleuchtung (0,1 g/l in Chloroform, 1:5 in Ethanol, dunkel oder 750 W/m<sup>2</sup> Weißlicht). Die drei Datenpunkte für jede Messung sind nach etwa 1, 2 und 3 Minuten nach der Fällung aufgenommen (wie bei PDCBT angedeutet). Die Fehlerbalken ergeben sich aus drei unabhängigen Fällungen.

die DLS-Messungen stets mit möglichst derselben zeitlichen Verzögerung nach der Fällung durchgeführt.

Bei Fällung im Dunkeln wurden sehr instabile Dispersionen mit zumeist sehr großen (mehrere 100 nm) Partikeln gebildet. Eine Ausnahme hiervon stellt P3HT dar. Weiterhin zeigt MDMO-PPV mit mittleren Partikelgrößen von etwas über 300 nm nur eine mäßig starke Agglomeration. Unter Beleuchtung wurden in allen Fällen signifikant kleinere Nanopartikel mit Partikelgrößen im Bereich von 100 nm erhalten. P3HT lag hier noch deutlich darunter und auch MDMO-PPV lieferte mit 70 nm vergleichsweise kleine Nanopartikel. Eine ausreichende Langzeitstabilität konnte allerdings nur P3HT vorweisen. Alle anderen Dispersionen flockten nach wenigen Stunden bis Tagen bzw. spätestens beim Versuch, die Dispersionen aufzukonzentrieren, aus.

Offenbar nimmt die Beleuchtung bei der Fällung anderer halbleitender Polymere einen ähnlichen Stellenwert ein wie bei P3HT. Die Wellenlängenabhängigkeit des Effekts wurde hier nicht näher untersucht, allerdings ist die verwendete weiße LED in der Lage, alle getesteten Poly-

mere breitbandig optisch anzuregen. Die getesteten Polymere finden allesamt als Elektronendonatoren in organischen Solarzellen Verwendung, ein Ladungstransfer aus dem elektronisch angeregten Zustand ist hier also ebenso plausibel wie bei P3HT. Bei Fällung unter Beleuchtung wird entsprechend bei allen Polymeren schneller bzw. verstärkt eine elektrische Ladung aufgebaut, welche das Partikelwachstum zu einem früheren Zeitpunkt ausbremst. Damit liegen zum Messzeitpunkt deutlich kleinere Partikel vor als bei Fällung ohne Beleuchtung. Der Unterschied zu P3HT ist jedoch, dass die Stabilisierung nur dafür ausreicht, die Agglomeration deutlich zu verlangsamen, nicht jedoch, sie zum Erliegen zu bringen. Die Partikelgröße steigt daher im Laufe von Stunden bis Tagen so weit an, dass sichtbare Flocken entstehen. Erhitzen der Probe auf dem Wasserbad, Verdunstung des Lösungsmittels und eine Zunahme der Konzentration beschleunigen diesen Prozess deutlich. Die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel aus den übrigen Polymeren ist im Gegensatz zu P3HT unzureichend, sie sind also nicht in der Lage, eine ausreichend hohe Ladungsmenge bzw. Oberflächenladungsdichte dauerhaft zu erhalten.

### 7.2.1 Korrelation zwischen Stabilität und Ionisationspotential

In den Kapiteln 5 und 6 wurde geschlussfolgert, dass die Ladungserzeugung bei P3HT-Nanopartikeln in Ethanol durch Ladungstransfer mit dem Dispersionsmedium stattfand – entweder durch einen Elektronentransfer vom Polymer in das Dispersionsmedium oder durch einen Protonentransfer auf das Polymer. Beides resultiert in einem positiv geladenen Partikel und einer negativen Gegenladung im Dispersionsmedium. Je höher diese Ladung pro Partikel ist und je länger sie bestehen bleibt, desto höher ist die Langzeitstabilität der Dispersion. Sinnvolle Parameter dafür, wie leicht dieser Ladungstransfer (im elektronischen Grundzustand) stattfindet, können das Ionisationspotential (IP) oder die Protonenaffinität des Polymers sein. Um diesen Zusammenhang zu testen, wurde das Ionisationspotential einiger Polymere mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (PESA) bestimmt und mit den Resultaten der jeweiligen Fällung verglichen. Als Maß für die Stabilität wurde sowohl die Partikelgröße nach der Fällung betrachtet als auch untersucht, ob sich die Dispersionen aufkonzentrieren ließen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle (7.4) zusammengefasst.

Neben P3HT gelang es nur mit den Polymeren KE31 und WF1<sup>3</sup>, die Dispersionen nach der Fällung erfolgreich aufzukonzentrieren. Alle anderen Dispersionen flockten spätestens zu diesem Zeitpunkt aus. Die Stabilität der Dispersionen korreliert mit einem auffallend niedrigen Ionisationspotential. Wie auch bei P3HT, ergab die elektroforetische Lichtstreuung für stabile

---

<sup>3</sup> KE31 und WF1 sind intern verwendete Namen für kommerziell nicht erhältliche Donator-Akzeptor-Polymere, die am Fraunhofer IAP in Potsdam in Zusammenarbeit mit Advent Technologies in Patras, Griechenland, synthetisiert wurden. Die Strukturen der Polymere basieren auf Benzodithiophen (BDT) und Thiophen-Quinoxalin-Thiophen (TQT). Ihre Strukturformeln sind in Anhang B abgebildet. Die grundlegende Synthesemethode für diese BDT-TQT-Polymere wurde in Ref. [137] beschrieben.

**Tabelle 7.4:** Vergleich der Fällung verschiedener halbleitender Polymere (0,1 oder 0,5 g/l in  $\text{CHCl}_3$ , 1:5 in EtOH, unter Beleuchtung (ca.  $250 \text{ W/m}^2$  weiße LED; für Polymere mit 0,1 g/l Ausgangskonzentration:  $750 \text{ W/m}^2$ )) und Beurteilung der Stabilität gegenüber Aufkonzentrieren der Dispersion (im Wasserbad,  $75^\circ\text{C}$ ). Dem sind die mittels PESA bestimmten Ionisationspotentiale (IP) gegenübergestellt.

Polymer (Konzentration)	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)		Stabilität	IP (eV)
	Nach Fällung	Nach Aufkonzentrieren		
P3HT (0,5 g/l)	$43 \pm 3$	$40 \pm 3$	Viele Wochen	4,6
KE31 (0,5 g/l)	$129 \pm 1$	$103 \pm 1$	Einige Tage	4,6
WF1 (0,5 g/l)	$180 \pm 3$	$202 \pm 7$	Wenige Tage	4,85
PTB7 (0,1 g/l)	$115 \pm 2$	Koagulation	Nicht stabil	5,0
PBDB-T (0,1 g/l)	$122 \pm 3$	Koagulation	Nicht stabil	5,0
PJ71 (0,1 g/l)	$530 \pm 120$	Koagulation	Nicht stabil	5,0
PDCBT (0,1 g/l)	$150 \pm 40$	Koagulation	Nicht stabil	5,1
PFO-co-MEH-PPV (0,5 g/l)	$183 \pm 5$	Koagulation	Nicht stabil	5,5

Dispersionen von KE31 und WF1 eine positive Partikelladung. Dies legt in Einklang mit dem niedrigen Ionisationspotential erneut eine Ladungserzeugung durch Oxidation nahe. Auf Basis der Versuchsreihe lässt sich die Hypothese aufstellen, dass Nanopartikel für eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung niedrige Ionisationspotentiale benötigen. Das Ionisationspotential entspricht dabei näherungsweise dem Negativen des HOMO des Polymers [138]. In Tabelle 7.4 liegt die „Stabilitätsgrenze“ im Bereich 4,85 bis 5,0 eV.

Während die Auswahl an halbleitenden Polymeren mit höherem IP (tief liegendem HOMO) groß ist, so ist die Verfügbarkeit von Polymeren mit niedrigem IP sehr begrenzt, was eine experimentelle Untermauerung der Theorie bislang erschwert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein hohes IP üblicherweise ein wichtiges Designkriterium für halbleitende (Donator-)Polymere darstellt. Polymere mit einem sehr niedrigen IP sind instabil gegenüber Oxidation in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser [139]. Für die energetische Anpassung an die bestehenden Elektronenakzeptoren ist ein tief liegendes HOMO deshalb sinnvoll, weil es in organischen Solarzellen mit den verfügbaren Akzeptoren (früher vor allem Fullerene) eine höhere Leerlaufspannung und damit potentiell einen höheren Wirkungsgrad ermöglicht [140]. Polymere, welche sich aufgrund hoher Wirkungsgrade in organischen Solarzellen durchgesetzt haben, verfügen aus diesen Gründen in der Regel über merklich höhere IPs (tiefer liegende HOMOs) als P3HT.

**Tabelle 7.5:** Fällung transparenter halbleitender Polymere (0,5 g/l in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 oder 1:5 in EtOH). P3HT wurde mit  $250 \text{ W/m}^2$  Weißlicht beleuchtet, die anderen Polymere absorbieren kein sichtbares Licht, daher Fällung ohne optische Anregung. Nachfolgend wurde die Stabilität gegenüber Aufkonzentrieren der Dispersion beurteilt (im Wasserbad,  $75^\circ\text{C}$ ). Dem sind die mittels PESA bestimmten Ionisationspotentiale (IP) gegenübergestellt.

Polymer (Konzentration)	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)		Stabilität	IP (eV)
	Nach Fällung	Nach Aufkonzentrieren		
P3HT (beleuchtet)	$43 \pm 3$	$40 \pm 3$	Viele Wochen	4,6
PTAA	$54 \pm 2$	$47 \pm 1$	Mind. einige Tage	5,2
TFB	$62 \pm 3$	$103 \pm 2$	Wenige Tage	5,4
PVK	Koagulation	Koagulation	Nicht stabil	5,7

Auch wenn das IP die Fähigkeit des Polymers zur Elektronenabgabe beschreibt, so bietet es auch eine Abschätzung für die Protonenaffinität. Knezevic et al. untersuchten die Protonenaffinität zahlreicher polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und stellten eine Korrelation von hoher Protonenaffinität mit niedrigem Ionisationspotential (bzw. hoch liegendem HOMO) fest [103]. Dies wurde durch die zunehmende Delokalisierung und Stabilisierung der positiven Ladung in der protonierten Form erklärt. Auch von halbleitenden organischen Polymeren ist bekannt, dass sie durch Protonierung „dotiert“ werden können. Ihre Protonenaffinität korreliert ebenfalls mit dem Ionisationspotential bzw. mit der Lage des HOMO [107]. Somit ist die Erzeugung einer positiven Partikelladung, unabhängig ob dies durch Elektronen- oder Protonentransfer geschieht, energetisch umso günstiger, je niedriger das Ionisationspotential ist bzw. je höher das HOMO des Polymers liegt.

Von dieser plausiblen und naheliegenden Erklärung fanden sich jedoch Ausnahmen, als die Gruppe der halbleitenden Polymere auch auf optisch transparente Polymere wie PTAA, TFB und PVK ausgedehnt wurde. Dies ist in Tabelle 7.5 im Vergleich zu P3HT gezeigt.

Insbesondere PTAA lieferte mit der Fällungsmethode sehr kleine Nanopartikel und stabile Dispersionen, jedoch konnten auch Dispersionen aus TFB aufkonzentriert werden. Die Fällung von PVK führte hingegen zu rascher Ausflockung des Polymers. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Ionisationspotentiale von PTAA und TFB deutlich über dem von P3HT liegen und sogar die IPs einiger Polymere überschreiten, die gemäß Tabelle 7.4 keine stabilen Dispersionen bildeten. Obwohl die Stabilität auch innerhalb der Gruppe aus PTAA, TFB und PVK mit steigendem IP abnimmt, kann kaum der gleiche Mechanismus bestimmend für die Stabilität sein wie bei den Polymeren aus Tabelle 7.4. Durch Messung der elektrophoretischen Lichtstreuung

konnten sowohl bei den PTAA- als auch bei den TFB-Nanopartikeln positive Partikelladungen bestimmt werden, was auch in diesen Fällen die Ladungserzeugung durch Oxidation oder Protonierung des Polymers nahelegt.

### 7.2.2 Beziehung zwischen Löslichkeit, Partikelgröße und Stabilität

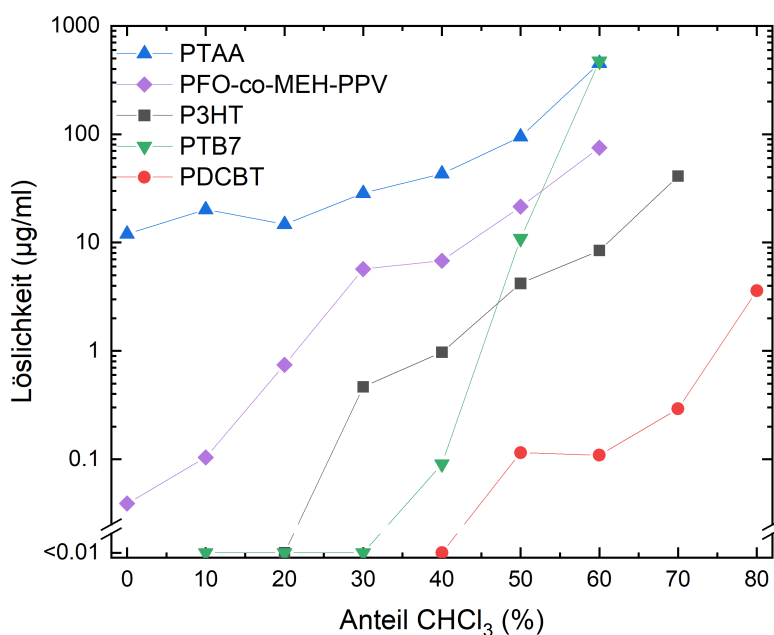
Die Fällungen von PTAA und TFB widersprechen der zunächst vielversprechenden Hypothese eines niedrigen Ionisationspotentials als wichtige Voraussetzung für die Synthese stabiler Dispersionen. Es ist jedoch denkbar, dass in diesem Fall andere Parameter eine größere Rolle spielen. Beispielhaft wird im Folgenden die Löslichkeit der Polymere betrachtet, die sich nach dem im vorherigen Abschnitt 7.1 bzw. in Abbildung 7.1 vorgestellten Modell deutlich auf die Partikelgröße auswirkt.

Hierzu wurde für eine kleine Auswahl von Polymeren die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Mischungsverhältnis von Chloroform und Ethanol untersucht. Bei der Fällung durchläuft das Polymer die Löslichkeit von reiner Chloroform-Umgebung bis zum finalen Mischungsverhältnis (meist 20 Vol.-% Chloroform in Ethanol). Entsprechende Löslichkeitskurven sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

Die Löslichkeiten der Polymere in Gemischen mit hohem Anteil Nichtlösungsmittel sind allesamt sehr gering, aber in Relation zueinander sind große Unterschiede erkennbar. Die Löslichkeiten lassen sich bei niedrigem  $\text{CHCl}_3$ -Anteil in der Reihenfolge  $\text{PTAA} > \text{PFO-co-MEH-PPV} > \text{P3HT} > \text{PTB7} > \text{PDCBT}$  anordnen, wobei die Löslichkeit von PTB7 bei hohem  $\text{CHCl}_3$ -Anteil stärker ansteigt. Bei Vergleich mit den Partikelgrößen nach Tabellen 7.4 und 7.5 sind Zusammenhänge mit der Löslichkeit erkennbar: Die am besten in Gemischen mit niedrigem  $\text{CHCl}_3$ -Anteil löslichen Polymere PTAA, P3HT und PFO-co-MEH-PPV konnten bei 0,5 g/l gefällt werden. Bei den schlechter löslichen Polymeren PTB7 und PDCBT konnten nur 0,1 g/l gefällt werden, ohne dass das Polymer ausflockte.

Wird P3HT nicht einbezogen, so verhält sich die Partikelgröße jeweils umgekehrt zur Löslichkeit: In der Gruppe der Fällungen mit 0,5 g/l ergibt PTAA  $54 \pm 2$  nm, PFO-co-MEH-PPV  $183 \pm 5$  nm. Bei Fällung von 0,1 g/l Polymer ergibt PTB7  $115 \pm 2$  nm und PDCBT  $150 \pm 40$  nm. Die Reduktion der Partikelgröße mit zunehmender Löslichkeit der Partikel im Dispersionsmedium korreliert mit dem in Abschnitt 7.1 dargestellten Modell zur Fällungskinetik. Ein plausibler Grund, weshalb P3HT einen Ausreißer aus dieser Reihe darstellt, liegt in der hohen elektrostatischen Aufladung dieses Polymers, insbesondere bei Fällung unter Beleuchtung.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Partikelgröße sowohl durch die Stabilisierung (hier abhängig vom IP des Polymers) als auch durch die Fällungskinetik (abhängig von der Löslichkeit des Polymers im Dispersionsmedium) bestimmt wird.



**Abbildung 7.4:** Löslichkeit verschiedener Polymere in Ethanol-Chloroform-Gemischen verschiedener Zusammensetzungen. Die Löslichkeit wurde nach mehrtägigem Rühren des Polymers im entsprechenden Lösungsmittelgemisch und nachfolgender Filtration mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Die minimale, sicher nachweisbare Menge an gelöstem Polymer lag bei etwa 0,01 µg/ml.

Ob eine hohe Löslichkeit auch mit einer hohen Langzeitstabilität einhergeht ist aktuell noch offen. Grundsätzlich ist dies aber denkbar, da eine bessere Löslichkeit eine geringere Wechselwirkung der Polymerpartikel untereinander bedingt – nach der DLVO-Theorie (Abschnitt 2.3.3) bedeutet diese reduzierte Anziehung bei gleicher Partikelladung eine höhere Stabilität.

Dieses Kapitel rückte erneut die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel in den Fokus. Bei der Fällung von P3HT in verschiedenen Nichtlösungsmitteln wurden genau dann stabile Dispersionen gebildet, wenn das Nichtlösungsmittel eine hohe Acceptor Number (AN) und damit eine hohe Tendenz zur Aufnahme von Elektronen besaß. Bei allen Nichtlösungsmitteln mit hoher AN handelte es sich zudem um protische Lösungsmittel, sodass auch eine Ladungserzeugung durch Protonierung des Polymers einen sehr plausiblen Mechanismus darstellt. Auch bei der Fällung anderer Donator-Polymere als P3HT fiel ein Zusammenhang auf, der auf die Rolle der elektrostatischen Stabilisierung hinwies: Stabile Dispersionen in Ethanol wurden nur von solchen Polymeren gebildet, die ein besonders niedriges Ionisationspotential besaßen. Ein Ausnahme hiervon stellten die optisch transparenten Polymere PTAA und TFB dar.

Das Kapitel bekräftigte allerdings auch, dass die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel nicht der einzige Parameter ist, der die Partikelgröße bestimmt. Unterschiedliche Misch-

barkeiten von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel sowie verschiedene Löslichkeiten der Polymere in Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel wirkten sich auch deutlich auf die nach der Fällung gemessene Partikelgröße aus.





## 8 Donator-Akzeptor-Mischsysteme

### 8.1 Co-Fällung von Donatoren und Akzeptoren

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde mit wenigen Ausnahmen nur jeweils ein einzelner organischer Halbleiter gefällt. Dies war notwendig, um die Anzahl der an der Fällung beteiligten Komponenten bei der Untersuchung der Mechanismen von Partikelbildung und -stabilisierung gering zu halten und somit die Interpretation der Experimente zu erleichtern. Für die Herstellung organischer Solarzellen reicht ein einzelner Halbleiter jedoch nicht aus. Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, sind organische Solarzellen auf das Zusammenspiel zweier Halbleiter angewiesen, damit die Erzeugung freier Ladungsträger nach optischer Anregung gelingt. Ein Halbleiter übernimmt dabei die Rolle des Elektronendonators, der andere die des Elektronenakzeptors. Um einen effizienten Ladungstransfer zu gewährleisten, sollten sich möglichst keine großen Domänen der reinen Materialien bilden. Bei Abscheidung der beiden Halbleiter aus einer Dispersion müssen sich diese dementsprechend auf kleiner Größenskala vermischen. Dies kann entweder durch eine Mischung sehr kleiner, separater Nanopartikel aus je einem Halbleiter erreicht werden oder durch die Herstellung von „Mischpartikeln“, in denen Donator und Akzeptor bereits fein vermischt sind. [141].

In diesem Kapitel soll die Herstellung von Dispersionen aus P3HT und einem Akzeptor untersucht werden. Insgesamt wird eine Auswahl kommerziell erhältlicher Akzeptoren getestet, deren Verwendung in der organischen Photovoltaik gängig ist. Die Akzeptoren lassen sich in Fullerene (hier: IC<sub>60</sub>BA, PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ThC<sub>61</sub>BM und ThC<sub>71</sub>BM) sowie Non-Fulleren-Akzeptoren (NFAs, hier: o-IDTBR, EH-IDTBR und ITIC) einteilen.<sup>1</sup> Daneben wurde auch der polymere Akzeptor N2200 getestet.

#### 8.1.1 Separate Fällung und Co-Fällung

Um zu testen, ob mit der Fällungsmethode stabile Akzeptorpartikel hergestellt werden können, wurden Lösungen der reinen Akzeptoren durch Injektion in Ethanol gefällt (Akzeptor 1 g/l in CHCl<sub>3</sub>, 1 ml: 4 ml in EtOH). Wie in Tabelle 8.1 dargestellt, liefert eine Größenbestimmung mittels DLS stets mittlere Partikeldurchmesser von deutlich über 100 nm, teilweise mit hohem PDI, das heißt mit polydisperser Größenverteilung (siehe Abschnitt 4.1). Die Ergebnisse sind nicht

<sup>1</sup> Namen und Strukturformeln der Akzeptoren finden sich in Anhang B.

**Tabelle 8.1:** Typische Ergebnisse einer DLS-Messung nach Fällung der reinen Akzeptoren (1 g/l Akzeptor in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH). Als Messfehler ist hier die Standardabweichung aus drei konsekutiven Messungen gegeben. Ein hoher PDI-Wert über 0,2 zeigt zudem eine breite Verteilung der Partikelgrößen an.

Akzeptor (1 g/l in CHCl <sub>3</sub> )	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)	PdI
ICBA	530 ± 230	0,62
PC <sub>61</sub> BM	214 ± 11	0,1
PC <sub>71</sub> BM	182 ± 7	0,04
o-IDTBR	1065 ± 25	0,33
EH-IDTBR	535 ± 2	0,19
ITIC	720 ± 50	0,41

repräsentativ, da die Dispersionen wenig stabil sind. Die Schwankungen können damit erklärt werden, dass große Partikel während der Messung sedimentieren und bei einigen Akzeptoren eine hohe Löslichkeit in der verdünnten Messlösung vorliegt.

Ein Teil der Akzeptoren (PC<sub>61</sub>BM, o-IDTBR, EH-IDTBR, ICBA) flockte nach einiger Zeit sichtbar aus, während andere Akzeptoren wie PC<sub>71</sub>BM weniger stark zur Flockenbildung neigten. Der Versuch, die Dispersionen durch Erhitzen in einem Wasserbad aufzukonzentrieren, führte allerdings bei allen Dispersionen nach kurzer Zeit zu starker Flockung. Es ist demnach nicht möglich, mit der Fällungsmethode stabile Akzeptor-Dispersionen in Ethanol herzustellen. Diese Beobachtung passt zu der Hypothese aus Kapitel 7, nach der ein niedriges Ionisationspotential eine wichtige Voraussetzung für die Bildung stabiler Dispersionen ist. Elektronenakzeptoren besitzen gemäß ihrer Funktion in organischen Solarzellen jedoch zumeist ein hohes IP (ein energetisch tiefliegendes HOMO).

Folglich ist es nicht möglich, die photoaktive Schicht einer organischen Solarzelle aus kleinen, separaten Akzeptor- und Donatorpartikeln aufzubauen. Es bleibt nur die Herstellung von Mischpartikeln (durchmischte Donator-Akzeptor-Partikel) als Methode, um Dispersionen zur Herstellung organischer Solarzellen zu produzieren.

Zur Synthese durchmischter Partikel werden beide Halbleiter aus einer gemischten Lösung durch Injektion in das Nichtlösungsmittel gefällt. Die Löslichkeit beider Materialien sinkt dadurch rapide ab und sie lagern sich zu Partikeln zusammen. Dieser Prozess wird im Folgenden als Co-Fällung bezeichnet. Für die Co-Fällung von P3HT mit ICBA bei einer Ausgangskonzentration von 10 g/l wies Stefan Gärtner nach, dass hierbei durchmischte Nanopartikel gebildet werden [13]. Mittels Kleinwinkelneutronenstreuung und transientser Absorptionsspektroskopie

konnte er zeigen, dass sich die beiden Halbleiter in den Nanopartikeln bis hinab auf eine Größenskala von wenigen Nanometern miteinander vermischen. Diese Nanopartikeln sind deshalb ideal für die Herstellung organischer Solarzellen geeignet.

Während P3HT mit der Fällungsmethode intrinsisch stabile Dispersionen bildet, gelingt dies mit ICBA alleine nicht. Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass bei einer Co-Fällung ICBA in den P3HT-Nanopartikeln eingeschlossen und somit stabilisiert wird. Abschnitt 5.1.3 sowie Abbildung 6.10 gaben Hinweise darauf, dass das ICBA den P3HT-Partikeln sogar zusätzliche Stabilität verleiht, indem ein Elektronentransfer auf das zu geringem Teil lösliche ICBA stattfindet.

Es ist jedoch keineswegs so, dass P3HT für beliebige Akzeptoren als solche „stabilisierende Matrix“ fungiert. Manuel Koppitz stellte in seiner Dissertation fest, dass bei der Co-Fällung von P3HT mit dem Non-Fullerene-Akzeptor o-IDTBR deutlich größere Partikel entstehen als bei der Fällung von reinem P3HT [25]. Auch konnte er in einigen dieser Dispersionen große Agglomerate nachweisen. Darwis et al. berichteten von der Co-Fällung von P3HT mit PC<sub>61</sub>BM mit anschließender Herstellung organischer Solarzellen [18]. Die Dispersionen zeigten eine deutlich geringere Stabilität als vergleichbare P3HT:ICBA-Dispersionen. Die Autoren bemerkten, dass im Laufe der Agglomeration anteilig mehr PC<sub>61</sub>BM aus der Dispersion sedimentierte. Zur Vermeidung dieses Problems verarbeiteten sie die Dispersion ohne Aufkonzentrieren rasch weiter. Die resultierenden Solarzellen zeigten dennoch lediglich Wirkungsgrade um 1 %.

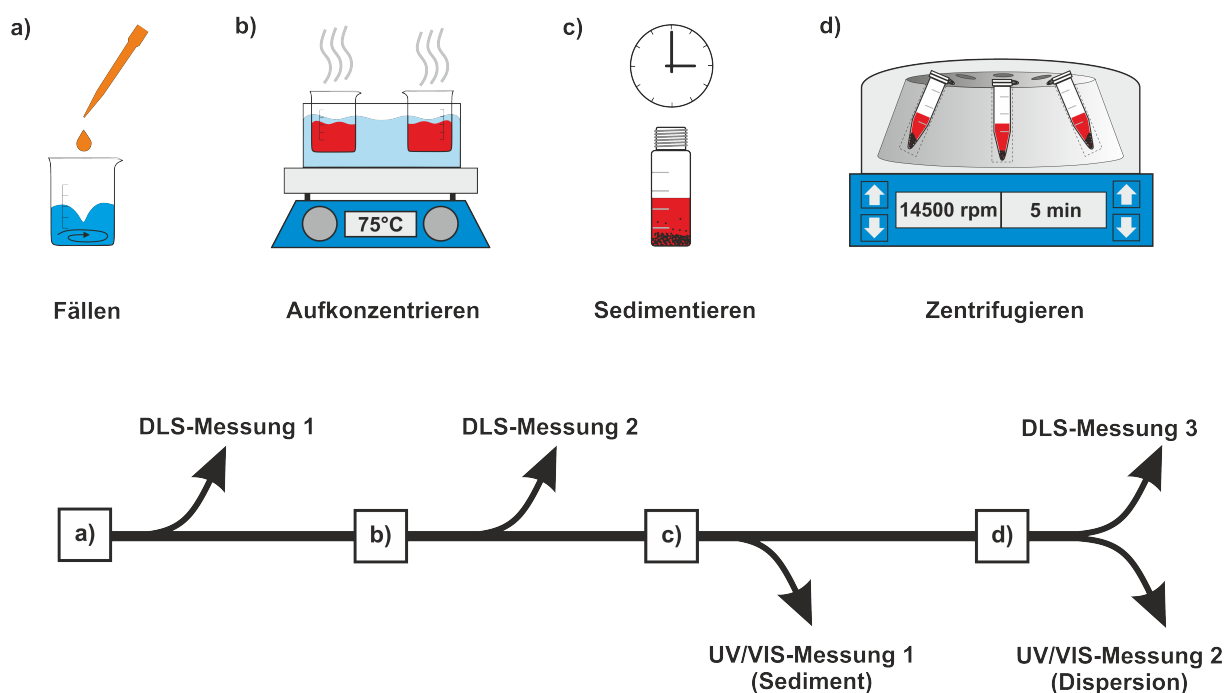
Aufgrund der sehr unterschiedlichen Resultate in Abhängigkeit des Akzeptors werden im Folgenden die Co-Fällungen verschiedener kommerzieller Akzeptoren mit P3HT systematisch untersucht.<sup>2</sup>

### 8.1.2 Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT

Wie bereits bei der Untersuchung der reinen P3HT-Dispersionen wurde auch für die Co-Fällung mit den Akzeptoren zunächst eine niedrige Ausgangskonzentration verwendet, um den Materialverbrauch gering zu halten. Das experimentelle Vorgehen ist in Abbildung 8.1 skizziert. Alle P3HT:Akzeptor-Gemische wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 und einer Ausgangskonzentration von insgesamt 1 g/l in Chloroform angesetzt und durch Injektion in das Nichtlösungsmittel Ethanol gefällt (0,5 g/l P3HT + 0,5 g/l Akzeptor in CHCl<sub>3</sub>, 1 ml: 4 ml in EtOH). Während der Fällung wurde zunächst keine zusätzliche Beleuchtung eingesetzt.

Unmittelbar nach der Fällung wurde die mittlere Partikelgröße mittels DLS bestimmt. Anschließend wurden die Dispersionen im Wasserbad bei 75°C auf 1 ml Restvolumen aufkonzentriert und eine weitere Größenmessung durchgeführt. Da zu diesem Zeitpunkt in einigen

<sup>2</sup> Die Untersuchung der Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT wurde in Zusammenarbeit mit Amer Hasecic im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.



**Abbildung 8.1:** Schematische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise bei der Untersuchung der Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT. a) Fällung einer P3HT: Akzeptor-Lösung (0,5 g/l P3HT + 0,5 g/l Akzeptor in  $\text{CHCl}_3$ , 1 ml: 4 ml in EtOH). Anschließend erste Größenbestimmung mittels DLS. b) Aufkonzentrieren der Dispersionen auf 1 ml durch Erhitzen im Wasserbad bei  $75^\circ\text{C}$ . Anschließend zweite Größenmessung. c) Überführen der Dispersion in ein Glasfläschchen. Innerhalb von 24 Stunden sedimentieren große Agglomerate. Die Dispersion wird durch Dekantieren in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Das verbleibende Sediment wird in Chloroform gelöst und seine Zusammensetzung mittels UV/VIS-Spektroskopie analysiert. d) Durch Zentrifugieren der Dispersion setzen sich auch feinere Agglomerate ab und nur die stabile Nanopartikel-Dispersion bleibt zurück. Anschließend wird die Zusammensetzung der Dispersion UV/VIS-spektroskopisch analysiert und die Partikelgrößenverteilung mittels DLS bestimmt.

Gemischen große Agglomerate auftraten, wurden alle Dispersionen in ein verschließbares Glasfläschchen überführt und für etwa 24 Stunden ruhen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Dispersion durch Dekantieren vom Sediment getrennt und in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Eine kleine Menge des Sediments wurde in Chloroform gelöst und seine Zusammensetzung (Donator: Akzeptor) mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Die übrige Dispersion wurde für 5 min bei 14.500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert (Zentrifuge MiniSpin plus von Eppendorf). Dies entspricht einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (rcf) von 14.100g, also dem 14.100-fachen der Erdbeschleunigung  $g$ . Die verbleibende, finale Dispersion wurde einer letzten Größenmessung unterzogen. Darüber hinaus wurde ihre Zusammensetzung (Donator: Akzeptor) nach Auflösen eines kleinen Volumens in Chloroform UV/VIS-spektroskopisch bestimmt. Eine Zusammenfassung aller Resultate für jeweils eine repräsentative Co-Fällung ist in Tabelle 8.2 gegeben.

**Tabelle 8.2:** Zusammenfassung der Resultate der Co-Fällungen von P3HT mit verschiedenen Akzeptoren (0,5 g/l P3HT + 0,5 g/l Akzeptor in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH). In den Spalten zwei und drei sind die Zusammensetzungen von Dispersion und Sediment als Massenverhältnis des Akzeptors relativ zu P3HT angegeben. Dies entspricht den Resultaten der beiden UV/VIS-Messungen aus Abbildung 8.1. Die letzten drei Spalten geben die mittlere Partikelgröße nach den jeweiligen Prozessschritten an. Die Zeitpunkte der DLS-Messungen können ebenfalls der Abbildung 8.1 entnommen werden. Die Akzeptoren sind von oben nach unten nach ihrem Restgehalt in der finalen Dispersion sortiert.

Akzeptor (1:1 mit P3HT)	Akzeptor:P3HT		Hydrodynamischer Durchmesser (nm)		
	Dispersion	Sediment	Messung 1	Messung 2	Messung 3
PC <sub>71</sub> BM	1,0:1	4:1	90,0 ± 1,8	92,2 ± 0,8	79 ± 3
ThC <sub>71</sub> BM	0,8:1	25:1	80,8 ± 0,8	89,6 ± 0,5	65 ± 6
ICBA	0,5:1	32:1	76,3 ± 0,5	94 ± 7	70,6 ± 0,3
PC <sub>61</sub> BM	0,16:1	6:1	78,9 ± 0,9	220 ± 240	71 ± 4
o-IDTBR	0,1:1	1:1	107,5 ± 0,3	114,5 ± 1,2	87,4 ± 0,5
ThC <sub>61</sub> BM	0,08:1	17:1	73,5 ± 1,5	210 ± 250	67 ± 3
EH-IDTBR	0,03:1	9:1	74,9 ± 0,7	520 ± 30	69,2 ± 0,7
ITIC	0,01:1	2:1	200 ± 60	270 ± 50	176 ± 4
N2200	Vollständige Flockung				

In der Tabelle sind die Akzeptor:P3HT-Kombinationen nach absteigendem Akzeptor-Anteil in der finalen Dispersion sortiert. Die finale Zusammensetzung ist die entscheidende Zielgröße bei der Co-Fällung, wobei ein Mischungsverhältnis von 1:1 keinerlei Entmischung bedeutet und deshalb hier als ideal angesehen wird. Tatsächlich zeigte sich, dass bei fast allen Co-Fällungen der Akzeptor-Anteil in der finalen Dispersion relativ zu P3HT im Vergleich zur Ausgangslösung merklich reduziert war. Fast immer ist gleichzeitig eine deutliche Anreicherung des Akzeptors im Sediment zu beobachten. Auch an den mittleren Partikelgrößen lässt sich das Auftreten von Agglomeraten verfolgen. Die mittlere Partikelgröße ist vor allem nach dem Aufkonzentrieren in den meisten Dispersionen erhöht (Messung 2) und sinkt durch das Zentrifugieren wieder merklich ab (Messung 3).

Diese Beobachtungen ergänzen sich zu dem Bild, dass sich während der Fällung P3HT-reiche Partikel mit einer hohen kolloidalen Stabilität und parallel dazu akzeptorreiche Partikel mit einer hohen Tendenz zur Agglomeration und Sedimentation bilden. Da die Agglomerate nicht sofort sedimentieren, beeinflussen sie das Ergebnis der DLS-Messung. Wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, ist diese Messtechnik eher ungeeignet, verschiedene Partikelgrößen nebeneinander

aufzulösen, weshalb die Anwesenheit der Agglomerate vor allem die mittlere Partikelgröße anhebt. Teilweise äußern sich die Agglomerate in einer verbreiterten Größenverteilung, was einem hohen PDI entspricht. Das Zentrifugieren beschleunigt die Sedimentation deutlich, sodass in der finalen Dispersion meist keine großen Agglomerate zurückbleiben.

Bei dieser Art der Analyse ist zu beachten, dass sie keine Stoffbilanz darstellt. Materialverluste während des Aufkonzentrierens und Zentrifugierens wurden nicht berücksichtigt. Als Sediment wurde nur der Anteil betrachtet, der selbstständig im Glasfläschchen sedimentiert ist. Dieses Vorgehen hebt allerdings die qualitativ wichtigsten Informationen besonders hervor. Das Sediment im Glasfläschchen war bei ThC<sub>61</sub>BM, ThC<sub>71</sub>BM, ICBA, EH-IDTBR und in etwas geringerem Maße auch bei PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM sehr reich an Akzeptor. Entsprechend ist dies ein Hinweis darauf, dass sich in vielen, vielleicht sogar in allen Fällen, annähernd reine Akzeptor-Partikel vom Rest der Dispersion abtrennen. Das Mischungsverhältnis in der finalen Dispersion wurde als Zusammensetzung von P3HT-Akzeptor-Mischpartikeln interpretiert, welche eine hohe kolloidale Stabilität aufweisen.

Bei o-IDTBR und ITIC zeigte sich mit dem üblichen Vorgehen keine ausgeprägte selbstständige Sedimentierung. Erst durch das Zentrifugieren sedimentierte ein nennenswerter Anteil des Akzeptors, sodass die finalen Dispersionen auch hier ein sehr niedriges Verhältnis von Akzeptor zu P3HT aufweisen. Insbesondere bei o-IDTBR zeigt sich nach dem Aufkonzentrieren nur eine geringfügig erhöhte Partikelgröße. Es ist demnach plausibel, dass manche Akzeptoren weniger stark agglomerieren, zunächst nur kleine Agglomerate bilden und somit hohe Beschleunigungskräfte zur Sedimentierung benötigen.

In Bezug auf die Zusammensetzung der finalen Dispersion gibt es zwischen den einzelnen Akzeptoren große Unterschiede, welche eine vorläufige Einteilung in mehrere Gruppen ermöglichen. Zunächst sticht der polymere Akzeptor N2200 aus der Versuchsreihe heraus, da er als einziger stets die gesamte Dispersion einschließlich des P3HT ausflocken ließ. Zur zweiten Gruppe zählen schließlich die Akzeptoren PC<sub>61</sub>BM, ThC<sub>61</sub>BM, o-IDTBR, EH-IDTBR und ITIC. Sie zeichnen sich durch eine mehr oder weniger vollständige Separation von der P3HT-Dispersion aus und erscheinen damit wenig vielversprechend für die Herstellung organischer Solarzellen. Die letzte Gruppe, bestehend aus ICBA, PC<sub>71</sub>BM und ThC<sub>71</sub>BM enthält auch nach dem Zentrifugieren noch signifikante Anteile des Akzeptors.

### **8.1.3 Einfluss von Beleuchtung**

Die Beleuchtung während der Fällung hat nach den Ergebnissen in Kapitel 6 einen starken Einfluss auf die Partikelgröße und auf die Stabilisierung von Dispersionen. Daher wurde auch die Auswirkung von Beleuchtung auf die Separation von Donator und Akzeptor getestet (0,5 g/l

**Tabelle 8.3:** Vergleich der Mischungsverhältnisse in der finalen Dispersionen bei Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT in Abhängigkeit von der Beleuchtung während der Fällung (0,5 g/l P3HT + 0,5 g/l Akzeptor in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH, Beleuchtung mit weißer LED bei 200 W/m<sup>2</sup>).

Akzeptor (0,5 g/l) mit 0,5 g/l P3HT in CHCl <sub>3</sub>	Mischungsverhältnis A:D (m:m)	
	Beleuchtet	Dunkel
PC <sub>71</sub> BM	0,7	1,0
ICBA	0,4	0,5
o-IDTBR	0,16	0,1
PC <sub>61</sub> BM	0,07	0,1
EH-IDTBR	0,07	0,03
ITIC	0,01	0,01

P3HT + 0,5 g/l Akzeptor in CHCl<sub>3</sub>, 1:4 in EtOH, Beleuchtung mit weißer LED bei 200 W/m<sup>2</sup>). Wie in Tabelle 8.3 dargestellt, zeigten die getesteten P3HT:Akzeptor-Kombinationen bei Fällung unter Beleuchtung jeweils eine ähnliche Tendenz zur Entmischung wie bei der Fällung im Dunkeln. Gewisse Unterschiede waren dennoch erkennbar. So schien Beleuchtung bei den Fullerenen ICBA, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM die Separation zu verstärken, während die Separation bei den Non-Fullerenen EH-IDTBR, o-IDTBR und ITIC gleichbleibend bis etwas schwächer ausfiel. Das Ausmaß der Separation ist jedoch im Wesentlichen durch den Akzeptor vorgegeben. Die Beleuchtung hat darauf nur einen geringen Einfluss.

#### 8.1.4 Konzentrationsabhängigkeit der Co-Fällung

Bei der in diesem Kapitel verwendeten, niedrigen Ausgangskonzentration von 1 g/l wurde für P3HT:ICBA die Sedimentation von etwa der Hälfte des Akzeptors beobachtet. Dieses Ergebnis war unerwartet, da bei der Synthese von P3HT:ICBA-Dispersionen für die Herstellung von Solarzellen bislang keine Entmischung aufgefallen war. Daher soll dieses Ergebnis als Erstes näher betrachtet werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen dieser Versuchsreihe und der Synthese von Dispersionen für die Herstellung organischer Solarzellen liegt in der verwendeten Ausgangskonzentration. Während die Ausgangskonzentration mit 1 g/l hier recht niedrig war, wurden für die Herstellung von Solarzellen aus P3HT:ICBA-Dispersionen meist Konzentration von 10 g/l angestrebt [24]. Aus diesem Grund wurde die Co-Fällung von P3HT:ICBA mit höheren Ausgangskonzentrationen wiederholt. Gleichzeitig wurde auch eine Auswahl anderer Akzeptoren bei höheren

**Tabelle 8.4:** Donator-Akzeptor-Separation bei Fällung mit hoher Ausgangskonzentration (1:1 P3HT:Akzeptor in  $\text{CHCl}_3$ , 1:4 in EtOH). Die Mischungsverhältnisse für 1 g/l sind Tabelle 8.2 entnommen.

Akzeptor:P3HT (1:1) (Ausgangskonzentration)	Mischungsverhältnis A:D (m:m)	
	Dispersion	Sediment
ICBA (1 g/l)	0,5:1	32:1
ICBA (3 g/l)	0,6:1	16:1
ICBA (10 g/l)	1,0:1	1,3:1
o-IDTBR (1 g/l)	0,1:1	1:1
o-IDTBR (3 g/l)	0,08:1	2:1
o-IDTBR (10 g/l)	0,04:1	2,6:1
PC <sub>61</sub> BM (1 g/l)	0,16:1	6:1
PC <sub>61</sub> BM (10 g/l)	0,03:1	5:1
PC <sub>71</sub> BM (1 g/l)	0,98:1	4:1
PC <sub>71</sub> BM (10 g/l)	0,9:1	1,1:1

Ausgangskonzentrationen gefällt, um mögliche Parallelen oder Unterschiede zum Verhalten von ICBA zu erkennen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst.

Tatsächlich nimmt der Anteil von ICBA in der finalen Dispersion mit steigender Ausgangskonzentration zu und erreicht ein Mischungsverhältnis von 1:1 mit P3HT bei 10 g/l. Demnach findet für das Gemisch P3HT:ICBA bei hoher Ausgangskonzentration praktisch keine Entmischung mehr statt. Dieses Verhalten stellt jedoch eine Ausnahme dar: Bei den Akzeptoren o-IDTBR, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM wirkt sich eine Erhöhung der Ausgangskonzentration nicht signifikant auf die Mischungsverhältnisse in der finalen Dispersion aus.

Auf der Suche nach der Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten wurden die Löslichkeiten der Akzeptoren untersucht. Relevant sind dabei sowohl die Löslichkeiten im reinen Dispersionsmedium, Ethanol, als auch in der Mischung aus vier Teilen Ethanol und einem Teil Chloroform, wie sie direkt nach der Fällung vorliegt. Zur Bestimmung wurden kleine Mengen der Akzeptoren in dem jeweiligen Lösungsmittel drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde durch Filtration von ungelöstem Material getrennt und die Konzentration mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Die so ermittelten Löslichkeiten sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst. ICBA weist von allen untersuchten Akzeptoren die mit Abstand höchsten Löslichkeiten auf, sowohl in reinem Ethanol als auch im Ethanol-Chloroform-Gemisch. Wie si-



**Tabelle 8.5:** Löslichkeit der Akzeptoren in reinem Ethanol sowie in einem Gemisch aus 80 Vol.-% Ethanol und 20 Vol.-% Chloroform, wie es direkt nach der Fällung vorliegt. Zum Vergleich ist die Löslichkeit von P3HT angegeben, welche für beide Lösungsmittelgemische unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 µg/ml lag.

Akzeptor	Löslichkeit (µg/ml) in	
	EtOH	EtOH:CHCl <sub>3</sub> (4:1)
ICBA	40	115
PC <sub>71</sub> BM	5	45
ThC <sub>71</sub> BM	5	30
ThC <sub>61</sub> BM	2	16
PC <sub>61</sub> BM	2	9
ITIC	0,5	3
o-IDTBR	<0,01	0,08
EH-IDTBR	<0,01	<0,02
P3HT	<0,01	<0,01

gnifikant diese Löslichkeit ist, lässt sich leicht abschätzen: Wird die Ausgangslösung mit einer Akzeptor-Konzentration von 0,5 g/l im Verhältnis 1:4 mit Ethanol gemischt, so liegt die Konzentration in der Mischung bei 0,1 g/l bzw. bei 100 µg/ml. Die Löslichkeit von ICBA übertrifft diesen Wert, dementsprechend ist die gesamte Menge dieses Akzeptors auch nach der Fällung noch löslich. Beim Prozess des Aufkonzentrierens sinkt die Löslichkeit auf den Wert in reinem Ethanol, während das Volumen auf 1 ml abnimmt. Hier liegen dann 500 µg/ml ICBA vor, wovon nur noch 40 µg/ml löslich sind. Dazwischen sinkt die Löslichkeit relativ langsam ab, was das Wachstum kleiner und phasenreiner ICBA-Partikel in der Lösung fördert (siehe Abschnitt 2.2.5 zur Keimbildung). Dies wiederum ermöglicht die Sedimentation von reinem ICBA. Etwa die Hälfte des zunächst noch gelösten ICBA muss sich jedoch während des Aufkonzentrierens an die P3HT-Nanopartikel anlagern. Diese Anlagerung von ICBA an bereits bestehende P3HT-Partikel wird in Abschnitt 8.2.2 erneut aufgegriffen.

Bei ICBA bietet sich als Erklärung für die stärkere Entmischung bei niedriger Ausgangskonzentration die hohe Löslichkeit des Akzeptors und eine langsame Keimbildung beim Aufkonzentrieren an. Bei o-IDTBR und bei PC<sub>61</sub>BM ist ein ähnlicher Mechanismus unwahrscheinlich, da die Löslichkeiten dieser Akzeptoren sehr viel geringer sind. Dazu passt, dass die finalen Mischungsverhältnisse dieser Akzeptoren bei Co-Fällung mit P3HT nicht signifikant von der Ausgangskonzentration abhängen. Lediglich PC<sub>71</sub>BM besitzt eine signifikante Löslichkeit im

Ethanol-Chloroform-Gemisch. Als einziger Akzeptor zeigte PC<sub>71</sub>BM jedoch bei allen Ausgangskonzentrationen eine sehr geringe Separation von P3HT.

## 8.2 Modellbildung zum Separationsverhalten

Das Testverfahren verhalf dazu, auf empirischem Weg geeignete Akzeptoren für die Co-Fällung mit P3HT zu finden. Außerdem zeigte es die Tendenz zur Bildung separater Partikel als unerwünschtes Verhalten bei der Co-Fällung auf. Um die Suche nach weiteren kompatiblen Akzeptoren zu vereinfachen, sei es für P3HT oder für ein anderes halbleitendes Polymer, ist es hilfreich, Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Akzeptoren und ihrer Tendenz zur Bildung separater Partikel zu finden. Das Ziel dieses Abschnitts besteht darin, in Anlehnung an die in Kapitel 2 vorgestellten Theorien zu Mischbarkeit und Phasenseparation, grundsätzliche Überlegungen zu den Prozessen auf mikroskopischer Ebene während der Partikelbildung anzustellen. Anhand des Verhaltens der verschiedenen Akzeptoren bei der Co-Fällung sowie einiger weiterer Experimente können mögliche Modelle der Partikelbildung und -separation diskutiert werden. Die Vorgänge während der Fällung sind dabei recht komplex, da hier bereits vier Hauptkomponenten – Polymer, Akzeptor, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel – beteiligt sind. Die Fällung läuft zudem sehr schnell ab, weshalb die Fällungskinetik sicherlich einen großen Einfluss auf die Partikelbildung hat. Im Folgenden werden verschiedene mögliche Einflüsse diskutiert.

### 8.2.1 Mischbarkeit im Nanopartikel

Es ist zunächst naheliegend, die Mischbarkeit von Donator und Akzeptor innerhalb der Nanopartikel zu betrachten. Dies entspricht dem Phasendiagramm für eine binäre P3HT-Akzeptor-Mischung. Wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, setzt sich ein Phasendiagramm aus der „amorphen“ Mischbarkeit nach dem Flory-Huggins-Modell und einer möglichen Kristallisation der beteiligten Komponenten zusammen. Eine Kristallisation führt immer zu reinen Phasen und reduziert damit den amorphen Anteil der Mischung.

Die Auswirkung einer verstärkten Kristallisation von P3HT lässt sich mit der Verwendung von P3HT mit unterschiedlicher Regioregularität (RR) demonstrieren. Die Regioregularität gibt an, welcher Anteil der Verknüpfungen zwischen den Monomeren dieselbe head-to-tail (HT) Orientierung aufweist. Die übrigen Verknüpfungen sind entsprechend head-to-head (HH) oder tail-to-tail (TT).<sup>3</sup> P3HT mit hoher Regioregularität bildet eher kristalline Bereiche aus und neigt

---

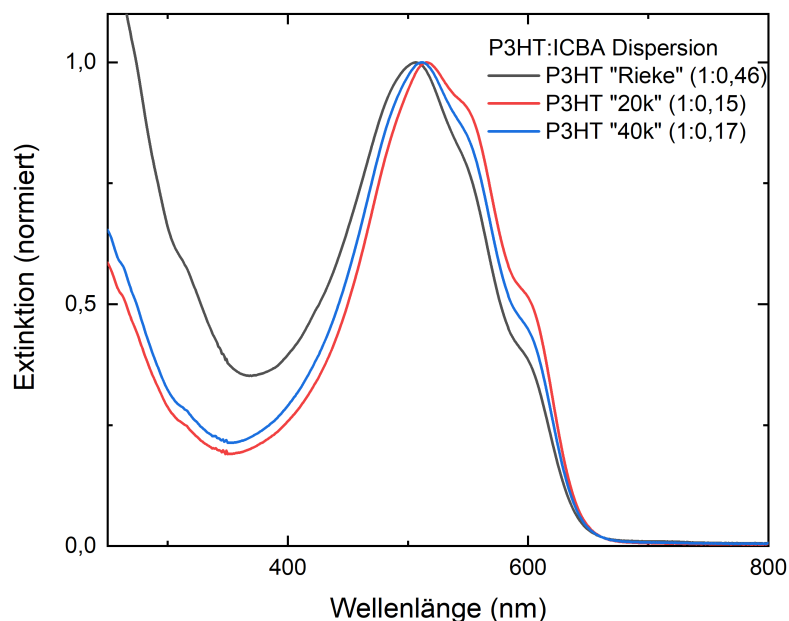
<sup>3</sup> Strukturformeln zu den unterschiedlichen Verknüpfungen der 3-Hexylthiophen-Monomere zu P3HT (HT, HH und TT) sind im Anhang B zu finden.

dementsprechend zu stärkerer Phasenseparation, wie Woo et al. an Dünnschichten mit PC<sub>61</sub>BM zeigten [142].

Neben dem standardmäßig verwendeten P3HT des Herstellers Rieke Metals (Molekülmasse von 50 – 70 kg/mol und RR von 91–94 %) wurden zwei P3HT-Chargen getestet, die mittels Grignard-Metathese von Sonam Saxena in Melbourne synthetisiert wurden (Molekülmassen von 20 und 40 kg/mol sowie RR von 98 %) [143]. Dazu sei angemerkt, dass P3HT mit einer RR von 94 % bereits dreimal mehr „fehlerhafte“ HH- oder TT-Verknüpfungen aufweist als P3HT mit einer RR von 98 %. Die verschiedenen P3HT-Chargen wurden jeweils mit ICBA co-gefällt (1 g/l P3HT + 1 g/l ICBA in CHCl<sub>3</sub>, 1 ml: 4 ml in EtOH), aufkonzentriert und für 12 h ruhen gelassen. Anschließend wurde zentrifugiert und ein Absorptionsspektrum aufgenommen, welches in Abbildung 8.2 gezeigt ist. Die Dispersionen aus P3HT mit höherer RR zeigten eine deutlich ausgeprägtere Separation des ICBA (erkennbar an der deutlich schwächeren Extinktion unterhalb von 400 nm). Während mit P3HT von Rieke nach dem Zentrifugieren ein P3HT:ICBA-Mischungsverhältnis von 1:0,46 festgestellt wurde, lag dieses bei Verwendung der P3HT-Chargen mit hoher RR bei 1:0,15 bzw. 1:0,17.

Die Kristallisation von P3HT kann demnach zu einer geringeren Mischbarkeit mit ICBA führen. Bei den oben beschriebenen Co-Fällungen wurde jedoch stets die gleiche P3HT-Charge mit konstanter RR verwendet, sodass die Unterschiede in der Mischbarkeit vor allem bei den Akzeptoren zu suchen sind. Da die Mischbarkeit von Donator und Akzeptor eine wichtige Rolle für die Funktionsweise organischer Solarzellen spielt, lassen sich insbesondere für Mischungen von P3HT und Fullerenen einige Literaturdaten finden. Laut der Literatur ist es von großer Relevanz, ob die experimentelle Bestimmung der Mischbarkeit in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Fullerenkristallen erfolgt, da diese Kristalle die Mischbarkeit in den amorphen Bereichen reduzieren können [50, 144, 145]. Meist wurde bei den Angaben berücksichtigt, dass ein Teil des P3HT kristallin war und damit nicht zur Durchmischung zur Verfügung stand.

Leman et al. bestimmten die Mischbarkeit von P3HT mit Fullerenen durch Diffusion einer Fulleren-Schicht in eine angrenzende P3HT-Schicht [145]. Für PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM stellten sie eine amorphe Löslichkeit von 30 vol.-% in P3HT fest, die sogar über der Löslichkeit von ICBA in P3HT lag. In Anwesenheit von Fulleren-Kristallen sank die Mischbarkeit von PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM jedoch deutlich auf etwa 5 Vol.-% für PC<sub>61</sub>BM und auf knapp 10 Vol.-% für PC<sub>71</sub>BM ab [144, 145]. In einer Veröffentlichung von Chen et al. wurde die Löslichkeit einiger Fullerene (PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ICBA, ThC<sub>61</sub>BM) in amorphem P3HT bestimmt und lag im Bereich von 15 bis 35 Vol.-% [146]. Die Löslichkeit war hierbei für PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM geringfügig höher als für ICBA. He et al. ermittelten die Löslichkeit von PC<sub>61</sub>BM in amorphem (Regiorandom, RRa) P3HT zu 20 Gew.-%, die von PC<sub>71</sub>BM zu 41 Gew.-% [147].



**Abbildung 8.2:** Absorptionsspektren von drei P3HT:ICBA-Dispersionen mit P3HT von jeweils unterschiedlicher Regioregularität (Herstellung: P3HT 1 g/l + ICBA 1 g/l in Chloroform, 1:4 in Ethanol, aufkonzentriert, 12 h ruhen gelassen, bei 14.500 U/min zentrifugiert). Die verwendeten P3HT-Chargen unterscheiden sich in ihrer Regioregularität (RR). Das kommerzielle Polymer des Herstellers Rieke Metals (50–70 kg/mol) erreicht eine RR von 91–94 %, die beiden anderen Polymere wurden mittels Grignard-Metathese hergestellt und erreichen 98 % RR bei Molekülmassen von 20 und 40 kg/mol.

Es ist offensichtlich, dass die Literaturdaten mit den finalen Mischungsverhältnissen nach der Co-Fällung (Tabelle 8.2) selbst qualitativ nicht besonders gut übereinstimmen. Die Literaturwerte geben die Mischbarkeit allerdings im Gleichgewichtszustand an [50], wohingegen eine Fällungsreaktion fernab des thermodynamischen Gleichgewichts abläuft. Aus diesem Grund sind die dynamischen Vorgänge während der Partikelbildung zwingend in die Überlegungen zur Mischbarkeit miteinzubeziehen.

### 8.2.2 Keimbildung in gemischter Lösung

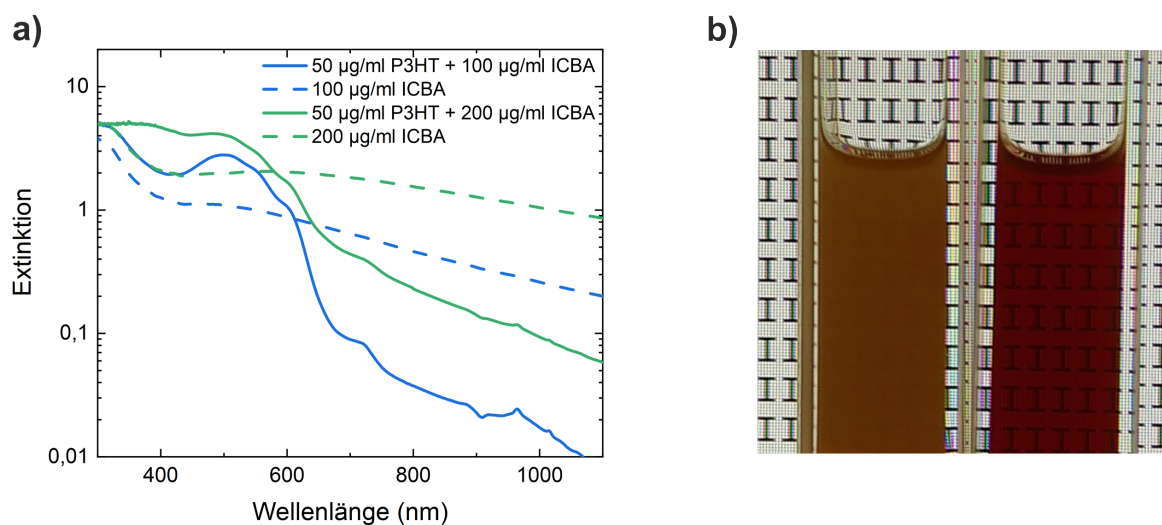
Entsprechend wird nun die Bildung der Nanopartikel aus einer gemischten P3HT:Akzeptor-Lösung betrachtet. Es ist auffällig, dass eine schlechte Löslichkeit der Akzeptoren im Dispersionsmedium bzw. im Gemisch aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel (Tabelle 8.5) meist mit einer starken Separation korreliert (Tabelle 8.2). Nur die am besten im Gemisch aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel löslichen Akzeptoren weisen einen signifikanten Restgehalt in der finalen Dispersion auf. Unterschiedliche Löslichkeiten führen bei der Fällung zu unter-

schiedlich hohen Übersättigungen. In Kapitel 5 wurde geschlussfolgert, dass die homogene Keimbildung bei der Fällung von reinem P3HT, aufgrund von dessen extrem geringer Löslichkeit im Dispersionsmedium und der daraus folgenden hohen Übersättigung, sehr rasch ablaufen muss und keine wesentliche Rolle für die Größenverteilung spielt. Bei der Co-Fällung hingegen kommt der Keimbildung aufgrund der besseren Löslichkeit vieler Akzeptoren eine größere Bedeutung zu. Da in vielen Dispersionen das Sediment überwiegend aus Akzeptor besteht, wird hier die Möglichkeit einer separaten Keimbildung von P3HT und Akzeptor in Betracht gezogen. Bei der Bildung von Partikeln aus einer Lösung muss zunächst die Löslichkeitsgrenze des betreffenden Stoffes überschritten werden, die Lösung muss dementsprechend übersättigt sein. Während P3HT sehr schwer löslich ist und leicht eine hohe Übersättigung erreicht, weisen einige Akzeptoren eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit in Ethanol bzw. im Ethanol-Chloroform-Gemisch auf (siehe Tabelle 8.5). Wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert, ist die Löslichkeit von ICBA in Ethanol signifikant: Bis zu einer Ausgangskonzentration von etwa 0,5 g/l ist nach der Fällung (Durchmischung 1:4 mit Ethanol) zunächst noch die gesamte Menge ICBA löslich. Erst beim Aufkonzentrieren sinkt die Löslichkeit so weit ab, dass es zur Partikelbildung kommt. Diese langsam auftretende Übersättigung fördert das Wachstum großer und reiner ICBA-Partikel.

Grundsätzlich steigt die Keimbildungsrate mit der Übersättigung an, das heißt sie wird umso höher, je stärker die Löslichkeitsgrenze überschritten wurde (siehe Abschnitt 2.2.5). Die schlecht löslichen Akzeptoren erfüllen dementsprechend die Voraussetzung für eine hohe homogene Keimbildungsrate.

Ist die Übersättigung dagegen nur gering, so ist mit einer niedrigen homogenen Keimbildungsrate zu rechnen. In diesem Fall kann jedoch die Co-Fällung mit dem Polymer eine heterogene Keimbildung bewirken: Für die Herstellung medizinischer Nanopartikel wird dies gezielt genutzt, um Wirkstoffe trotz einer unzureichenden Übersättigung in Nanopartikel einzuschließen [148]. Dazu wird der Wirkstoff zusammen mit einem schwer löslichen Polymer gefällt. Die Polymerpartikel dienen als Kristallisationskeime und sorgen über den Mechanismus der heterogenen Keimbildung (Abschnitt 2.2.5) für eine gleichmäßige und hohe Keimbildungsrate des Wirkstoffs. Das im Folgenden beschriebene Experiment geht der Frage nach, ob ein derartiger Mechanismus auch bei der Co-Fällung mancher Akzeptoren mit P3HT eine Rolle spielt.

Eine ICBA-Lösung wurde hierzu einmal direkt in Ethanol und einmal zu einer bestehenden P3HT-Dispersion gegeben, sodass jeweils eine mäßige Übersättigung erreicht wurde. Die Konzentration der P3HT-Dispersion betrug 50 µg/ml, der mittlere hydrodynamische Durchmesser der Partikel lag bei etwa 70 nm. ICBA wurde als eine 1 g/l Chloroform-Lösung zugegeben, bis eine finale Konzentration von 100 bzw. 200 µg/ml erreicht wurde. An den Extinktionsspektren in Abbildung 8.3a ist deutlich zu erkennen, dass die Trübungen der Dispersionen des reinen IC-



**Abbildung 8.3:** Trübung nach Fällung einer ICBA-Lösung (1 g/l in Chloroform) in reines Ethanol sowie in eine P3HT-Dispersion in Ethanol (50 µg/ml P3HT). a) Spektroskopische Bestimmung der Trübung: Eine stärkere Lichtstreuung durch große Partikel äußert sich im Spektrum in Form einer höheren Extinktion. b) Trübung der Dispersionen nach Zusatz von 200 µg/ml ICBA. Links nach Zusatz des ICBA zu reinem Ethanol, rechts nach Zusatz des ICBA zu einer P3HT-Dispersion (50 µg/ml P3HT in Ethanol).

BA deutlich stärker sind als die der Mischungen mit P3HT. Bei 200 µg/ml ICBA trübt allerdings auch die P3HT-Dispersion geringfügig ein. Bei Zusatz von 200 µg/ml ICBA ist der Unterschied zwischen reinem ICBA und P3HT:ICBA auch optisch sehr gut zu erkennen. Während die reine ICBA-Dispersion in Abbildung 8.3b stark eingetrübt ist, ist die Mischung mit P3HT transparent. Die starke Trübung ist ein Hinweis auf die Bildung großer Partikel. Bei der Fällung in die P3HT-Dispersion ist die Trübung weniger ausgeprägt, sodass die Annahme naheliegt, dass das zugesetzte ICBA in der P3HT-Dispersion deutlich kleinere Partikel bildete als in reinem Ethanol.

Die heterogene Keimbildung (Abschnitt 2.2.5) liefert einen Erklärungsansatz für ebendieses Verhalten. ICBA ist relativ gut in Ethanol löslich (etwa 40 µg/ml, siehe Tabelle 8.5) und erreicht deshalb nur eine moderate Übersättigung. Entsprechend bilden sich bei Fällung in reinem Ethanol wenige große Partikel. Bei Anwesenheit von P3HT-Nanopartikeln dienen diese als Kristallisationskeime. Da die P3HT-Partikel sehr zahlreich und sehr klein sind, verteilt sich die Gesamtmenge des ICBA auf viele kleine P3HT-Partikel und die Dispersion trübt weniger stark ein.

Das Experiment macht plausibel, dass zwischen einer geringen Löslichkeit eines Akzeptors im Dispersionsmedium und einer starken Tendenz zur Bildung separater Partikel tatsächlich ein kausaler Zusammenhang besteht: Schwerlösliche Akzeptoren erreichen bei der Fällung eine hohe Übersättigung und weisen damit eine hohe homogene Keimbildungsrate auf. Sie können

daher bereits zu Beginn der Fällung separate Partikel bilden. Bei besser löslichen Akzeptoren ist hingegen eine niedrigere homogene Keimbildungsrate zu erwarten. In diesem Fall kann die heterogene Keimbildung auf bereits gebildeten P3HT-Keimen deutlich schneller ablaufen und somit bevorzugt Mischpartikel hervorbringen. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Wechselwirkung des Akzeptors mit P3HT für eine effiziente heterogene Keimbildung energetisch deutlich günstiger sein muss als die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Das beobachtete Verhalten von ICBA passt gut zu diesem Modell.

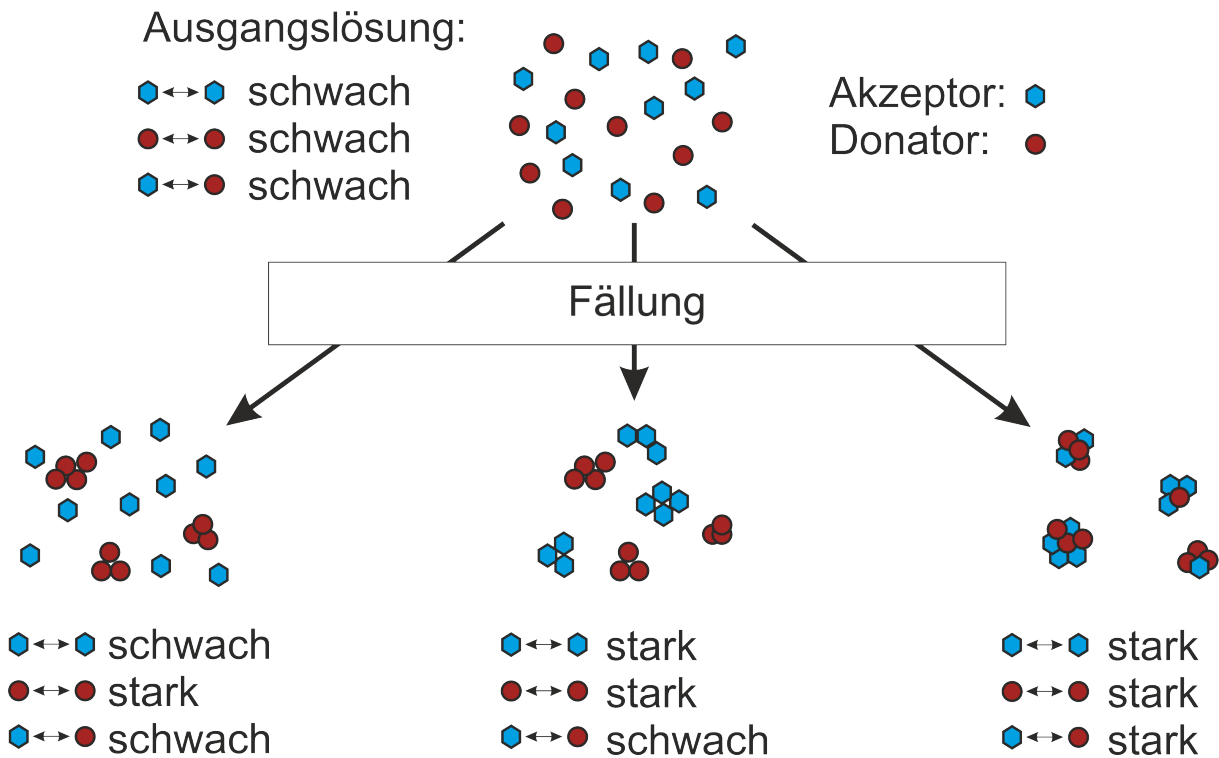
### 8.2.3 Agglomeration bei der Co-Fällung

Die Partikelbildung kann auch unter Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen als Agglomerationsprozess gesehen werden. Ein Modellvorschlag für eine derartige qualitative Betrachtung ist in Abbildung 8.4 skizziert.<sup>4</sup> Zunächst liegt eine Ausgangslösung vor, in der die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen aufgrund ihrer Solvatisierung gering sind. Nach der Zugabe eines Nichtlösungsmittels sinkt die Löslichkeit der Komponenten und ihre Wechselwirkung untereinander wird stärker. Dabei kann zwischen mehreren Extremfällen unterschieden werden: Wird nur eine Komponente unlöslich, so bilden sich nur Partikel aus diesem Material. Werden beide Komponenten unlöslich, zeigen aber gegenseitig nur sehr schwache (Donator-Akzeptor-) Wechselwirkungen, so bilden sich separate Agglomerate der jeweils reinen Komponenten. Sind hingegen nach der Fällung alle Wechselwirkungen der Komponenten untereinander ähnlich stark, so bilden sich durchmischte Agglomerate. Ob die Agglomeration bei stabilen Partikeln endet oder zur Flockung führt, hängt von der Stabilisierung ab und ist in der Abbildung nicht dargestellt.

Das Modell steht nicht im Widerspruch zum Modell der homogenen und heterogenen Keimbildung, sondern stellt eine Ergänzung dar: Eine starke Wechselwirkung zwischen den Akzeptormolekülen entspricht einer geringen Löslichkeit im Dispersionsmedium. Die Wechselwirkung zwischen Akzeptor und Donator bestimmt wiederum, wie günstig oder ungünstig eine heterogene Keimbildung ist.

Wenn sich die Phasenseparation im Gleichgewicht einstellt, so lässt sich dieses Schema auch durch ein Phasendiagramm wie in Abschnitt 2.2.4 erfassen. Praktisch verläuft eine Fällung aber fernab des thermodynamischen Gleichgewichts. Zwischen den in Abbildung 8.4 dargestellten Extremfällen liegen Situationen mit feiner abgestuften Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor, Donator und Donator sowie Akzeptor und Akzeptor, in denen Agglomerate mit feiner abgestuften Mischungsverhältnissen gebildet werden.

<sup>4</sup> In der Literatur findet sich ein vergleichbares Modell z.B. bei Clarke et al., die die Zusammensetzung von binären Clustern in einer Lennard-Jones-Flüssigkeit in Abhängigkeit von den intermolekularen Wechselwirkungen der Komponenten simulierten [149].



**Abbildung 8.4:** Illustration der Auswirkung unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkungen auf die Partikelbildung bei einer Co-Fällung. In der Ausgangslösung sind alle Wechselwirkungen schwach, die Komponenten liegen molekular gelöst vor. Nach der Fällung können verschiedene Situationen auftreten: Links: Bleibt der Akzeptor nach der Fällung gut löslich, so agglomeriert nur der Donator. Mitte: Zeigen Donator und Akzeptor nur mit gleichartigen Molekülen starke Wechselwirkungen, so bilden sich separate Agglomerate. Rechts: Sind alle Wechselwirkungen ähnlich stark, so bilden sich durchmischte Agglomerate.

Über die Stärke der Wechselwirkungen in den realen Systemen ist nicht viel bekannt, dennoch lassen sich über diese einige Grundaussagen treffen. Für makroskopische Partikel lässt sich die relative Stärke der (Van-der-Waals-) Wechselwirkungen durch die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Ungleichung ausdrücken [63]:

$$A_{A-A} + A_{D-D} \geq 2A_{A-D} \quad (8.1)$$

Dabei sind  $A_{A-A}$ ,  $A_{D-D}$  und  $A_{A-D}$  die Hamaker-Konstanten für die Wechselwirkungen zwischen zwei Akzeptor-Partikeln, zwei Donator-Partikeln sowie zwischen einem Akzeptor- und einem Donator-Partikel. Die Gleichung sagt aus, dass es in der Summe stets günstiger ist, reine Akzeptor- bzw. Donator-Agglomerate zu bilden. Sie deckt auch den Fall ab, dass zwischen Donator und Akzeptor effektiv eine repulsive Van-der-Waals-Wechselwirkung herrscht (siehe Abschnitt 2.3.1). Wenn eine Agglomeration langsam abläuft, also unter reversiblen Zusammenstößen der Partikel, so ist nach dieser Gleichung zu erwarten, dass sich überwiegend Agglomerate der Reinstoffe bilden. Sind jedoch alle intermolekularen Wechselwirkungen stark, so läuft die



Agglomeration rasch mit meist irreversiblen Zusammenstößen ab. Dies führt zu durchmischten Agglomeraten, selbst wenn diese nicht den thermodynamischen Gleichgewichtszustand darstellen.

Für den Ausgang der Fällung ist anschließend wichtig, wie gut die so gebildeten Partikel stabilisiert sind. Bilden P3HT und Akzeptor separate Partikel, so sind die P3HT-Partikel gegenüber Agglomeration stabil, während die Akzeptor-Partikel untereinander agglomerieren und schließlich sedimentieren. Dies wurde besonders ausgeprägt bei P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT:o-IDTBR oder P3HT:EH-IDTBR beobachtet, obwohl hier stets auch ein kleiner Teil des P3HT sedimentierte. Werden gut durchmischte Dispersionen gebildet, so können entweder stabile Mischpartikel zurückbleiben, wie im Falle von P3HT:PC<sub>71</sub>BM, P3HT:ICBA oder P3HT:ThC<sub>71</sub>BM, oder die gesamte Dispersion wird instabil, wie im Falle P3HT:N2200. Damit ergibt sich als weiteres Kriterium, dass mischbare Akzeptoren die Dispersion nicht destabilisieren dürfen.

Insgesamt zeigen die Überlegungen zur Partikelbildung, dass zahlreiche mögliche Einflussfaktoren auf die Mischungsverhältnisse in der finalen Dispersion infrage kommen. Die bislang beste Korrelation besteht zwischen einer geringen Löslichkeit der Akzeptoren im Dispersionsmedium und der Bildung separater Partikel. Eine plausible Erklärung dafür ist eine hohe homogene Keimbildungsrate dieser Akzeptoren aufgrund einer hohen Übersättigung nach der Fällung, während besser lösliche Akzeptoren eine heterogene Keimbildung mit P3HT bevorzugen. Weiterhin wurde die Bedeutung der intermolekularen Wechselwirkungen für Partikelwachstum und Agglomeration hervorgehoben: Je nach ihrer relativen Stärke fördern diese entweder die Bildung von Mischpartikeln oder die Separation in reine Akzeptor- und Donatorpartikel.

### 8.3 Solarzellen aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Nanopartikeln

Es ist aus mehreren Gründen naheliegend, dass eine Separation des Akzeptors kontraproduktiv ist, wenn die Dispersion für die Herstellung organischer Solarzellen verwendet werden soll: Große Agglomerate aus reinem Akzeptor reduzieren die Grenzfläche zum Donator-Polymer und tragen daher wenig zur Ladungserzeugung in der Solarzellen bei. Zudem können sie ab einer gewissen Größe die Schichtabscheidung stören und Kurzschlüsse begünstigen. Durch Sedimentation verschiebt sich zudem das Mischungsverhältnis zwischen Donator und Akzeptor. Um diese Auswirkungen zu demonstrieren, bietet sich ein Vergleich zwischen einem gut mit P3HT mischbaren Akzeptor wie PC<sub>71</sub>BM sowie einem schlecht mit P3HT mischbaren Akzeptor wie PC<sub>61</sub>BM an. Beide Stoffe verfügen über eine ähnliche Molekülstruktur und erzielen in Solarzellen vergleichbare Wirkungsgrade, wobei PC<sub>71</sub>BM aufgrund seiner stärkeren Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts etwas mehr Strom liefert [150]. Es ist also zu erwarten, dass

Unterschiede in den Kenngrößen der Solarzellen in erster Linie von der jeweils unterschiedlichen Partikelbildung abhängen.

Zur Herstellung der Solarzellen wurden Dispersionen von P3HT mit PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM mit der Fällungsmethode hergestellt. Die Ausgangskonzentration lag in beiden Fällen bei insgesamt 10 g/l, das Massenverhältnis von Donator und Akzeptor bei 1:1. Nach dem Aufkonzentrieren wurden die Dispersionen zentrifugiert (1 min bei 14.500 U/min), um grobe Agglomerate zu entfernen. Eine weitere P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Dispersion wurde ohne Zentrifugieren weiterverwendet, um einen höheren Fulleren-Restgehalt zu erreichen. Die resultierenden mittleren Partikelgrößen und die spektroskopisch bestimmten Zusammensetzungen sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst. Erwartungsgemäß fand bei PC<sub>71</sub>BM keine nennenswerte Entmischung statt und die Partikelgröße ließ sich reproduzierbar mittels DLS bestimmen. Bei PC<sub>61</sub>BM zeigte sich hingegen eine signifikante Separation des Akzeptors. Dies ist vor allem bei der zentrifugierten Probe ersichtlich, die durch Sedimentation mehr als die Hälfte des Akzeptors verlor. Für die beiden P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Dispersionen konnte mittels DLS keine Partikelgröße bestimmt werden, da das Messsignal stark schwankte. Dies deutet auf das Vorhandensein großer Agglomerate hin. Im Gegensatz zu vorausgegangenen Experimenten, bei denen PC<sub>61</sub>BM praktisch vollständig sedimentierte (Tabelle 8.4), blieben hier noch nennenswerte Reste in der Dispersion zurück. Dies resultiert vor allem aus der deutlich geringeren Zeitspanne, welche den Dispersionen diesmal für die Sedimentation zur Verfügung gestellt wurde. Dies war beabsichtigt, da bei einer vollständigen Separation des Akzeptors praktisch reine P3HT-Dispersionen vorlägen, die für die Herstellung von Solarzellen ungeeignet sind.

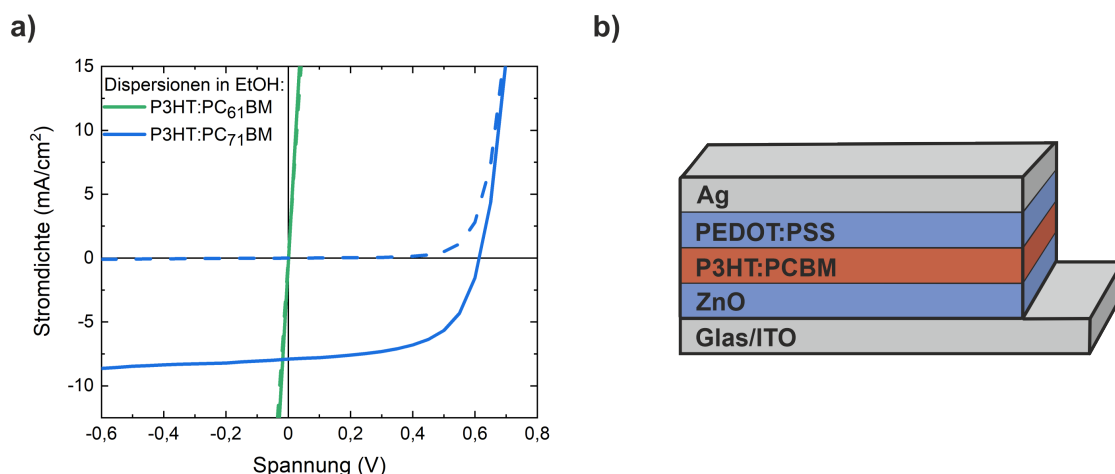
Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen wurden unter einem Solarsimulator mit Spektrum nach AM1,5 global aufgenommen. Während die Solarzellen aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM in den meisten Fällen funktionsfähig waren und Wirkungsgrade bis 2,9% erreichten, lieferten die Solarzellen aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM keinen Photostrom. In Abbildung 8.5 sind die Strom-Spannungs-Kennlinie der effizientesten Solarzelle aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM sowie eine repräsentative Kennlinie einer Solarzelle aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM dargestellt. Letztere Kennlinie zeigt einen Kurzschluss, der sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die zahlreichen Agglomerate in der P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schicht zurückführen lässt.

Wie stark die Agglomerate die Schichtbildung beeinflussen, zeigt Abbildung 8.6: Wurde die Dispersion nach dem Aufkonzentrieren nicht zentrifugiert, so blieben zahlreiche Agglomerate zurück, die eine sehr unregelmäßige Schicht bildeten. Wurde die Dispersion kurz zentrifugiert, so ist die Zahl der Agglomerate zwar deutlich verringert, allerdings genügte dies noch nicht, um funktionsfähige Solarzellen herzustellen.

Im Gegensatz hierzu gelang es Darwis et al., aus tensidfreien P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Dispersionen Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 1 % herzustellen [18]. Der wesentlich Unterschied

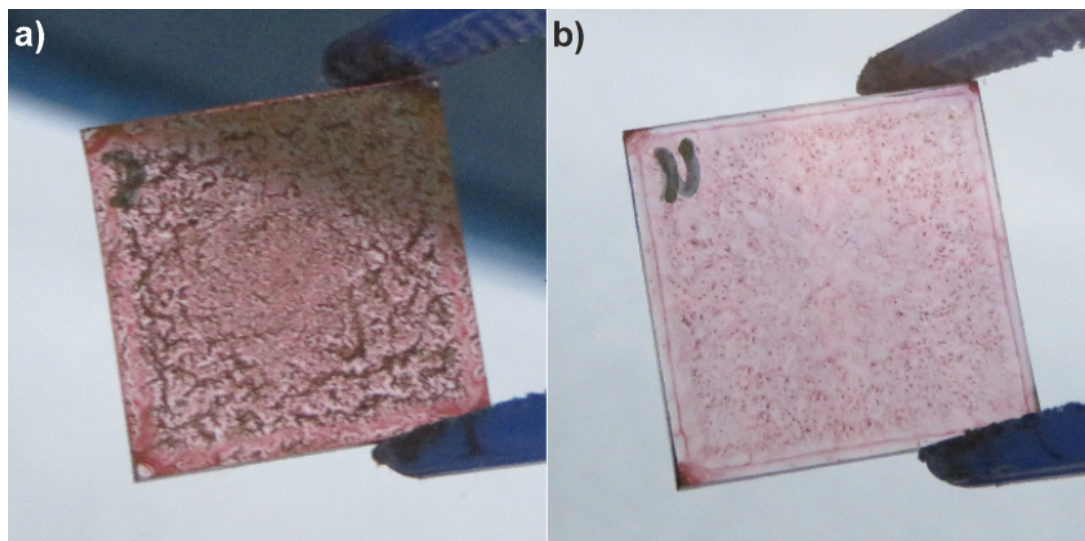
**Tabelle 8.6:** Mittlere Partikelgröße und Zusammensetzung (Donator:Akzeptor) der P3HT:PC<sub>61</sub>BM- und P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Dispersionen, die zur Herstellung organischer Solarzellen verwendet wurden. Für die beiden P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Dispersionen konnte mittels DLS keine Partikelgröße bestimmt werden, da das Signal stark schwankte.

Akzeptor	Verhältnis D:A Dispersion	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)
PC <sub>61</sub> BM nicht zentrifugiert	0,90	schwankt stark (Agglomerate vorhanden)
PC <sub>61</sub> BM zentrifugiert	0,43	schwankt stark (Agglomerate vorhanden)
PC <sub>71</sub> BM zentrifugiert	0,96	94 ± 1



**Abbildung 8.5:** a) Vergleich der Strom-Spannung-Kennlinien von Solarzellen aus Dispersionen von P3HT:PC<sub>61</sub>BM und P3HT:PC<sub>71</sub>BM. Die durchgezogene Linie stellt jeweils die Kennlinie unter Beleuchtung dar, die gestrichelte Linie die Dunkelkennlinie. b) Darstellung der Schichtabfolge in den P3HT:PCBM-Solarzellen.

besteht allerdings darin, dass sie die Dispersionen nicht aufkonzentrierten, sondern unmittelbar nach der Fällung weiterverwendeten. Auch sie berichteten von einer bevorzugten Sedimentation von PC<sub>61</sub>BM. Es ist plausibel, dass auch in diesem Fall bereits eine schlechte Durchmischung von P3HT mit PC<sub>61</sub>BM vorlag und daher nur geringe Wirkungsgrade erreicht werden konnten. Der Vergleich der beiden Akzeptoren PC<sub>71</sub>BM und PC<sub>61</sub>BM unterstreicht somit die zentrale Bedeutung der Bildung stabiler Mischpartikel für die Herstellung nanopartikulärer organischer Solarzellen. Bilden sich, wie im Falle von P3HT:PC<sub>61</sub>BM, keine stabilen Mischpartikel, son-



**Abbildung 8.6:** Vergleich der Schichten aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Dispersionen. a) Schichtabscheidung ohne vorheriges Zentrifugieren der Dispersion. b) Schichtabscheidung nach Zentrifugieren der Dispersion (1 min bei 14.500 U/min).

dern findet eine Separation des Akzeptors statt, sind die Dispersionen zur Herstellung organischer Solarzellen ungeeignet.

Nach dem qualitativen Vergleich zwischen P3HT-Dispersionen mit PC<sub>71</sub>BM und PC<sub>61</sub>BM wurden die Solarzellen aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM optimiert. Da in der Literatur bei der Herstellung von P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen aus Lösung meist ein etwas reduzierter Akzeptorgehalt angewendet wird, wurde hier auch für die Dispersionen eine Zusammensetzung P3HT:PC<sub>71</sub>BM von 1:0,8 gewählt [151]. Die Ausgangslösung enthielt in der Folge 5 g/l P3HT und 4 g/l PC<sub>71</sub>BM. Nach dem Aufkonzentrieren sowie dem kurzem Zentrifugieren wurde eine mittlere Partikelgröße von  $87 \pm 1$  nm mittels DLS bestimmt und spektroskopisch eine Zusammensetzung von 1:0,85 (P3HT:PC<sub>71</sub>BM) ermittelt.

Mit dieser Dispersion wurden Solarzellen in invertierter Architektur gebaut. Da die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht ein maßgeblicher Parameter für den Wirkungsgrad organischer Solarzellen ist, wurde diese gezielt variiert. Dafür wurden sowohl die Anzahl der Applikationsschritte als auch die Rotationsgeschwindigkeit des Substrats verändert. Um den resultierenden Wirkungsgrad der nanopartikulären Solarzellen mit konventionell aus Lösung hergestellten Solarzellen vergleichen zu können, wurden zum Vergleich die lichtabsorbierenden Schichten aus einer P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Lösung in *o*-Dichlorbenzol (DCB) abgeschieden. Nach der Schichtabscheidung wurden die Substrate mit einer Petrischale abgedeckt, um eine langsame Trocknung der Schicht in lösungsmittelreicher Atmosphäre zu gewährleisten [152]. Alle aktiven Schichten wurden anschließend für 10 min auf 150 °C erhitzt. Zur Abschätzung der Dicke der P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht wurden Referenzschichten auf Glas hergestellt und ebenfalls

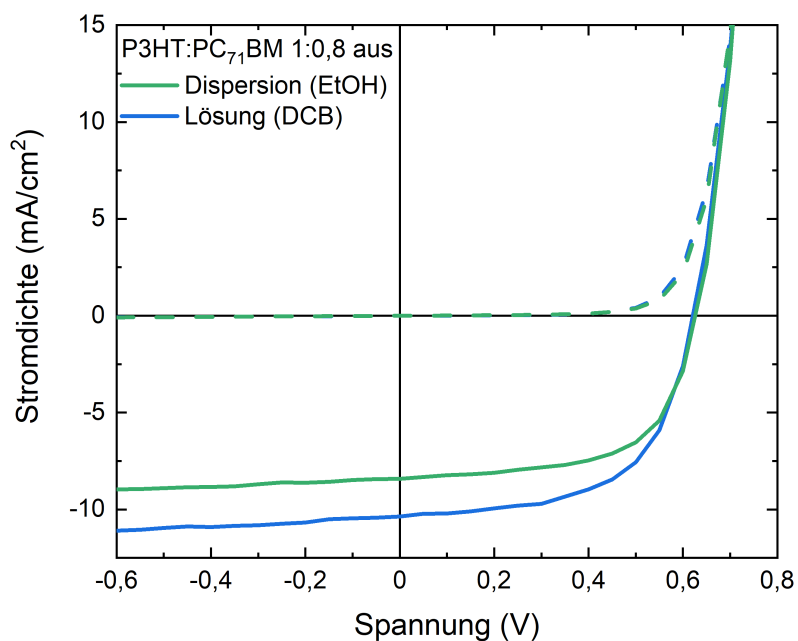
**Tabelle 8.7:** Schichtdicken der lichtabsorbierenden P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Schichten mit Massenverhältnis 1:0,8, aus Dispersion (Disp.) oder aus *o*-Dichlorbenzol-Lösung (DCB). Diese Referenzschichten wurden auf Glas abgeschieden und wie die Solarzellen bei 150 °C thermisch nachbehandelt. Die Messung erfolgte mit einem Profilometer, die Messunsicherheit liegt im Bereich von  $\pm 5$  nm.

Schichtabscheidung	Schichtdicke (nm)
Disp., 1x 1000 U/min	35
Disp., 2x 1500 U/min	60
Disp., 2x 1000 U/min	70
Disp., 3x 1500 U/min	80
Disp., 3x 1000 U/min	110
Disp., 4x, 1500 U/min	125
DCB, 40 g/l, 1000 U/min	140
DCB, 40 g/l, 800 U/min	165

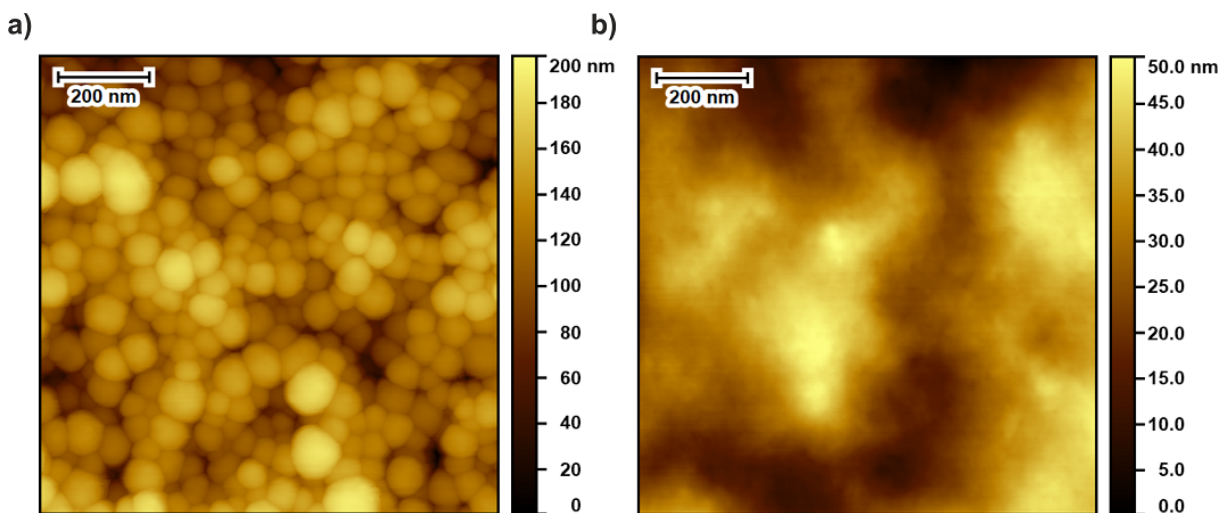
bei 150 °C ausgeheizt. Diese Schichtdicken wurden mithilfe eines Profilometers bestimmt und sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden aus Dispersion sowie aus Lösung sind in Abbildung 8.7 dargestellt, eine Zusammenfassung der Kenngrößen aller Solarzellen in Tabelle 8.8. Weiterhin zeigt Abbildung 8.8 rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der nanopartikulären Schichten vor und nach der thermischen Behandlung. Hierbei ist klar zu erkennen, dass die Nanopartikel durch das Ausheizen zu einer Schicht verschmelzen.

Bei den Solarzellen aus Nanopartikeln zeigt sich, dass der Wirkungsgrad mit größerer Schichtdicke abnimmt. Die höchsten Wirkungsgrade wurden bei Solarzellen mit sehr dünnen photoaktiven Schichten gemessen. Die Referenzsolarzellen aus DCB-Lösung erzielten Wirkungsgrade um 3,7 %, was für diesen Typ (P3HT:PC<sub>61</sub>BM bzw. P3HT:PC<sub>71</sub>BM) im Bereich gängiger Literaturwerte liegt [150, 151, 153]. Im Vergleich zu den Solarzellen aus Dispersion lieferten sie einen höheren Photostrom. Ein möglicher Grund hierfür liegt in der höheren Schichtdicke der Solarzellen aus Lösung (siehe Tabelle 8.7), die eine höhere Lichtabsorption gewährleistet. Auch bei den Solarzellen aus Dispersion nimmt die Stromdichte zu dickeren Schichten hin zu. Hier nimmt der Wirkungsgrad jedoch gleichzeitig aufgrund eines niedrigeren Füllfaktors ab, was auf Probleme beim Ladungstransport hindeutet [96].

Insgesamt war die Herstellung der Solarzellen aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Dispersionen sehr erfolgreich. Die beste Solarzelle bei Abscheidung aus Nanopartikel-Dispersion erreichte etwa 87%



**Abbildung 8.7:** Strom-Spannungs-Kennlinien für Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM (1:0,8). Dargestellt sind die Kennlinien der jeweils besten Solarzellen bei Abscheidung der photoaktiven Schicht aus einer Nanopartikel-Dispersion in Ethanol (EtOH) sowie aus einer *o*-Dichlorbenzol-Lösung (DCB).



**Abbildung 8.8:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Schichten, abgeschieden aus einer P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Dispersion (Massenverhältnis 1:0,8, Gesamt-Konzentration 9 g/l). Die Schichten wurden durch zweimaliges Applizieren auf das rotierende Glassubstrat bei 1000 U/min hergestellt: a) Nanopartikel direkt nach der Abscheidung. b) Nach 10-minütigem Erhitzen auf 150 °C.

**Tabelle 8.8:** Kenngrößen der Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM (1:0,8). Die Anzahl der Applikationen sowie die Rotationsgeschwindigkeit sind jeweils in der ersten Spalte angegeben. Alle aktiven Schichten wurden anschließend bei 150 °C für 10 min erhitzt. Zum Vergleich sind die Kenngrößen von Solarzellen aus P3HT:ICBA-Dispersionen aus der Dissertation von Stefan Gärtner angegeben, ebenfalls thermisch für 10 min bei 150 °C behandelt [24].

Schichtabscheidung	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	U <sub>OC</sub> (mV)	FF (%)	η (%)
Disp., 1x 1000 U/min	7,1 ± 0,5 (8,4)	611 ± 11 (623)	53 ± 2 (55)	2,3 ± 0,3 (2,5)
Disp., 2x 1500 U/min	8,4 ± 0,1 (8,4)	625 ± 2 (626)	61 ± 1 (62)	3,2 ± 0,1 (3,3)
Disp., 2x 1000 U/min	8,3 ± 0,1 (8,5)	620 ± 3 (623)	60 ± 2 (62)	3,1 ± 0,1 (3,2)
Disp., 3x 1500 U/min	8,3 ± 0,1 (8,4)	612 ± 4 (615)	57 ± 3 (58)	2,9 ± 0,2 (3,0)
Disp., 3x 1000 U/min	8,7 ± 0,1 (8,8)	612 ± 2 (613)	53 ± 1 (54)	2,8 ± 0,1 (2,8)
Disp., 4x 1500 U/min	9,0 ± 0,1 (9,1)	611 ± 1 (612)	50 ± 1 (51)	2,8 ± 0,1 (2,8)
DCB, 40 g/l, 1000 U/min	10,2 ± 0,2 (10,4)	619 ± 2 (621)	59 ± 1 (59)	3,7 ± 0,1 (3,8)
DCB, 40 g/l, 800 U/min	10,5 ± 0,2 (10,7)	617 ± 4 (621)	57 ± 2 (58)	3,7 ± 0,2 (3,8)
P3HT:ICBA [24]	9,0 ± 0,1	844 ± 2	53 ± 1	4,1 ± 0,1

des Wirkungsgrades der besten aus Lösung hergestellten Solarzelle. Auch ein Vergleich mit Solarzellen aus P3HT:ICBA-Dispersionen, die vorher das einzige Halbleitergemisch darstellten, das erfolgreich in Form tensidfreier Dispersionen eingesetzt werden konnte, bestätigt die gute Effizienz. So erreichten die Solarzellen aus ICBA zwar Wirkungsgrade im Bereich von 4 %, erzielten allerdings auch eine deutlich höhere Leerlaufspannung im Bereich von 850 mV [24]. Die Leerlaufspannung wird kaum durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst, sondern ist im Wesentlichen durch das Materialsystem vorgegeben [94, 154]. Bei allen weiteren Kenngrößen schneiden die Solarzellen aus P3HT:PC<sub>71</sub>BM-Dispersion ähnlich gut ab wie die Solarzellen aus P3HT:ICBA. Der Ansatz der Solarzellen-Herstellung aus tensidfreien Nanopartikel-Dispersionen funktioniert für das System P3HT:PC<sub>71</sub>BM also ähnlich gut wie für P3HT:ICBA.

In diesem Kapitel wurden P3HT:Akzeptor-Dispersionen mit der Fällungsmethode hergestellt. Dabei wurde bei allen Akzeptoren eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zur Separation und Sedimentation aus der Dispersion beobachtet. Auffällig war vor allem, dass eine gute Mischbarkeit des Akzeptors mit P3HT meist mit einer hohen Löslichkeit des Akzeptors im Dispersionsmedium einherging. Daher wurde als Erklärung ein Keimbildungsprozess vorgeschlagen: Schlecht lösliche Akzeptoren erreichen bei der Fällung eine hohe Übersättigung, die zu

einer hohen homogenen Keimbildungsrate und damit zu separaten Partikeln führt. Besser lösliche Akzeptoren hingegen weisen nach der Fällung eine niedrige homogene Keimbildungsrate auf, sodass hier die heterogene Keimbildung, in Form einer Anlagerung an die P3HT-Partikel, günstiger ist.

Auch die Agglomeration zwischen den verschiedenen Halbleitern wurde diskutiert: Je nach den intermolekularen Wechselwirkungen bilden sich separate oder durchmischte Agglomerate. Es ist sehr plausibel, dass die Agglomeration für die Bildung von separaten oder Mischpartikeln von Bedeutung ist. Die praktische Anwendung des Modells ist jedoch dadurch erschwert, dass aktuell wenig über die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Halbleitern im Dispersionsmedium bekannt ist.

Zuletzt wurde anhand der Akzeptoren PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM demonstriert, dass die Bildung gut durchmischter Donator:Akzeptor-Partikel eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung organischer Solarzellen aus Nanopartikel-Dispersionen ist.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zentrum dieser Arbeit standen die Untersuchung der Partikelbildung bei der Fällung organischer Halbleiter in einem Nichtlösungsmittel und die Suche nach Kriterien für die Bildung stabiler Dispersionen. Es wurde diskutiert, weshalb die tensidfreie Fällung zuvor ausschließlich mit P3HT bzw. dem Halbleiter-Gemisch P3HT:ICBA gelang, unter welchen Umständen eine Übertragung auf weitere organische Halbleiter aussichtsreich ist und welche Halbleiterdispersionen für die Herstellung organischer Solarzellen geeignet sind.

Als Ausgangspunkt diente die Fällung von P3HT in Ethanol, da dieses Polymer erfahrungsgemäß recht zuverlässig stabile Dispersionen bildet. Durch Variation der Fällungsbedingungen konnte die elektrostatische Stabilisierung, also eine ausreichend hohe elektrische Ladung der Partikel, als notwendige Voraussetzung für die Bildung kolloidal stabiler Dispersionen sowie als maßgeblicher Einflussfaktor auf die Partikelgrößenverteilung identifiziert werden. Dies wurde durch ein Agglomerationsmodell erklärt: Bei der Fällung kollabieren die Polymerketten aufgrund der Herabsetzung der Lösungsmittelgüte und agglomerieren zu annähernd sphärischen Partikeln. Bei Vorhandensein einer Partikelladung steigt die repulsive Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln mit der Partikelgröße und der Ladungsmenge an, sodass der Agglomerationsprozess schließlich zum Erliegen kommt.

Nanopartikel aus P3HT tragen in alkoholischen Dispersionsmedien stets eine positive Ladung, was in Einklang mit der Anwendung des Polymers als Elektronendonator steht. Die Ladungserzeugung während der Fällung lässt sich durch Zugabe von Oxidationsmitteln, Säuren sowie durch optische Anregung des Polymers verstärken, findet allerdings auch im Dunkeln im weitgehend reinen Dispersionsmedium statt. P3HT erfordert ein protisches Nichtlösungsmittel für die Bildung stabiler Dispersionen, was eine Ladungserzeugung durch Protonierung des Polymers nahelegt. Auch in anderen Dispersionsmedien sind stabile Dispersionen grundsätzlich möglich, jedoch muss die Ladungserzeugung hier mit chemisch reaktiven Additiven wie Säuren oder Oxidationsmitteln hervorgerufen werden.

In Konkurrenz zur Aufladung der Partikel steht die Destabilisierung durch gelöste Ionen. Da sich selbst geringste Konzentrationen auf die Partikelgröße und auf die Stabilität der Dispersion auswirken, ist sorgfältiges Arbeiten erforderlich.

Während eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung ganz klar eine notwendige Voraussetzung für die Bildung stabiler Dispersionen ist, fanden sich deutliche Hinweise, dass die Größenverteilung auch von der Fällungsdynamik abhängt: Neben einer geringen Ausgangskonzentration senkten eine hohe Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel sowie eine gute Mischbarkeit von Lösungsmittel und Dispersionsmedium die mittlere Partikelgröße. Diese Einflussfaktoren haben gemeinsam, dass sie das Einsetzen der Agglomeration im Fällungsprozess verzögern.

Im Laufe der Arbeit wurde die Übertragbarkeit der Fällungsmethode auf weitere halbleitende Polymere getestet, die für die Herstellung organischer Solarzellen infrage kommen. Eine Reduktion der Partikelgröße durch optische Anregung war auch hier erfolgreich, allerdings bildeten die meisten kommerziell erhältlichen Materialien recht instabile Dispersionen. Stabile Dispersionen in Ethanol wurden nur von solchen Polymeren gebildet, die ein besonders niedriges Ionisationspotential besaßen. Dies legt einen Zusammenhang zwischen leichter Ionisierbarkeit des Polymers und elektrostatischer Stabilisierung der jeweiligen Dispersion nahe. Eine Ausnahme stellten die optisch transparenten Polymere PTAA und TFB dar, die trotz hohem Ionisationspotential stabile Dispersionen in Ethanol bildeten.

Zuletzt wurde die Co-Fällung von P3HT mit verschiedenen Akzeptoren untersucht. Die Herstellung organischer Solarzellen erfordert hierbei feinskalig vermischte Nanopartikel aus einem Donator und einem Akzeptor. Dabei zeigten alle Akzeptoren eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zur Bildung separater Partikel und eine anschließende Sedimentation des Akzeptors. Die erwünschte Durchmischung mit den P3HT-Partikeln konnte lediglich mit ICBA, PC<sub>71</sub>BM sowie ThC<sub>71</sub>BM in einem zufriedenstellenden Ausmaß erreicht werden. Es fiel auf, dass diese Akzeptoren jeweils eine gewisse Restlöslichkeit im Dispersionsmedium besaßen, während Akzeptoren, die zu starker Separation neigten, besonders schlecht im Dispersionsmedium löslich waren. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Separation der besonders schlecht löslichen Akzeptoren darauf beruht, dass diese nach der Fällung zu besonders ausgeprägter homogener Keimbildung neigen, während sich die weniger schlecht löslichen Akzeptoren in Form einer heterogenen Keimbildung an P3HT-Nanopartikel anlagern. Im weiteren Agglomerationsprozess entscheiden die Wechselwirkungen zwischen P3HT und Akzeptor, P3HT und P3HT sowie Akzeptor und Akzeptor darüber, ob sich gemischte oder reine Agglomerate der Materialien bilden. Wie am Beispiel von Mischdispersionen aus P3HT und PC<sub>61</sub>BM bzw. PC<sub>71</sub>BM demonstriert wurde, eignen sich Dispersionen mit ausgeprägter Donator-Akzeptor-Separation nicht zur Herstellung organischer Solarzellen, während gut durchmischte Partikel die Herstellung effizienter Solarzellen ermöglichen.

Mit den Erkenntnissen dieser Arbeit lassen sich folgende Designkriterien für organische Halbleiterdispersionen postulieren:

- Das (Donator-) Polymer sollte ein möglichst niedriges Ionisationspotential besitzen, um die Ladungserzeugung zu fördern. Ebenso kann eine hohe Protonenaffinität bzw. Basizität des Polymers angestrebt werden.
- Als Alternative bietet sich an, solche Polymere zu verwenden, die sich leicht durch Säurezusatz protonieren bzw. leicht durch Oxidationsmittel oxidieren lassen. Im jeweiligen Dispersionsmedium sollten diese Reaktion bzw. mögliche Nebenreaktionen zu keinem starken Anstieg der Ionenkonzentration führen, um eine erneute Destabilisierung zu vermeiden.
- Das Polymer sollte möglichst gut im verwendeten Lösungsmittel löslich sein, während es im Nichtlösungsmittel unlöslich ist. Dabei ist es förderlich, wenn das Nichtlösungsmittel sehr gut mit dem Lösungsmittel mischbar ist und wenn die Lösungsmittelgüte für das Polymer bei diesem Mischprozess nicht zu rapide abnimmt.
- Der zur Co-Fällung verwendete Akzeptor muss die Bildung von Mischpartikeln ermöglichen. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass eine gewisse Restlöslichkeit der Akzeptoren im Dispersionsmedium und eine geringe Tendenz des Polymers zur Kristallisation förderlich sind. Etwas weniger konkret in Designkriterien zu übersetzen ist die Hypothese, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Akzeptor im Dispersionsmedium die Bildung durchmischter Agglomerate ermöglichen sollten.

Ob die genannten Designkriterien mit effizienten organischen Solarzellen kompatibel sind, ist aktuell eine offene Frage. Sicherlich werden sich die optimalen Prozessbedingungen deutlich von der Herstellung von Solarzellen aus Lösung unterscheiden. Angesichts dieser Kriterien ist es fraglich, ob eine einfache Übertragung des Fällungsprozesses auf Halbleiter, welche für die Abscheidung aus Lösung optimiert wurden, überhaupt sinnvoll ist. Als Beispiel ist hier zu nennen, dass die meisten kommerziell verfügbaren Halbleiter nach obigen Kriterien ein zu hohes Ionisationspotential besitzen.

Möglicherweise ist es zielführender, für die Herstellung nanopartikulärer organischer Solarzellen bereits ab dem Materialdesign eigene Wege zu gehen. Ein derartiger Neuanfang bedeutet sicherlich zunächst einen deutlichen Rückschritt in den erreichbaren Wirkungsgraden der Solarzellen. Insbesondere durch die Verwendung von Nichtlösungsmitteln ist der Nanopartikel-Ansatz jedoch weiterhin eine attraktive Option für die Abscheidung komplexer Schichtfolgen. Die hier ausgearbeiteten Kriterien zur Herstellung stabiler Dispersionen bieten eine Grundlage für künftige Anwendungen tensidfreier, organischer Halbleiterdispersionen.



## A Kolloidchemische Grundbegriffe

Die folgende Aufzählung erfasst wichtige Grundbegriffe, die zur Beschreibung von Nanopartikeldispersionen von Bedeutung sind. Die Definitionen richten sich hierbei nach der Verwendung in der Arbeit, orientieren sich aber in den meisten Fällen an den Empfehlungen der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

- **Agglomerat, Agglomeration.** Durch Zusammenlagerung von einzelnen, dispergierten Molekülen oder Partikeln entstehen Agglomerate. Dieser Prozess wird als Agglomeration bezeichnet. Die Partikel in einem Agglomerat werden durch intermolekulare Wechselwirkungen, meist Van-der-Waals-Kräfte, zusammengehalten. Die Bindungen können dabei unterschiedlich stark sein, sodass reversible oder irreversible Agglomeration möglich ist [155].
- **Aggregat, Aggregation.** Laut IUPAC wird im Bereich der Polymerwissenschaft der Begriff Aggregat synonym zu Agglomerat verwendet und der Vorgang der Aggregation synonym zu Agglomeration [155, 156]. Außerhalb der Polymerwissenschaft betont Aggregation oft die Irreversibilität der Zusammenlagerung. In der vorliegenden Arbeit werden die Bezeichnungen „Aggregat“ und „Aggregation“ im Zusammenhang mit Dispersionen vermieden. Sie werden jedoch in Bezug auf die Anordnung semikristalliner Polymere im Feststoff verwendet, da dies in der Literatur üblich ist – etwa beim Modell der H- und J-Aggregate [98].
- **Bulk.** Aus dem Englischen für „Masse“ oder „Menge“, bezeichnet hier meist eine makroskopische Probe eines Materials bzw. die Eigenschaften einer Phase fernab der Phasengrenzen. In der Nähe von Phasengrenzen und insbesondere bei Nanopartikeln weichen die messbaren Eigenschaften eines Materials oft von ihren „Bulk“-Werten ab.
- **Dispersion.** Eine Dispersion besteht aus mindestens zwei Phasen, von denen mindestens eine fein verteilt („dispergiert“) in einer kontinuierlichen Phase (dem Dispersionsmedium) vorliegt [155]. Je nach Verteilungsgrad der dispergierten Phase kann die Dispersion darüber hinaus als kolloidale Dispersion oder als Nanopartikel-Dispersion bezeichnet werden.

- **Elektrostatische Stabilisierung.** Stabilisierung elektrisch geladener Partikel, welche durch die gegenseitige Abstoßung bei Überlapp ihrer elektrochemischen Doppelschichten zustande kommt [155]. Wahlweise eine rein elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln [70].
- **Flockung.** Eine reversible Agglomeration wird laut IUPAC als Flockung bezeichnet [155]. In dieser Arbeit wird der Begriff vor allem zur Beschreibung großer, mit bloßem Auge sichtbarer Agglomerate herangezogen. Die „Flocken“ weisen oft eine lockere Struktur auf und lassen sich oftmals durch Schütteln in feinere Bestandteile zerteilen. Der Begriff wird hierbei jedoch nicht streng von dem der Koagulation abgetrennt.
- **Koagulation.** Die irreversible Bildung von Agglomeraten wird als Koagulation bezeichnet. Der Begriff wird insbesondere verwendet, wenn elektrostatisch stabilisierte Dispersionen durch Salzzusatz destabilisiert werden [155].
- **Kolloidal.** Laut IUPAC liegt eine kolloidale Dispersion vor, wenn die Tröpfchen oder Partikel, welche die dispergierte Phase bilden, Dimensionen in der Größenordnung von etwa 1 nm bis 1  $\mu$ m aufweisen [156].
- **Kolloidal stabil.** Eine Dispersion ist dann kolloidal stabil, wenn keine signifikante Agglomeration stattfindet [155, 156]. Entsprechend bleiben die kolloidalen Dimensionen der dispergierten Phase für einen langen Zeitraum erhalten. Welches Maß an Agglomeration tolerierbar ist, hängt vom Anwendungsfall ab.
- **Lösungsmittel.** Ein Lösungsmittel ist eine Flüssigkeit, die Feststoffe oder andere Flüssigkeiten in signifikanter Konzentration lösen kann. Der gelöste Stoff ist dabei molekular verteilt. In Bezug auf Polymere existiert zudem die Unterscheidung in „gute“ und „schlechte“ Lösungsmittel. Dies ist für die Konformation der Polymerketten in Lösung entscheidend. In guten Lösungsmitteln sind Polymer-Lösungsmittel-Kontakte gegenüber Polymer-Polymer-Kontakten bevorzugt und die Polymerketten nehmen eine ausgedehnte Konformation an [60]. In einem schlechten Lösungsmittel sind Polymer-Polymer-Kontakte bevorzugt und die Polymerketten liegen als kompakte Knäuel vor.
- **Nanopartikel.** Die Bezeichnung „nano“ ist laut IUPAC etwas enger gefasst als „kolloidal“ und umfasst Dimensionen im Bereich von 1 nm bis 100 nm [157]. Die Grundlage für diese Definition ist, dass sich die Eigenschaften von Partikeln gegenüber einer makroskopischen (Bulk-)Phase unterhalb von etwa 100 nm merklich zu unterscheiden beginnen [157]. Für die Anwendung in der vorliegenden Arbeit wird eine strenge Grenze

von 100 nm nicht als sinnvoll erachtet, da sich die Größenverteilung vieler Dispersionen auf Partikel unter und über 100 nm erstreckt, ohne dass sich eine abrupte Änderung in den Eigenschaften der Dispersion zeigt. Entsprechend einer Anmerkung in den IUPAC-Empfehlungen werden daher auch Partikel bis zu einer Größe von etwa 500 nm als „nano“ bezeichnet [157].

- **Nichtlösungsmittel.** Der Begriff „Nichtlösungsmittel“ dient vor allem bei der Fällungsmethode zur Abgrenzung gegenüber dem Lösungsmittel. Er bezieht sich auf die sehr geringe Löslichkeit eines bestimmten Stoffes in dieser Flüssigkeit. Ein Nichtlösungsmittel für einen bestimmten Stoff kann für einen anderen Stoff ein gutes Lösungsmittel sein. Bei der Fällungsmethode stellt das Nichtlösungsmittel das Dispersionsmedium dar, evtl. in Mischung mit einem gewissen Anteil des Lösungsmittels.
- **Phase.** Eine Phase in einem physikalischen System bezeichnet einen Bereich, in dem keine sprunghaften Änderungen physikalischer Größen zu verzeichnen sind. Beim Übergang von einer Phase in eine andere ist hingegen an der Phasengrenze innerhalb einer kurzen Strecke, oft wenige Moleküldurchmesser, eine sprunghafte Änderung der physikalischen Größen feststellbar, z.B. von Dichte, Brechungsindex oder elektrischer Leitfähigkeit [43]. Beispiele für mehrphasige Systeme sind etwa Wasser mit (Wasser-) Eis, Öl mit Wasser oder auch Ethanol mit einem unlöslichen Polymer. Wenn eine Phase in der anderen feinverteilt ist, also kolloidale Dimensionen annimmt, so ist die Summe der Grenzflächen sehr groß und spielt eine wichtige Rolle für die Eigenschaften des Systems.
- **Sterische Stabilisierung.** Voraussetzung für die sterische Stabilisierung ist die Umhüllung der Partikel durch adsorbierte oder chemisch verankerte Makromoleküle. Die Hüllen verhindern eine Annäherung der Partikel. Voraussetzung dafür ist, dass die Makromoleküle gut im Dispersionsmedium löslich sind, andernfalls können sie zur Verbrückung der Partikel führen [59, 60].
- **System.** Das System bezeichnet den Teil der Wirklichkeit, der für die Beschreibung eines physikalischen Vorgangs als relevant betrachtet wird. Für die Synthese von Nanopartikeln könnte das sinnvollerweise das Becherglas sein, in dem die Fällung stattfindet. Systeme werden danach unterschieden, ob sie offen, geschlossen oder abgeschlossen sind. Ein offenes System kann Wärme und Materie mit der Umgebung austauschen, ein geschlossenes System nur Wärme und ein abgeschlossenes System keines von beidem [43].





## B Verwendete Halbleiter

Dieser Abschnitt enthält eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter. Im Folgenden sind die (systematischen) Namen zu den im Text verwendeten Abkürzungen aufgelistet und die Strukturformeln dargestellt. Die Bezugsquellen für die Halbleiter sind wie folgt: P3HT wurde bei Rieke Metals erworben, PTB7 und PDCBT bei 1-material, PBDB-T bei Brilliant Matters, PJ71 und PFO-co-MEH-PPV bei Ossila, PTAA und TFB bei Lumtec und PVK sowie MDMO-PPV bei Sigma-Aldrich. Die Polymere KE31 und WF1 wurden vom Fraunhofer IAP in Potsdam und von Advent Technologies in Patras, Griechenland, zur Verfügung gestellt. Die Fullerene ICBA, PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ThC<sub>61</sub>BM, ThC<sub>71</sub>BM wurden bei Solenne erworben, die Non-Fulleren-Akzeptoren o-IDTBR, EH-IDTBR und ITIC bei 1-material und N2200 bei Polyera.

### Donatoren

P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen]
PTAA	Poly(triarylammin)
TFB	Poly(9,9-dioctylfluoren-alt-N-(4-sec-butylphenyl)-diphenylamin)
PVK	Polyvinylcarbazol
PBDB-T	Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophen-4,8-dion)]
PTB7	Poly [[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl ]]
PJ71	Poly[[5,6-difluoro-2-(2-hexyldecyl)-2H-benzotriazol-4,7-diyl]-2,5-thiophendiyl[4,8-bis[5-(tripropylsilyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl]-2,5-thiophendiyl]

PDCBT	Poly[2,2''-bis[[2-butylloctyl)oxy]carbonyl][2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen] -5,5'''-diyl]
PFO-co-MEH-PPV	Poly[{9,9-dioctyl-2,7-divinylen-fluorenylen}-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen}]
KE31	<i>Nichtkommerzielles Donator-Akzeptor-Copolymer,</i> BDT-TQT-Grundstruktur (Benzodithiophen-Thiophen-Quinoxalin-Thiophen)
WF1	<i>Nichtkommerzielles Donator-Akzeptor-Copolymer,</i> BDT-TQT-Grundstruktur (Benzodithiophen-Thiophen-Quinoxalin-Thiophen)

## Akzeptoren

### Fullerene

ICBA	Inden-60 -bisaddukt
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -Buttersäuremethylester
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> -Buttersäuremethylester
ThC <sub>61</sub> BM	Thienyl-C <sub>61</sub> -Buttersäuremethylester
ThC <sub>71</sub> BM	Thienyl-C <sub>71</sub> -Buttersäuremethylester

### Non-Fulleren-Akzeptoren (NFA)

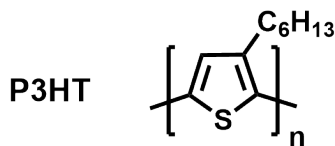
o-IDTBR	(5Z,5'Z)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetraoctyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)
EH-IDTBR	(5Z,5'Z)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetra(2-ethylhexyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)

---

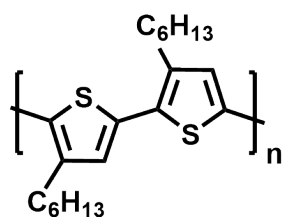
ITIC                    3,9-bis(2-methylen-(3-(1,1-dicyanomethylen)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen

**Akzeptor-Polymer**

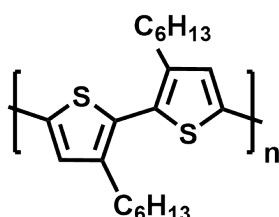
N2200                    Poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalin-1,4,5,8-bis(dicarboximid)-2,6-diy]l]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)}



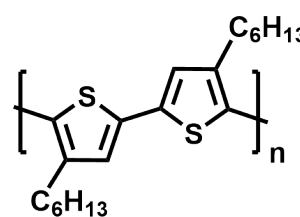
**Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)**



**2,5'-Verknüpfung**  
"Head-to-tail"

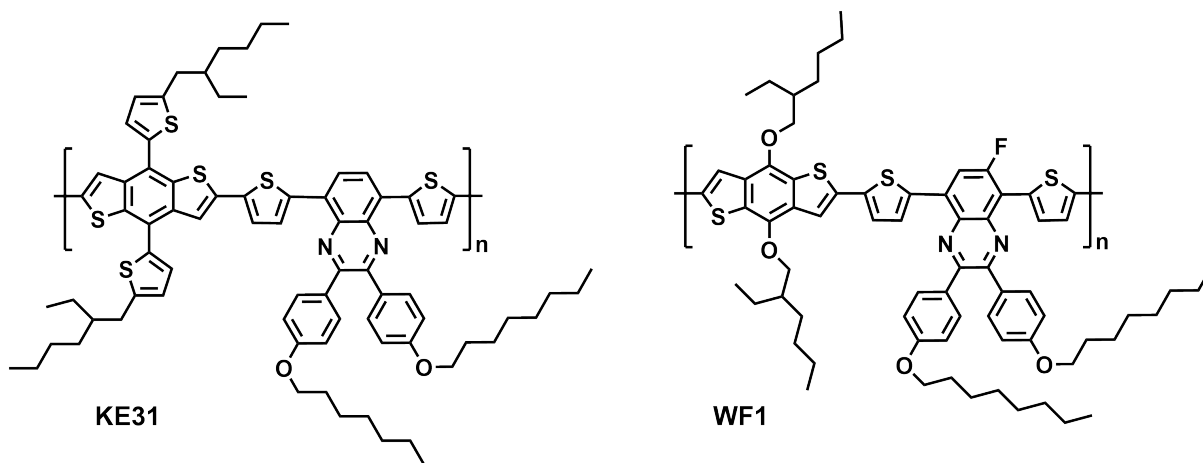


**2,2'-Verknüpfung**  
"Head-to-head"

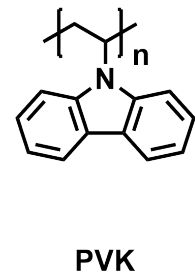
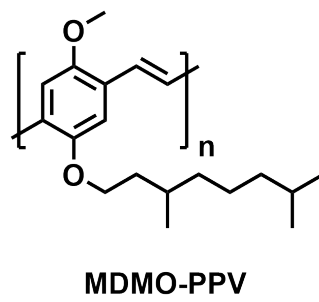
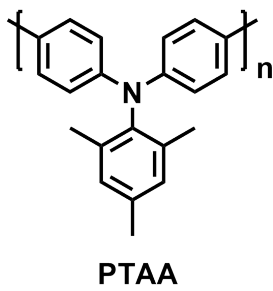
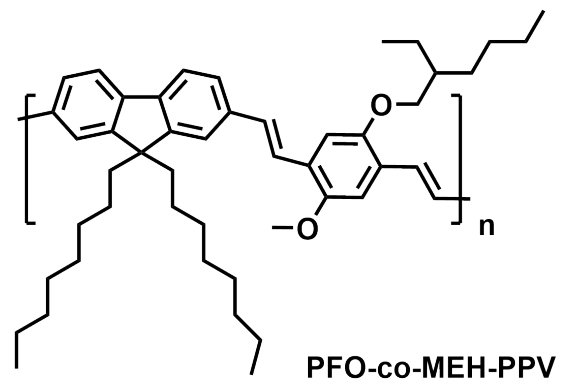
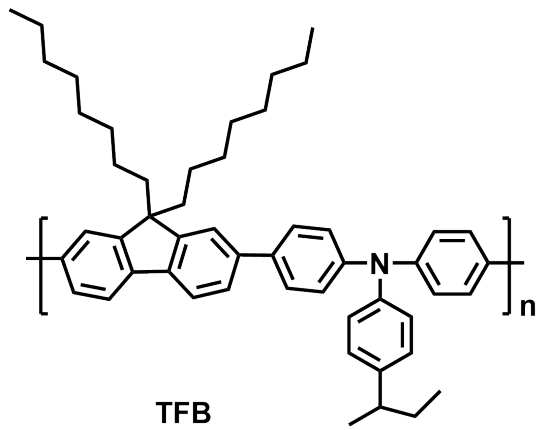


**5,5'-Verknüpfung**  
"Tail-to-tail"

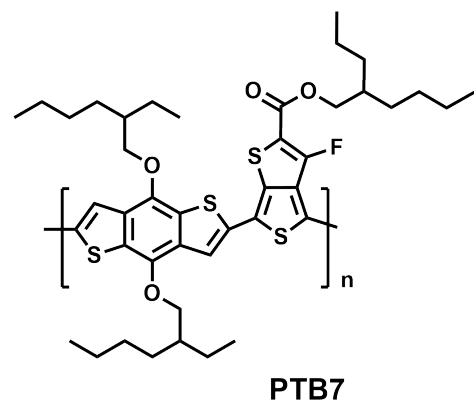
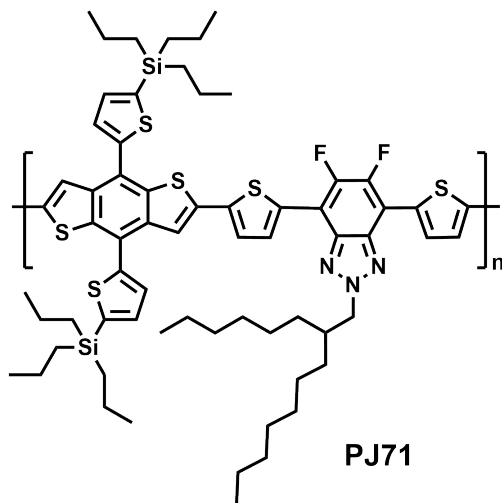
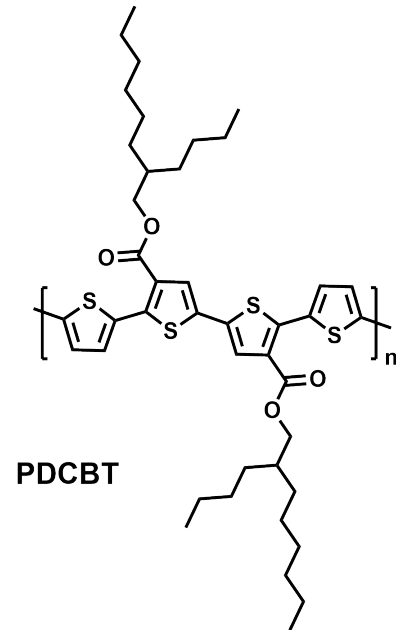
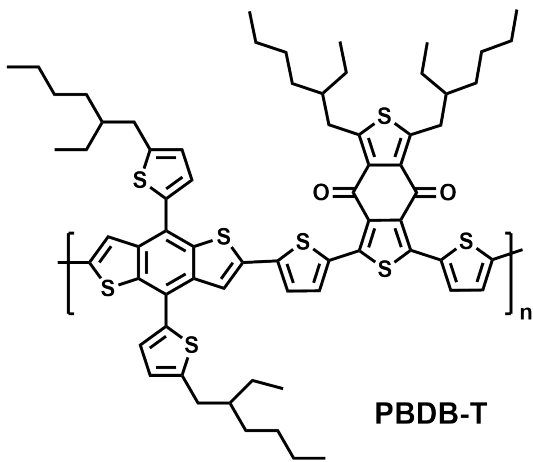
Molekülstruktur von P3HT. Jede Verknüpfung zwischen zwei Monomeren kann bei diesem Polymer je nach Orientierung der Seitenketten zueinander „head-to-tail“, „head-to-head“ oder „tail-to-tail“ sein. Die Regioregularität (RR) einer P3HT-Kette wird durch den Anteil der „head-to-tail“-Verknüpfungen bestimmt.



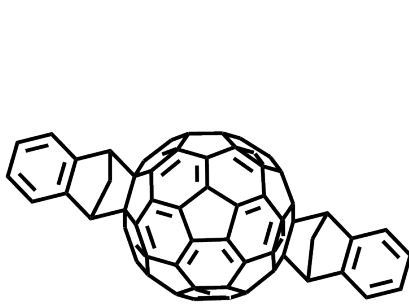
Strukturformeln der Polymere KE31 und WF1.



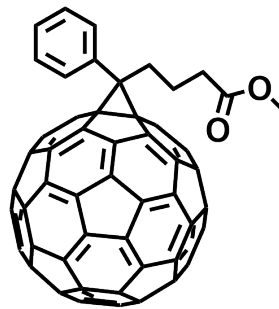
Strukturformeln der Polymere TFB, PFO-co-MEH-PPV, PTAA, MDMO-PPV und PVK.



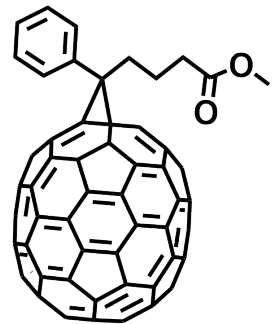
Strukturformeln der Polymere PBDB-T, PDCBT, PJ71 und PTB7.



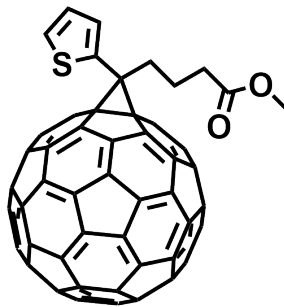
**IC<sub>60</sub>BA**



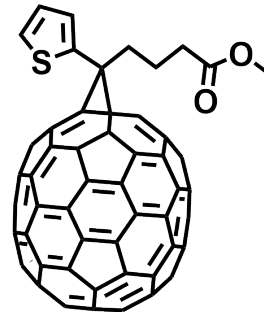
**PC<sub>61</sub>BM**



**PC<sub>71</sub>BM**

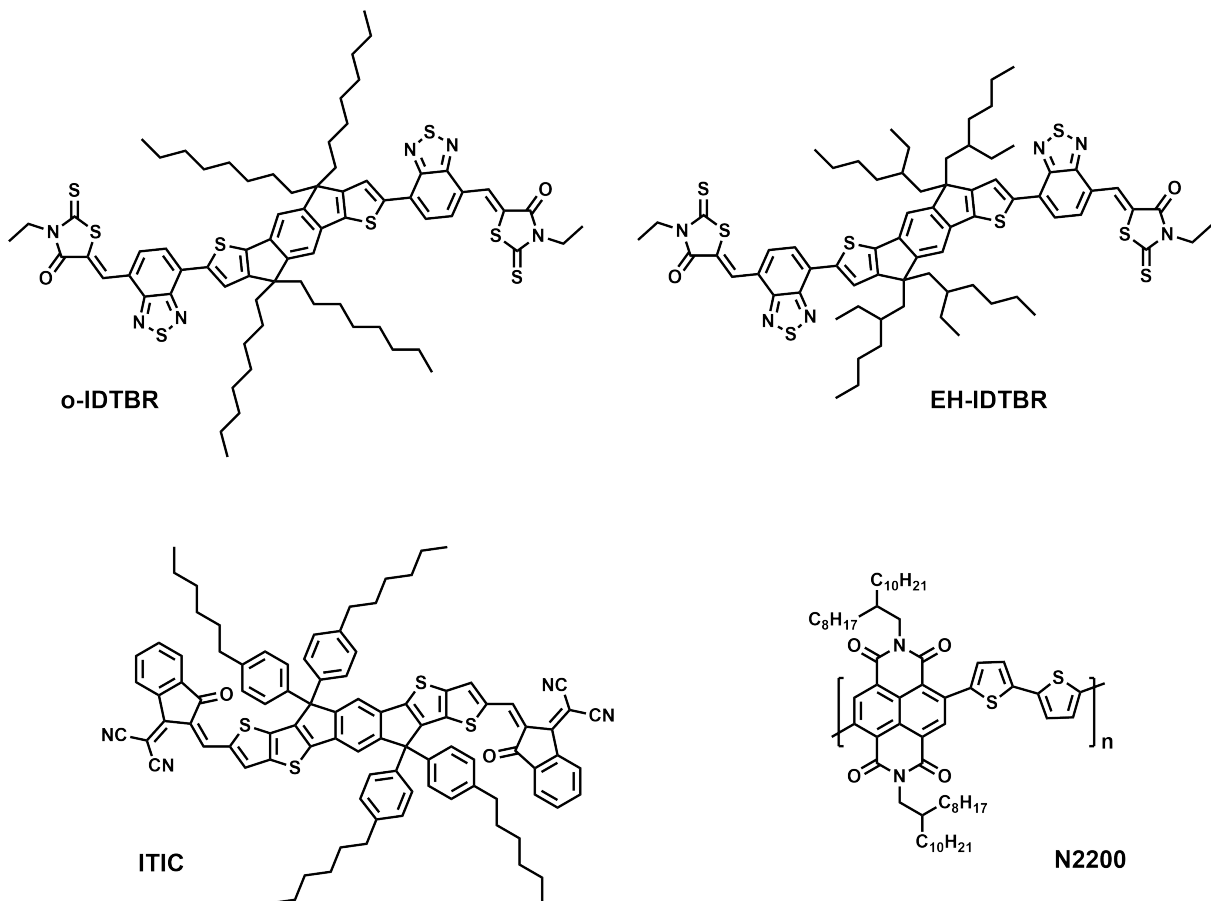


**ThC<sub>61</sub>BM**



**ThC<sub>71</sub>BM**

Strukturformeln der Fullerene IC<sub>60</sub>BA, PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ThC<sub>61</sub>BM und ThC<sub>71</sub>BM.



Strukturformeln der Non-Fulleren-Akzeptoren o-IDTBR, EH-IDTBR und ITIC sowie des polymeren Akzeptors N2200.



## C Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AM	Luftmasse (engl. <i>Air mass</i> )
AN	Acceptor Number
BHJ	Bulk-Heterojunction
CNT	Classical Nucleation Theory
DCB	<i>o</i> -Dichlorbenzol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (-Theorie)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DN	Donor Number
EA	Elektronenaffinität
ELS	Elektrophoretische Lichtstreuung
EtOH	Ethanol
HDPE	Polyethylen mit hoher Dichte (engl. <i>High-density polyethylene</i> )
HOAc	Essigsäure
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
IP	Ionisationspotential
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>Indium tin oxide</i> )

LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (engl. <i>Linear combination of atomic orbitals</i> )
LED	Leuchtdiode
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MO	Molekülorbital
MPP	Punkt maximaler Leistung (engl. <i>Maximum power point</i> )
NLM	Nichtlösungsmittel
OSC	Organische Solarzelle (engl. <i>Organic solar cell</i> )
PALS	Phase analysis light scattering
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Polystyrolsulfonat
PESA	Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. <i>Photoelectron spectroscopy in air</i> )
PTFE	Polytetrafluorethylen
p-TsOH	p-Toluolsulfonsäure
RR	Regioregularität
RT	Raumtemperatur
TFA	Trifluoressigsäure (engl. <i>Trifluoroacetic acid</i> )
THF	Tetrahydrofuran

---

**Formelzeichen**

$a$	Aktivität
$A$	Hamaker-Konstante
$c$	Konzentration
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungs-Parameter
$D$	Abstand zwischen den Partikeloberflächen
$D$	Diffusionskoeffizient
$d_H$	Hydrodynamischer Durchmesser
$E$	Energie
$E_\lambda$	Extinktion bei Wellenlänge $\lambda$
$e$	Elementarladung
$\varepsilon_{AB}$	Wechselwirkung zwischen den Molekülen A und B
$\varepsilon$	Permittivität
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_\lambda$	Molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient
$\eta$	Viskosität
$\gamma$	Oberflächenenergie
$\Gamma_m$	Abklingrate
$G$	Freie Enthalpie
$g_2$	Autokorrelationsfunktion bei der DLS
$H$	Enthalpie
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$I$	Intensität

$J$	Keimbildungsrate
$\kappa$	Inverse Debye-Länge
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Chemisches Potential
$N$	Anzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n$	Stoffmenge
$n$	Brechungsindex
$p$	Druck
$\phi$	Volumenanteil
$\psi$	Elektrisches Potential
$\psi_0$	Oberflächenpotential
$\psi_d$	Stern-Potential
$q$	Ladungsmenge
$r$	Abstand zwischen den Zentren zweier Partikel
$\rho$	Raumladungsdichte
$R$	Partikelradius
$S$	Entropie
$S_{\text{sat}}$	Übersättigung (engl. <i>Supersaturation</i> )
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_\lambda$	Transmissionsgrad bei Wellenlänge $\lambda$

$\theta$	Streuwinkel
$\tau$	Abklingzeit
$u_e$	Elektrophoretische Mobilität
$V$	Potentielle Energie
$V$	Volumen
$V_m$	Volumen eines Moleküls
$v$	Geschwindigkeit
$v_i$	Wertigkeit des Ions $i$
$Z_i$	Partikelladung
$\zeta$	Zeta-Potential



## D Matlab-Code: Smoluchowski-Koagulation

Der im Folgenden dargestellte Matlab-Quellcode wurde für die in Abschnitt 5.2 beschriebene Simulation der Agglomeration einer Dispersion bzw. die Simulation einer Fällung verwendet. Die hier umgesetzten Formeln wurden ebenfalls alle in Abschnitt 5.2 beschrieben. Vorweg einige Erläuterungen:

- Der Rechenaufwand steigt quadratisch mit der Anzahl der berücksichtigten Agglomeratgrößen (hier: numSizes=1000) an. Die Simulation ist nur gültig, solange die größten Agglomerate diese Grenze nicht überschreiten. Der Begriff Agglomeratgröße beschreibt dabei, aus wie vielen Partikeln der Agglomeratgröße 1 sich ein Agglomerat zusammensetzt.
- Die Agglomeratgrößen stehen in clusterSize = [1,2,3,...numSizes], die Partikelradien (Annahme sphärischer Agglomerate) in clusterRadius = [ $R_1, R_2, R_3, \dots, R_{\text{numSizes}}$ ].
- Die jeweils aktuelle Anzahlkonzentration aller Agglomeratgrößen steht in numConc. Zu Beginn sind nur Partikel der kleinsten Größe vorhanden.
- Die Energiebarriere zwischen den Nanopartikeln wird aus dem Yukawa-Potential bei Kontakt der Partikeloberflächen berechnet.
- Der Kernel wird für den Fall der diffusionsbestimmten Agglomeration berechnet.
- Die Simulation erfolgt iterativ durch Berechnung der Änderung der Anzahlkonzentration numConc mit jedem Zeitschritt dt. Der Zeitschritt muss so klein gewählt werden, dass die relative Konzentrationsänderung pro Schritt gering ist. Unterschreitet eine Konzentration nach einem Zeitschritt den Wert 0, so wird diese auf den Wert 0 korrigiert.
- Optional kann der Zeitschritt mit jedem Durchlauf erhöht und die Simulation nach einer bestimmten Zeit abgebrochen werden.
- Aus simTime und avgDiameter ergibt sich der zeitliche Verlauf des mittleren Partikeldurchmessers. Die aktuelle, anzahlbasierte Größenverteilung steht in numConc.

---

```

% Matlab-Code: Smoluchowski-Koagulation
clear;

%%-----Konstanten-----%%
k=1.381e-23;      %Boltzmann-Konstante
T=293.15;        %Raumtemperatur
eta=1e-3;        %Dichte des Dispersionsmediums eta~1 mPa*s
rho=1000;        %Dichte der Partikel ~1000 kg/m^3
NA=6.022e23;     %Avogadro-Konstante
epsi0=8.854e-12; %Elektrische Feldkonstante
epsi=25;         %Relative Permittivität Ethanol
e0=1.602e-19;   %Elementarladung

%%-----Variablen-----%%
M=50;            %Molekülmasse des Polymers in kg/mol (~50 für P3HT)
Qmono=0.05;      %Anz. Ladungen pro Kette (in Einheiten von e0)
cSalt=1000*1e-6; %Salzkonzentration in mol/m^3
cPolym=0.1;      %Massenkonzentration des Polymers kg/m^3 (g/l)
dt=1e-6;        %(Anfänglicher) Zeitschritt in Sekunden
numSteps=5000;  %Anzahl Zeitschritte
numSizes=1000;  %Anzahl Größenklassen

kappa=sqrt(2*cSalt*NA*e0^2/(epsi*epsi0*k*T)); %Inverse Debye-Länge

%%-----Verteilungsfunktionen-----%%
clusterSize = 1:numSizes;
clusterRadius = (3/(4*pi*rho)*clusterSize*(M/NA)).^(1/3); % [Meter]
numConc = zeros(numSizes,1);
numConc(1) = NA*cPolym/M; %Zu Beginn nur kleinste Partikel

%Wenn Start der Simulation bei Partikeln der Größe startSize:
%startSize = 5e-08; % [Meter]
%clusterRadius = clusterSize.^(1/3)*startSize;
%numConc(1)=cPolym/(rho*4/3*pi*(startSize)^3);

%Berechnung der Energiebarriere Vmax für alle Paare von Agglomeraten
Vmax = zeros(numSizes,numSizes);
Z = clusterSize*Qmono; %Gesamtladung für alle Agglomeratgrößen
for i=1:numSizes
    for j=1:numSizes
        Vmax(i,j)= ...
            Yukawa(0,clusterRadius(i),clusterRadius(j),Z(i),Z(j),kappa);
    end
end
W = exp(Vmax)./(Vmax+1); %Stabilitätsfaktor W

%-Berechnung des Kernels für diffusions-bestimmte Agglomeration-%
K = zeros(numSizes,numSizes);
for i=1:numSizes
    for j=1:numSizes
        K(i,j)=2*k*T/(3*eta)*(clusterRadius(i)+clusterRadius(j)) ...
            *(clusterRadius(i)^(-1)+clusterRadius(j)^(-1));
    end
end

```

---



```

    end
end
K = K./W; %Stabilitätsfaktor W berücksichtigen

%%%-----Simulation: Iteration über Zeitschritte-----%%%

simTime(1) = 0; %Simulations-Zeit in Vektor schreiben

for t=1:numSteps %Schleife über Zeitschritte

    avgDiameter(t) = 2*dot(numConc,clusterRadius)/sum(numConc);
    numConc = numConc + concChange(dt, numSizes, numConc, K);
    numConc(numConc < 0) = 0; %Negative Konzentrationen auf 0 setzen
    simTime(t+1) = simTime(t) + dt;
    dt = 1.004*dt; %Optional: Zeitschritt mit jedem Durchlauf erhöhen

    if simTime(t) >= 0.01 %Optional: Abbruch nach ... Sekunden
        break
    end

end

end

%_____
%%%-----Funktionsdefinitionen-----%%%

function Y = Yukawa(D,R1,R2,Z1,Z2,kappa)
    %e0^2/(4*pi*epsi*epsi0*k*T) = 2.279e-9
    Y = 2.279e-9*(Z1/(1+kappa*R1))*(Z2/(1+kappa*R2)) ...
        *(exp(-kappa*D)/(D+R1+R2));
end

function dn = concChange(dt, numSizes, numConc, K)
    %Berechnet die Änderung der Anzahlkonzentration numConc
    %für einen Zeitschritt dt.
    dn=zeros(numSizes,1);
    for i=1:numSizes %Schleife über alle Cluster
        for j=1:(i-1) %Zunahme der Teilchenzahl im Intervall dt
            dn(i) = dn(i)+1/2*dt*K(i-j,j)*numConc(i-j)*numConc(j);
        end

        for j=1:(numSizes) %Abnahme der Teilchenzahl im Intervall dt
            dn(i) = dn(i)-dt*K(i,j)*numConc(j)*numConc(i);
        end
    end
end

end
end

```

Published with MATLAB® R2020b



## Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispiele für Moleküle mit konjugierten $\pi$ -Elektronensystemen. . . . .	6
2.2	Grenzorbitale von Ethen, 1,3-Butadien und 1,3,5-Hexatrien. . . . .	8
2.3	Darstellung von Elektronentransfer-Reaktionen nach dem Molekülorbital-Modell. .	10
2.4	Jablonski-Diagramm zur Darstellung der elektronischen Übergänge eines Moleküls in kondensierter Phase. . . . .	12
2.5	Ionisation und Bildung eines Radikalkations bzw. Polarons am Beispiel von Poly- thiophen. . . . .	13
2.6	Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer organischen Solarzelle. . . . .	15
2.7	Darstellung des Gittermodells in der Flory-Huggins-Theorie. . . . .	19
2.8	Auftragung der Freien Enthalpie einer binären Mischung gegen den Volumenanteil einer Komponente. . . . .	23
2.9	Erstellung des Phasendiagramms eines binären Gemischs. . . . .	25
2.10	Phasendiagramm einer Polymerlösung. . . . .	26
2.11	Ternäres Phasendiagramm des Systems Polymer-Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel.	27
2.12	Energetische Beiträge bei der homogenen Keimbildung nach der „Classical Nuclea- tion Theory“. . . . .	30
2.13	Schematische Darstellung der Konformation einer frei beweglichen Polymerkette in Abhängigkeit von der Lösungsmittelgüte. . . . .	33
2.14	Van-der-Waals-Wechselwirkung zweier Kugeln nach verschiedenen Näherungsfor- meln. . . . .	37
2.15	Gouy-Chapman-Modell und Stern-Modell der elektrochemischen Doppelschicht um einen geladenen Partikel. . . . .	41
2.16	Potentielle Energie zweier Nanopartikel als Funktion ihres Abstands im Disper- sionsmedium – Abhängigkeit von verschiedenen Parametern. . . . .	46
3.1	Schematischer Ablauf bei Durchführung der Fällungsmethode. . . . .	50
3.2	Schritte bei der Herstellung organischer Solarzellen im Labormaßstab. . . . .	54
4.1	Darstellung des Messprinzips der Dynamischen Lichtstreuung. . . . .	55
4.2	Signalverarbeitung bei der Dynamischen Lichtstreuung. . . . .	56

---

4.3	Auswirkung unterschiedlicher Gewichtung auf eine monomodale Partikelgrößenverteilung. . . . .	59
4.4	Auswirkung unterschiedlicher Gewichtung auf eine bimodale Partikelgrößenverteilung. . . . .	60
4.5	Verortung des Zeta-Potentials nach dem Stern-Modell. . . . .	62
4.6	Darstellung des Messaufbaus bei der Elektrophoretischen Lichtstreuung. . . . .	63
4.7	Konzentrationsbestimmung einer P3HT:ICBA-Lösung mittels UV-VIS-Spektroskopie.	66
4.8	Bestimmung des Ionisationspotentials mittels PESA am Beispiel einer P3HT-Schicht.	67
4.9	Nachbildung des Referenzspektrums AM1.5 global durch einen Xenon-Solarsimulator sowie Beispiel für die Strom-Spannungs-Kennlinie einer organischen Solarzelle. . .	69
5.1	Vergleich einer P3HT-Lösung mit einer P3HT-Dispersion in Bezug auf die Farbe und das Absorptionsspektrum. . . . .	72
5.2	AFM-Aufnahmen einer Schicht aus P3HT-Nanopartikeln. . . . .	73
5.3	Nachweis der Partikelladung mittels Elektrophorese. . . . .	75
5.4	Abhängigkeit der finalen Partikelgröße vom Salzgehalt des Nichtlösungsmittels. . .	76
5.5	Entwicklung der Anzahlkonzentration und der mittleren Partikelgröße bei Agglomeration einer Dispersion nach dem Modell der Smoluchowski-Koagulation. . . .	80
5.6	Stabilitätsfaktor einer Dispersion als Funktion der Höhe der Energiebarriere zwischen den Nanopartikeln und Auswirkung der Stabilisierung auf die Koagulationszeit.	81
5.7	Simulierte Entwicklung der Partikelgrößenverteilung bei einer Fällung mit Smoluchowski-Koagulation – mit und ohne elektrostatische Stabilisierung. . . . .	85
5.8	Zeitliche Entwicklung der mittleren Partikelgröße bei der Fällung nach dem Smoluchowski-Modell – mit und ohne elektrostatische Stabilisierung. . . . .	86
6.1	Versuchsaufbau bei der Fällung unter Beleuchtung. . . . .	88
6.2	Abhängigkeit der finalen Partikelgröße von der Bestrahlungsstärke bei Fällung einer P3HT-Lösung unter Beleuchtung mit Weißlicht. . . . .	89
6.3	Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von Iod als Oxidationsmittel. . . . .	90
6.4	Finale Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz von Trifluoressigsäure bzw. unter Zusatz von Natriumbromid zum Nichtlösungsmittel. . . . .	93
6.5	Bestimmung der Salzstabilität von P3HT-Dispersionen mit und ohne Zusatz von Trifluoressigsäure bzw. Iod. . . . .	94
6.6	Polaronbanden bei P3HT-Dispersionen nach Zusatz von Iod oder Trifluoressigsäure.	95
6.7	Abhängigkeit der finalen Partikelgröße vom Salzgehalt des Nichtlösungsmittels bei Fällung unter Beleuchtung sowie im Dunkeln. . . . .	98

---

6.8	Abhängigkeit der finalen Partikelgröße von der Wellenlänge bei Fällung einer P3HT-Lösung unter Beleuchtung. . . . .	99
6.9	Auftragung der finalen Partikelgröße gegen die Rate der absorbierten Photonen. . .	100
6.10	Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung mit und ohne Zusatz von ICBA. . .	102
6.11	Veränderung der Absorption der Polaronbanden nach Beleuchtung einer P3HT-Dispersion. . . . .	107
6.12	Auswirkung von Sauerstoff sowie Säuregehalt auf die Absorption der Polaronbanden nach Beleuchtung einer P3HT-Dispersion. . . . .	108
6.13	Beeinflussung der elektrophoretischen Mobilität von P3HT-Nanopartikeln durch Zusatz von Iod. . . . .	111
6.14	Abhängigkeit der Partikelgröße von der Polymerkonzentration in der Ausgangslösung. . . . .	113
6.15	Fällung von P3HT-Lösungen verschiedener Ausgangskonzentration in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit dem Nichtlösungsmittel Ethanol. . . . .	116
6.16	Einfluss der Zugabezeit der Lösung zum Nichtlösungsmittel auf die finale Partikelgröße. . . . .	117
6.17	Destabilisierung von P3HT-Dispersionen durch Verwendung von Glasgefäßen bei Fällung und Lagerung. . . . .	119
7.1	Modellvorstellung zum Einfluss des Nichtlösungsmittels auf den Fällungsprozess. .	128
7.2	Mit F <sub>4</sub> TCNQ stabilisierte P3HT-Dispersion in Hexan sowie mit para-Toluolsulfonsäure stabilisierte P3HT-Dispersion in Acetonitril. . . . .	129
7.3	Fällung verschiedener halbleitender Polymere im Dunkeln oder unter Beleuchtung.	133
7.4	Löslichkeit verschiedener Polymere in Ethanol-Chloroform-Gemischen verschiedener Zusammensetzungen. . . . .	138
8.1	Schematische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise bei der Untersuchung der Co-Fällung verschiedener Akzeptoren mit P3HT. . . . .	144
8.2	Abhängigkeit der Separation von P3HT und ICBA von der Regioregularität des Polymers. . . . .	152
8.3	Trübung nach Fällung einer ICBA-Lösung in reines Ethanol sowie in eine P3HT-Dispersion in Ethanol. . . . .	154
8.4	Illustration der Auswirkung unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkungen auf die Partikelbildung bei einer Co-Fällung. . . . .	156
8.5	Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen aus Dispersionen von P3HT:PC <sub>61</sub> BM und P3HT:PC <sub>71</sub> BM. . . . .	159

8.6	Schichtbildung von P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Dispersionen. . . . .	160
8.7	Strom-Spannungs-Kennlinien für Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus P3HT:PC <sub>71</sub> BM (1:0,8). . . . .	162
8.8	Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Schichten aus einer P3HT:PC <sub>71</sub> BM-Dispersion vor und nach dem Ausheizen. . . . .	162

## Tabellenverzeichnis

6.1	Finale Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung mit bzw. ohne Zusatz des Oxidationsmittels $\text{FeCl}_3$ . . . . .	91
6.2	Finale Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen Trifluoressigsäure. . . . .	92
6.3	Partikelgrößen bei Fällung an Luft sowie unter Ausschluss von Sauerstoff. . . . .	105
6.4	Fällung einer konzentrierten P3HT:ICBA-Lösung unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen. . . . .	115
6.5	Abhängigkeit der finalen Partikelgröße von der Charge des Nichtlösungsmittels. . .	121
7.1	Partikelgrößen bei Fällung einer P3HT-Lösung in verschiedene Nichtlösungsmittel im Dunkel oder unter Beleuchtung. . . . .	125
7.2	Abhängigkeit des Zeta-Potentials von P3HT-Nanopartikeln vom pH-Wert in wässriger Dispersion. . . . .	131
7.3	Abhängigkeit der Partikelgröße vom pH-Wert bei Fällung einer P3HT-Lösung in Wasser. . . . .	131
7.4	Zusammenhang zwischen Stabilität der Dispersion und Ionisationspotential des organischen Halbleiters. . . . .	135
7.5	Partikelgrößen nach der Fällung transparenter halbleitender Polymere. . . . .	136
8.1	Partikelgrößenbestimmung mittels DLS für reine Akzeptor-Dispersionen. . . . .	142
8.2	Entmischung von Donator und Akzeptor bei Co-Fällungen von P3HT mit verschiedenen Akzeptoren. . . . .	145
8.3	Entmischung bei Co-Fällungen von P3HT mit verschiedenen Akzeptoren in Abhängigkeit von der Beleuchtung. . . . .	147
8.4	Donator-Akzeptor-Separation bei Fällung mit verschieden hoher Ausgangskonzentration. . . . .	148
8.5	Löslichkeit der Akzeptoren in reinem Ethanol sowie in einem Ethanol-Chloroform-Gemisch. . . . .	149
8.6	Mittlere Partikelgröße und Zusammensetzung der zur Herstellung organischer Solarzellen verwendeten P3HT:PC <sub>61</sub> BM- und P3HT:PC <sub>71</sub> BM-Dispersionen. . . . .	159

8.7	Schichtdicken der lichtabsorbierenden P3HT:PC <sub>71</sub> BM-Schichten. . . . .	161
8.8	Kenngrößen der Solarzellen mit einer photoaktiven Schicht aus P3HT:PC <sub>71</sub> BM (1:0,8). . . . .	163



## Literaturverzeichnis

- [1] UNFCCC, *Paris Agreement - Status of Ratification*, (2021) <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/status-of-ratification> (besucht am 20.03.2021).
- [2] UNFCCC, *Key aspects of the Paris Agreement*, (2021) <https://cop23.unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement/key-aspects-of-the-paris-agreement> (besucht am 20.03.2021).
- [3] European Commission, *A European Green Deal - Striving to be the first climate-neutral continent*, (2021) [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en) (besucht am 20.03.2021).
- [4] Solarwatt, *Sonneneinstrahlung in Deutschland*, <https://www.solarwatt.de/photo-voltaikanlage/photovoltaik-know-how/solarenergie/einstrahlungskarte> (besucht am 20.03.2021).
- [5] Umweltbundesamt, *Energieverbrauch nach Energieträgern und Sektoren*, (2021) <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauch-nach-energietraegern-sektoren> (besucht am 20.03.2021).
- [6] A. Colsmann, H. Röhm und C. Sprau, „Shining Light on Organic Solar Cells“, *Sol. RRL* **4**, 2000015 (2020).
- [7] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo und F. C. Krebs, „Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future“, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5117–5132 (2012).
- [8] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang und L. Ding, „18% Efficiency organic solar cells“, *Sci. Bull.* **65**, 272–275 (2020).
- [9] X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, A. Classen, T. Unruh, N. Li und C. J. Brabec, „Efficient Polymer Solar Cells Based on Non-fullerene Acceptors with Potential Device Lifetime Approaching 10 Years“, *Joule* **3**, 215–226 (2019).
- [10] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen und F. C. Krebs, „Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells“, *Mater. Today* **15**, 36–49 (2012).

- [11] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso und A. Pellegrino, „From lab to fab: how must the polymer solar cell materials design change? – an industrial perspective“, *Energy Environ. Sci.* **7**, 925 (2014).
- [12] M. Rammal, P. L  v  que, G. Schlatter, N. Leclerc und A. H  braud, „Recent advances in the green processing of organic photovoltaic devices from nanoparticle dispersions“, *Mater. Chem. Front.* **4**, 2904–2931 (2020).
- [13] S. G  rtner, A. J. Clulow, I. A. Howard, E. P. Gilbert, P. L. Burn, I. R. Gentle und A. Colsmann, „Relating Structure to Efficiency in Surfactant-Free Polymer/Fullerene Nanoparticle-Based Organic Solar Cells“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 42986–42995 (2017).
- [14] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. G  ntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher und T. Kietzke, „Semiconducting Polymer Nanospheres in Aqueous Dispersion Prepared by a Miniemulsion Process“, *Adv. Mater.* **14**, 651–655 (2002).
- [15] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. G  ntner und U. Scherf, „Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles“, *Nat. Mater.* **2**, 408–412 (2003).
- [16] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, B. B. Gong, X. Zhou, W. Belcher und P. Dastoor, „The role of miscibility in polymer: Fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices“, *Nano Energy* **2**, 897–905 (2013).
- [17] N. P. Holmes, M. Marks, P. Kumar, R. Kroon, M. G. Barr, N. Nicolaidis, K. Feron, A. Pivrikas, A. Fahy, A. D. d. Z. Mendaza, A. Kilcoyne, C. M  ller, X. Zhou, M. R. Andersson, P. C. Dastoor und W. J. Belcher, „Nano-pathways: Bridging the divide between water-processable nanoparticulate and bulk heterojunction organic photovoltaics“, *Nano Energy* **19**, 495–510 (2016).
- [18] D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A. David Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor und W. Belcher, „Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **121**, 99–107 (2014).
- [19] C. Xie, X. Tang, M. Berlinghof, S. Langner, S. Chen, A. Sp  th, N. Li, R. H. Fink, T. Unruh und C. J. Brabec, „Robot-Based High-Throughput Engineering of Alcoholic Polymer: Fullerene Nanoparticle Inks for an Eco-Friendly Processing of Organic Solar Cells“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 23225–23234 (2018).

- [20] C. Xie, T. Heumüller, W. Gruber, X. Tang, A. Classen, I. Schuldes, M. Bidwell, A. Späth, R. H. Fink, T. Unruh, I. McCulloch, N. Li und C. J. Brabec, „Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects“, *Nat. Commun.* **9**, 1–11 (2018).
- [21] J. E. Millstone, D. F. Kavulak, C. H. Woo, T. W. Holcombe, E. J. Westling, A. L. Briseno, M. F. Toney und J. M. Fréchet, „Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly(3-hexylthiophene) nanoparticles“, *Langmuir* **26**, 13056–13061 (2010).
- [22] S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E. M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türel, B. Penth, B. Baumstümmler und A. Colmann, „Eco-friendly fabrication of 4% efficient organic solar cells from surfactant-free P3HT:ICBA nanoparticle dispersions“, *Adv. Mater.*, 6653–6657 (2014).
- [23] S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk und A. Colmann, „Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions“, *Nanoscale* **8**, 6721–6727 (2016).
- [24] S. Gärtner, *Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen* (KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2017).
- [25] M. Koppitz, „Bauteilarchitekturen für druckbare organische Solarzellen“, Diss. (Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019).
- [26] D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998).
- [27] G. M. J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irlé, J. Ivanic, K. Kowalski, S. S. Leang, H. Li, W. Li, J. J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B. Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S. R. Pruitt, A. P. Rendell, L. B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M. W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J. L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Włoch, P. Xu, F. Zahariev und M. S. Gordon, „Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system“, *J. Chem. Phys.* **152**, 154102 (2020).
- [28] J. Clayden, N. Greeves und S. Warren, *Organische Chemie*, 2. Auflage (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013).
- [29] K. Hirayama, „Absorption Spectra and Chemical Structures. I. Conjugated Polyenes and p-Polyphenyls“, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 373–379 (1955).

- [30] T. Koopmans, „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms“, *Physica* **1**, 104–113 (1934).
- [31] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996).
- [32] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Edition (Oxford University Press, New York, 2005).
- [33] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil und V. Coropceanu, „Molecular understanding of organic solar cells: The challenges“, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1691–1699 (2009).
- [34] J.-l. L. Bredas, „Mind the gap!“, *Mater. Horiz.* **1**, 17–19 (2014).
- [35] A. G. Macdiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, S. J. Porter, R. Pethig, A. J. Heeger und D. R. Rosseinsky, „The concept of ‘doping’ of conducting polymers: the role of reduction potentials“, *Philos. Trans. R. Soc. A* **314**, 3–15 (1985).
- [36] J. L. Bredas und G. B. Street, „Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers“, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309–315 (1985).
- [37] C. Enengl, S. Enengl, S. Pluczyk, M. Havlicek, M. Lapkowski, H. Neugebauer und E. Ehrenfreund, „Doping-Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons“, *ChemPhysChem* **17**, 3836–3844 (2016).
- [38] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J.-L. Brédas, „Charge Transport in Organic Semiconductors“, *Chem. Rev.* **107**, 926–952 (2007).
- [39] S. Günes, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci, „Conjugated polymer-based organic solar cells“, *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
- [40] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao und L. Yu, „Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells“, *Chem. Rev.* **115**, 12666–12731 (2015).
- [41] N. K. Elumalai und A. Uddin, „Open circuit voltage of organic solar cells: An in-depth review“, *Energy Environ. Sci.* **9**, 391–410 (2016).
- [42] R. Steim, F. R. Kogler und C. J. Brabec, „Interface materials for organic solar cells“, *J. Mater. Chem.* **20**, 2499–2512 (2010).
- [43] G. Wedler und H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6. Auflage (Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012).
- [44] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Volume IV: Particulate Colloids* (Elsevier (Academic Press), Amsterdam, 2005).

- [45] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [46] G. R. Strobl, *The Physics of Polymers*, 3. Edition (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
- [47] S. Kouijzer, J. J. Michels, M. Van Den Berg, V. S. Gevaerts, M. Turbiez, M. M. Wienk und R. A. Janssen, „Predicting morphologies of solution processed polymer:Fullerene blends“, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12057–12067 (2013).
- [48] F. W. Altena und C. A. Smolders, „Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent“, *Macromolecules* **15**, 1491–1497 (1982).
- [49] P. Van De Witte, P. J. Dijkstra, J. W. Van Den Berg und J. Feijen, „Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation“, *J. Membr. Sci.* **117**, 1–31 (1996).
- [50] L. Ye, B. A. Collins, X. Jiao, J. Zhao, H. Yan und H. Ade, „Miscibility–Function Relations in Organic Solar Cells: Significance of Optimal Miscibility in Relation to Percolation“, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–15 (2018).
- [51] P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg und J. Feijen, „Metastable liquid-liquid and solid-liquid phase boundaries in polymer-solvent-nonsolvent systems“, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **35**, 763–770 (1997).
- [52] C. McDowell, M. Abdelsamie, M. F. Toney und G. C. Bazan, „Solvent Additives: Key Morphology-Directing Agents for Solution-Processed Organic Solar Cells“, *Adv. Mater.* **30**, 1707114 (2018).
- [53] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan und P. Kalaichelvi, „A Review of Classical and Non-classical Nucleation Theories“, *Cryst. Growth Des.* **16**, 6663–6681 (2016).
- [54] N. T. K. Thanh, N. Maclean und S. Mahiddine, „Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution“, *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
- [55] R. J. Davey, S. L. M. Schroeder und J. H. ter Horst, „Nucleation of Organic Crystals-A Molecular Perspective“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 2166–2179 (2013).
- [56] J. Polte, „Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective“, *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
- [57] X. Y. Liu, „Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation?“, *J. Chem. Phys.* **112**, 9949–9955 (2000).

- [58] V. K. LaMer und R. H. Dinegar, „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
- [59] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Edition (Academic Press, Waltham, 2011).
- [60] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale* (Steinkopff, Darmstadt, 1997).
- [61] A. Nikoubashman, V. E. Lee, C. Sosa, R. K. Prud'homme, R. D. Priestley und A. Z. Panagiotopoulos, „Directed Assembly of Soft Colloids through Rapid Solvent Exchange“, *ACS Nano* **10**, 1425–1433 (2016).
- [62] C. Zhang, V. J. Pansare, R. K. Prud'homme und R. D. Priestley, „Flash nanoprecipitation of polystyrene nanoparticles“, *Soft Matter* **8**, 86–93 (2012).
- [63] V. A. Parsegian, *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [64] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids* (Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brüssel, 1948).
- [65] H. C. Hamaker, „The London-van der Waals attraction between spherical particles“, *Physica* **4**, 1058–1072 (1937).
- [66] S. Bhattacharjee, M. Elimelech und M. Borkovec, „DLVO Interaction between Colloidal Particles: Beyond Derjaguin's Approximation“, *Croat. Chem. Acta* **71**, 883–903 (1998).
- [67] O. Stern, „Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht“, *Z. Elektrochem.* **30**, 508–516 (1924).
- [68] F. J. Rubio-Hernández, „Is DLVO theory valid for non-aqueous suspensions?“, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **24**, 75–79 (1999).
- [69] I. D. Morrison, „Electrical charges in nonaqueous media“, *Colloids Surf., A* **71**, 1–37 (1993).
- [70] I. D. Morrison, „Criterion for Electrostatic Stability of Dispersions at Low Ionic Strength“, *Langmuir* **7**, 1920–1922 (1991).
- [71] N. Li, A. Nikoubashman und A. Z. Panagiotopoulos, „Multi-scale simulations of polymeric nanoparticle aggregation during rapid solvent exchange“, *J. Chem. Phys.* **149**, 084904 (2018).

- [72] B. Derjaguin und L. Landau, „Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes“, *Prog. Surf. Sci.* **43**, 30–59 (1993).
- [73] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali und N. B. Larsen, „Studies of spin-coated polymer films“, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **101**, 174–201 (2005).
- [74] B. Sun und H. Sirringhaus, „Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods“, *Nano Lett.* **5**, 2408–2413 (2005).
- [75] J. Stetefeld, S. A. McKenna und T. R. Patel, „Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences“, *Biophys. Rev.* **8**, 409–427 (2016).
- [76] M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocho und P. Ravier, „Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements“, *Soft Matter* **11**, 28–32 (2015).
- [77] S. Bhattacharjee, „DLS and zeta potential - What they are and what they are not?“, *J. Control. Release* **235**, 337–351 (2016).
- [78] I. D. Morrison, E. F. Grabowski und C. A. Herb, „Improved Techniques for Particle Size Determination by Quasi-Elastic Light Scattering“, *Langmuir* **1**, 496–501 (1985).
- [79] R. Pecora, „Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids“, *J. Nanoparticle Res.* **2**, 123–131 (2000).
- [80] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [81] G. S. He, H.-Y. Qin und Q. Zheng, „Rayleigh, Mie, and Tyndall scatterings of polystyrene microspheres in water: Wavelength, size, and angle dependences“, *J. Appl. Phys.* **105**, 023110 (2009).
- [82] R. Xu, „Light scattering: A review of particle characterization applications“, *Particology* **18**, 11–21 (2015).
- [83] F. Lince, D. L. Marchisio und A. A. Barresi, „Strategies to control the particle size distribution of poly- $\epsilon$ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications“, *J. Colloid Interface Sci.* **322**, 505–515 (2008).
- [84] M. E. Labib und R. Williams, „An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale“, *Colloid Polym. Sci.* **264**, 533–541 (1986).
- [85] S. Dukhin, R. Zimmermann und C. Werner, „A concept for the generalization of the standard electrokinetic model“, *Colloids Surf., A* **195**, 103–112 (2001).

- [86] J. F. Miller, K. Schätzel und B. Vincent, „The determination of very small electrophoretic mobilities in polar and nonpolar colloidal dispersions using phase analysis light scattering“, *J. Colloid Interface Sci.* **143**, 532–554 (1991).
- [87] F. McNeil-Watson, W. Tscharnuter und J. Miller, „A new instrument for the measurement of very small electrophoretic mobilities using phase analysis light scattering (PALS)“, *Colloids Surf., A* **140**, 53–57 (1998).
- [88] K. Makino und H. Ohshima, „Electrophoretic mobility of a colloidal particle with constant surface charge density“, *Langmuir* **26**, 18016–18019 (2010).
- [89] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal und J. Lyklema, „Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena“, *J. Colloid Interface Sci.* **309**, 194–224 (2007).
- [90] R. W. O’Brien und L. R. White, „Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1607–1626 (1978).
- [91] H. Ohshima, „A Simple Expression for Henry’s Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles“, *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 269–271 (1994).
- [92] H. Ohshima, „Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle“, *J. Colloid Interface Sci.* **239**, 587–590 (2001).
- [93] ASTM G173-03(2020), *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2020) [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [94] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. J. Brabec, „Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency“, *Adv. Mater.* **18**, 789–794 (2006).
- [95] F. Liu, Y. Gu, J. W. Jung, W. H. Jo und T. P. Russell, „On the morphology of polymer-based photovoltaics“, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 1018–1044 (2012).
- [96] D. Bartesaghi, I. D. C. Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher und L. J. A. Koster, „Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells“, *Nat. Commun.* **6**, 2–11 (2015).
- [97] J. D. Roehling, I. Arslan und A. J. Moulé, „Controlling microstructure in poly(3-hexylthiophene) nanofibers“, *J. Mater. Chem.* **22**, 2498–2506 (2012).



- [98] F. C. Spano und C. Silva, „H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 477–500 (2014).
- [99] G. Nagarjuna, M. Baghgar, J. A. Labastide, D. D. Algaier, M. D. Barnes und D. Venkataraman, „Tuning aggregation of poly(3-hexylthiophene) within nanoparticles“, *ACS Nano* **6**, 10750–10758 (2012).
- [100] J.-H. Kim, J. H. Park, J. H. Lee, J. S. Kim, M. Sim, C. Shim und K. Cho, „Bulk heterojunction solar cells based on preformed polythiophene nanowires via solubility-induced crystallization“, *J. Mater. Chem.* **20**, 7398 (2010).
- [101] F. M. McFarland, C. M. Ellis und S. Guo, „The Aggregation of Poly(3-hexylthiophene) into Nanowires: With and without Chemical Doping“, *J. Phys. Chem. C* **121**, 4740–4746 (2017).
- [102] J. B. Rosenholm, „Evaluation of particle charging in non-aqueous suspensions“, *Adv. Colloid Interface Sci.* **259**, 21–43 (2018).
- [103] A. Knežević und Z. B. Maksić, „The absolute proton affinity and the second order hyperpolarizability of some catacondensed linear polyacenes and pericondensed zethrenes“, *New J. Chem.* **30**, 215–222 (2006).
- [104] M. v. Smoluchowski, „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen“, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **92U**, 129 (1918).
- [105] M. Zidar, D. Kuzman und M. Ravnik, „Characterisation of protein aggregation with the Smoluchowski coagulation approach for use in biopharmaceuticals“, *Soft Matter* **14**, 6001–6012 (2018).
- [106] Q. Wang, „On colloidal suspension Brownian stability ratios: Theoretical approaches“, *J. Colloid Interface Sci.* **145**, 99–107 (1991).
- [107] C. C. Han und R. L. Elsenbaumer, „Protonic acids: Generally applicable dopants for conducting polymers“, *Synth. Met.* **30**, 123–131 (1989).
- [108] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang und Z. V. Vardeny, „Two-Dimensional Electronic Excitations in Self-Assembled Conjugated Polymer Nanocrystals“, *Science* **287**, 839–842 (2000).
- [109] B. Yurash, D. X. Cao, V. V. Brus, D. Leifert, M. Wang, A. Dixon, M. Seifrid, A. E. Mansour, D. Lungwitz, T. Liu, P. J. Santiago, K. R. Graham, N. Koch, G. C. Bazan und T.-Q. Nguyen, „Towards understanding the doping mechanism of organic semiconductors by Lewis acids“, *Nat. Mater.* **18**, 1327–1334 (2019).

- [110] M. Chang, J. Lee, N. Kleinhenz, B. Fu und E. Reichmanis, „Photoinduced anisotropic supramolecular assembly and enhanced charge transport of poly(3-hexylthiophene) thin films“, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4457–4465 (2014).
- [111] N. M. B. Neto, M. D. R. Silva, P. T. Araujo und R. N. Sampaio, „Photoinduced Self-Assembled Nanostructures and Permanent Polaron Formation in Regioregular Poly(3-hexylthiophene)“, *Adv. Mater.* **30**, 1705052 (2018).
- [112] B. Morgan und M. D. Dadmun, „Illumination of Conjugated Polymer in Solution Alters Its Conformation and Thermodynamics“, *Macromolecules* **49**, 3490–3496 (2016).
- [113] B. Morgan und M. D. Dadmun, „The importance of solvent quality on the modification of conjugated polymer conformation and thermodynamics with illumination“, *Soft Matter* **13**, 2773–2780 (2017).
- [114] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl, „Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene“, *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
- [115] P. Heinrichova, M. Vala und M. Weiter, „Energy versus charge transfer in  $\pi$ -conjugated polymer:fullerene blends“, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 314–319 (2014).
- [116] J. W. Arbogast, C. S. Foote und M. Kao, „Electron Transfer to Triplet C60“, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2277–2279 (1992).
- [117] R. A. Street, D. Davies, P. P. Khlyabich, B. Burkhardt und B. C. Thompson, „Origin of the tunable open-circuit voltage in ternary blend bulk heterojunction organic solar cells“, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 986–989 (2013).
- [118] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki und H. Yamamoto, „Solubility of oxygen in organic solvents and calculation of the Hansen solubility parameters of oxygen“, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 19331–19337 (2014).
- [119] A. Sperlich, H. Kraus, C. Deibel, H. Blok, J. Schmidt und V. Dyakonov, „Reversible and irreversible interactions of poly(3-hexylthiophene) with oxygen studied by spin-sensitive methods“, *J. Phys. Chem. B* **115**, 13513–13518 (2011).
- [120] B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill und L. L. Miller, „Photochemical Formation of Oligothiophene Cation Radicals in Acidic Solution and Nafion“, *Chem. Mater.* **4**, 1113–1118 (1992).
- [121] E. W. Driscoll, J. R. Hunt und J. M. Dawlaty, „Photobasicity in Quinolines: Origin and Tunability via the Substituents’ Hammett Parameters“, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2093–2099 (2016).

- [122] M. S. Abdou und S. Holdcroft, „Mechanisms of Photodegradation of Poly(3-alkylthiophenes) in Solution“, *Macromolecules* **26**, 2954–2962 (1993).
- [123] D. C. Henry, „The electrophoresis of suspended particles. IV. The surface conductivity effect“, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 1021 (1948).
- [124] P. Leroy, C. Tournassat und M. Bizi, „Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles“, *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 442–453 (2011).
- [125] M. E. Labib, „The origin of the surface charge on particles suspended in organic liquids“, *Colloids Surf.* **29**, 293–304 (1988).
- [126] U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger, „The acceptor number - A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents“, *Monatshefte für Chemie* **106**, 1235–1257 (1975).
- [127] V. Gutmann, „Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents“, *Electrochim. Acta* **21**, 661–670 (1976).
- [128] W. B. Jensen, „The Lewis acid-base definitions: a status report“, *Chem. Rev.* **78**, 1–22 (1978).
- [129] A. Sabatino, G. La Manna und L. Paoloni, „Correlations based on the polarization model of the solvent influence examined by ab initio calculations“, *J. Phys. Chem.* **84**, 2641–2645 (1980).
- [130] H. Elias, M. Dreher, S. Neitzel und H. Volz, „Characterization of Alcohol Solvents by the Empirical Polarity Parameters AN, Z, and ET(30)“, *Z. Naturforsch.* **37**, 684–687 (1982).
- [131] F. Cataldo, „A revision of the Gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including TEPA“, *Eur. Chem. Bull.* **4**, 92–97 (2015).
- [132] W. Huang und C. Zhang, „Tuning the Size of Poly(lactic-co-glycolic Acid) (PLGA) Nanoparticles Fabricated by Nanoprecipitation“, *Biotechnol. J.* **13**, 1–8 (2018).
- [133] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002).
- [134] R. Zimmermann, U. Freudenberg, R. Schweiß, D. Küttner und C. Werner, „Hydroxide and hydronium ion adsorption — A survey“, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **15**, 196–202 (2010).
- [135] J. K. Beattie, A. M. Djerdjev und G. G. Warr, „The surface of neat water is basic“, *Faraday Discuss.* **141**, 31–39 (2009).

- [136] R. Zangi und J. B. Engberts, „Physisorption of hydroxide ions from aqueous solution to a hydrophobic surface“, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2272–2276 (2005).
- [137] D. Zimmermann, C. Sprau, J. Schröder, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, C. L. Chochos, A. Colsmann, S. Janietz und H. Krüger, „Synthesis of D- $\pi$ -A- $\pi$  type benzodithiophene-quinoxaline copolymers by direct arylation and their application in organic solar cells“, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56**, 1457–1467 (2018).
- [138] J. Sworakowski und K. Janus, „On the reliability of determination of energies of HOMO levels in organic semiconducting polymers from electrochemical measurements“, *Org. Electron.* **48**, 46–52 (2017).
- [139] D. de Leeuw, M. Simenon, A. Brown und R. Einerhand, „Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices“, *Synth. Met.* **87**, 53–59 (1997).
- [140] Z. G. Zhang und J. Wang, „Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications“, *J. Mater. Chem.* **22**, 4178–4187 (2012).
- [141] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, R. Montenegro, K. Landfester und U. Scherf, „A Nanoparticle Approach To Control the Phase Separation in Polyfluorene Photovoltaic Devices“, *Macromolecules* **37**, 4882–4890 (2004).
- [142] C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney und J. M. Fréchet, „The influence of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance“, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16324–16329 (2008).
- [143] S. Saxena, „Alcohol Dispersible Semiconducting Polymer Nanoparticle for Application in Organic Solar Cells“, Diss. (University of Melbourne, 2020).
- [144] H. W. Ro, B. Akgun, B. T. O’Connor, M. Hammond, R. J. Kline, C. R. Snyder, S. K. Satija, A. L. Ayzner, M. F. Toney, C. L. Soles und D. M. DeLongchamp, „Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C 61-butyric acid methyl ester mixing in organic solar cells“, *Macromolecules* **45**, 6587–6599 (2012).
- [145] D. Leman, M. A. Kelly, S. Ness, S. Engmann, A. Herzing, C. Snyder, H. W. Ro, R. J. Kline, D. M. DeLongchamp und L. J. Richter, „In situ characterization of polymer-fullerene bilayer stability“, *Macromolecules* **48**, 383–392 (2015).
- [146] H. Chen, J. Peet, Y. C. Hsiao, B. Hu und M. Dadmun, „The impact of fullerene structure on its miscibility with P3HT and its correlation of performance in organic photovoltaics“, *Chem. Mater.* **26**, 3993–4003 (2014).

- [147] X. He, B. A. Collins, B. Watts, H. Ade und C. R. McNeill, „Studying Polymer/Fullerene Intermixing and Miscibility in Laterally Patterned Films with X-Ray Spectromicroscopy“, *Small* **8**, 1920–1927 (2012).
- [148] C. Vauthier und G. Ponchel, Hrsg., *Polymer Nanoparticles for Nanomedicines* (Springer International Publishing, Cham, 2016).
- [149] A. S. Clarke, R. Kapral und G. N. Patey, „Structure of two-component clusters“, *J. Chem. Phys.* **101**, 2432–2445 (1994).
- [150] F. Zhang, Z. Zhuo, J. Zhang, X. Wang, X. Xu, Z. Wang, Y. Xin, J. Wang, J. Wang, W. Tang, Z. Xu und Y. Wang, „Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **97**, 71–77 (2012).
- [151] H. L. Huang, C. T. Lee und H. Y. Lee, „Performance improvement mechanisms of P3HT:PCBM inverted polymer solar cells using extra PCBM and extra P3HT interfacial layers“, *Org. Electron.* **21**, 126–131 (2015).
- [152] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery und Y. Yang, „High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends“, *Nat. Mater.* **4**, 864–868 (2005).
- [153] S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O’Malley und A. K. Jen, „Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 2006–2009 (2008).
- [154] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez und J. C. Hummelen, „Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells“, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374–380 (2001).
- [155] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek und R. F. Stepto, „Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC recommendations 2011)“, *Pure Appl. Chem.* **83**, 2229–2259 (2011).
- [156] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8, <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [157] M. Vert, Y. Doi, K. H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo und F. Schué, „Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012)“, *Pure Appl. Chem.* **84**, 377–410 (2012).



## Danksagung

Abschließend bedanke ich mich ganz herzlich bei allen Personen, welche die vorliegende Arbeit erst ermöglicht haben, mich stets in meiner Forschung unterstützten und mich während dieser besonderen Lebensphase begleitet haben.

Zunächst gebührt mein Dank Herrn Professor Stefan Bräse für seine Bereitschaft, die Betreuung meiner Arbeit zu übernehmen. Die stets unkomplizierte und angenehme Kommunikation sowie die sehr kompetente Hilfestellung bei wissenschaftlichen sowie organisatorischen Fragen haben mir Vieles erleichtert.

Herrn apl. Professor Alexander Colsmann danke ich ganz besonders für die freundliche Aufnahme in die OPV-Gruppe und für die Gelegenheit, am spannenden Thema der organischen Nanopartikel zu forschen. Sein unermüdliches Engagement und sein großer Einsatz schafften nicht nur eine sehr gute und familiäre Arbeitsatmosphäre, sondern führten auch zu einer hervorragenden wissenschaftlichen Ausstattung der Arbeitsgruppe. In spannenden Diskussionen sowie anregenden Gesprächen konnte ich stets von Alexanders großem Fachwissen profitieren und vieles von seinem gewissenhaften Arbeits- und Kommunikationsstil lernen. Vielen Dank für die stetige tatkräftige Unterstützung und Betreuung!

In diesem Zuge möchte ich mich auch beim BMBF bedanken, das durch die Förderung des Projekts TAURUS II die Forschung an organischen Nanopartikeln ermöglichte.

Unter den vielen tollen Kolleginnen und Kollegen möchte ich mich zuerst bei meinem „Team Nanopartikel“ mit Felix Manger, Karen Fischer sowie zeitweise Manuel Koppitz und Christian Sprau bedanken, die in unzähligen Diskussionen einen entscheidenden Beitrag zu den Resultaten meiner Arbeit geleistet haben. Auch allen weiteren Mitdotorandinnen und Mitdotoranden aus der OPV-Gruppe gilt mein besonderer Dank. Durch ihre freundschaftliche und kollegiale Art haben sie durchgängig eine angenehme und schöne Arbeitsatmosphäre geschaffen, die ich stets zu schätzen gewusst habe. Ich bedanke mich bei: Lorenz Graf von Reventlow, Malte Martens, Alexander Schulz, Holger Röhm, Tobias Leonhard, Simon Petrick, Moritz Braun, Konstantin Glaser, Dominik Landerer, Min Zhang, Joshua Fragoso, Bernd Ebenhoch und Bing Guo. In den letzten Jahren mit euch arbeiten zu dürfen war mir eine große Freude! Auch die gemeinsamen Freizeit-Aktivitäten inklusive Paddel- und Radtouren werde ich in schöner Er-

innerung behalten. Vielen Dank, dass ihr meine Zeit in Karlsruhe zu etwas ganz Besonderem gemacht habt.

Ganz herzlich danke ich auch Amer Hasecic, Jan Ehrmann und Roger Laguarda Alapont, die ich bei der Erstellung ihrer Abschlussarbeiten betreuen durfte und die alle hochmotiviert und voller Interesse und Tatendrang zum Erkenntnisgewinn beigetragen haben.

Weiterer Dank gilt den vielen hilfsbereiten Kolleginnen und Kollegen am MZE, insbesondere Ksenia Kutonova und Yannick Matt, die stets kurzfristig und unkompliziert aushalfen, wenn ich Chemikalien oder Laborgeräte nutzen wollte, sowie Carlo Botha und Julian Ungerer für eine ebenso unkomplizierte Zusammenarbeit bei Messungen oder der Nutzung von Laborgeräten.

Trotz der räumlichen Auslagerung unserer Arbeitsgruppe ins MZE bestand in vielen Bereichen neben der faktischen Zugehörigkeit auch im Arbeits- und Organisationskontext stets eine enge Verbindung mit dem LTI. Stellvertretend für die weiteren Kolleginnen und Kollegen am LTI bedanke ich mich bei Institutsleiter Uli Lemmer, im Sekretariat bei Astrid Henne und Claudia Holeisen, beim Reinraum-Verantwortlichen Christian Kayser sowie beim Werkstattteam um Mario Sütsch und Felix Geislhöringer.

Mein Dank gilt auch allen unseren Kooperationspartnern, von deren Zusammenarbeit ich profitiert habe: Ich danke der Arbeitsgruppe um David Jones und Wallace Wong von der University of Melbourne und insbesondere Sonam Saxena für die freundschaftliche Zusammenarbeit und einen regen Austausch sowie für die Bereitstellung von regioeregulärem P3HT für meine Forschung. Ich bedanke mich bei Silvia Janietz und Hartmut Krüger vom Fraunhofer IAP in Potsdam für unsere Zusammenarbeit im BMBF-Projekt TAURUS II. Vielen Dank auch für die Bereitstellung der Polymere „KE31“ und „WF1“ an ihr Team am Fraunhofer IAP sowie an Advent Technologies.

Nicht nur den Menschen, die diese Arbeit im fachlichen und wissenschaftlichen Kontext mitgeprägt haben, sondern auch all jenen, die mich außerhalb der Arbeit während dieser Zeit begleitet haben, bin ich zu großem Dank verpflichtet: Insbesondere gebührt mein Dank meinen guten Freunden Vanessa, Chris, Franzi, Hannes, Lia, Luke, Stef, Marie und Johanna, die auch vor der „langen Reise“ nach Karlsruhe nicht zurückgeschreckt sind. Vielen Dank für das stets offene Ohr, für den Zusammenhalt und für die schöne Zeit, die wir gemeinsam erlebt haben. Auch bei meiner Familie möchte ich mich für die stetige Unterstützung und den Rückhalt bedanken. Es hat unfassbar gut getan, euch stets hinter mir stehen zu haben und Kurzurlaube in der „alten Heimat“ verbringen zu können. Ganz besonders danke ich auch meiner Frau Linda, die mich nach Karlsruhe sowie durch die gesamte Promotionszeit begleitete. Mit viel Empathie und Geduld unterstützte sie mich in stressigen Zeiten und war auf einen guten Ausgleich zur Arbeit bedacht. Nicht zuletzt ermöglichte sie es mir auch, die Arbeitsgruppe gelegentlich mit Kuchen zu versorgen.



Vielen Dank an alle, die mir den Schritt einer Dissertation und das Erstellen dieser Arbeit ermöglicht haben!

