

Leitfähige Polymere

Vom „missglückten“ Laborexperiment zur organischen Elektronik

Frank Wiesbrock, Thomas Griesser

Kunststoffe stellen eine der wichtigsten Produktgruppen der chemischen Industrie dar und sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Es gibt kaum noch Alltagsprodukte, welche keine Kunststoffteile enthalten. Die überwiegende Mehrzahl der synthetischen Kunststoffe sind elektrische Isolatoren. Ihre Leitfähigkeit kann durch Zumischung von leitfähigen Füllstoffen wie z. B. Metallpulvern oder Ruß erhöht werden, um etwa deren elektrische Aufladung zu vermeiden. Manche Kunststoffe besitzen aber auch unter bestimmten Voraussetzungen eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese besondere Eigenschaft der Kunststoffe wurde um 1977 von Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa und Alan G. MacDiarmid entdeckt, wofür sie im Jahr 2000 den Nobelpreis für Chemie erhielten. [1, 2, 3]

Polymerklassen:

Konjugierte π -Elektronensysteme

Intrinsisch leitfähige Polymere zeichnen sich durch ein ausgedehntes konjugiertes Elektronensystem aus. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist das Polyacetylen (Abb. 1), welches erstmals 1967 von Shirakawa durch einen glücklichen Zufall in Form eines mechanisch belastbaren Filmes synthetisiert werden konnte. Shirakawa versuchte, eine Polymerisation von Acetylen durch Ziegler-Natta-Katalysatoren zu erreichen, berechnete jedoch die Katalysatormenge falsch und setzte etwa das Eintausendfache dessen ein, was für Olefinpolymerisationen üblich ist. Die Folge war eine Polymerisation an der Oberfläche der Reaktionslösung nach Einleitung von Acetylen, wodurch sich ein dünner stabiler Film des Polyacetylen an der Oberfläche bildete [4]. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen waren jedoch ernüchternd [5]. Der gebildete Film zeigte zunächst nur eine Leitfähigkeit im Bereich von Halb- bzw. Nichtleitern. Ursache hierfür ist die sogenannte Peierls-Verzerrung, welche bewirkt, dass die π -Elektronen der Doppelbindungen des Polymers nicht konjugiert und delokalisiert, d. h. nicht über das ganze Makromolekül verteilt, vorliegen, sondern weitgehend als eine Abfolge von Doppel- und Einfachbindungen betrachtet werden können (Abb. 1).



Abb. 1: Polyacetylen

Es dauerte weitere 10 Jahre, bis es Shirakawa, Heeger und MacDiarmid gelang, die Leitfähigkeit von Polyacetylen durch eine Behandlung mit einer geringen Menge an Oxida-

tionsmitteln wie Chlor, Brom, Jod oder Arsenpentafluorid dramatisch zu erhöhen [6]. Diese Reaktion führt zu einer „Dotierung“ des Polymers, wobei delokalisierte ionische Zentren im Makromolekül entstehen (Abb. 2). Der Begriff „Dotierung“ wurde aus der Halbleitertechnik entlehnt, steht hierbei aber für eine partielle Oxidation oder auch Reduktion des Polymers und nicht für den Einbau von Fremdatomen in Halbleiterkristalle. Die dabei erzeugten positiven (durch Oxidation) oder negativen (durch Reduktion) Ladungsträger (Polaronen, Bipolaronen) können bei angelegter Spannung entlang der Molekülkette wandern, wodurch ein Ladungstransport ermöglicht wird.

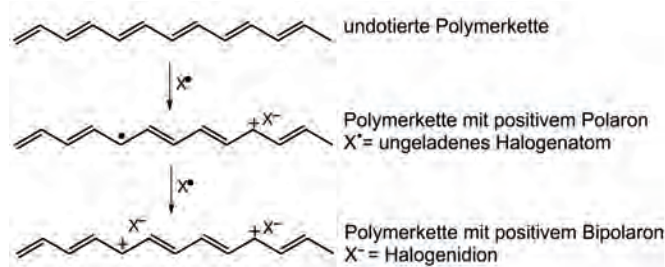


Abb. 2: Oxidative Dotierung von Polyacetylen

Die Entdeckung des chemischen Dotierens von Polyacetylen und die damit verbundene signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit löste eine große Euphorie unter synthetisch arbeitenden PolymerchemikerInnen aus. Eine große Herausforderung stellte jedoch die schwierige Verarbeitbarkeit dieser Polymere dar, bedingt durch ihre Unlöslichkeit in organischen Lösemitteln und ihr unvorteilhaftes Schmelzverhalten. Erst die chemische Funktionalisierung der Polymerhauptkette mit flexiblen löslichkeitsvermittelten Seitenketten bzw. der Einsatz von Precursor-Routen, bei denen lösliche Vorstufen verarbeitet und erst im abschließenden Schritt das konjugierte Polymer generiert wird, ermöglichten eine für industrielle Anwendungen geeignete Prozessierbarkeit dieser Polymere. Eine weitere elegante Methode für die Herstellung von dünnen leitfähigen Polymerschichten bietet die Aufbereitung der leitfähigen Polymere in Form von wässrigen Dispersionen. Die stetige Weiterentwicklung von modernen Polymerisationsverfahren ermöglichte den Aufbau zahlreicher neuartiger halbleitender und leitender Polymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften, welche im Folgenden kurz besprochen werden. [7, 8]

Polymerklassen: Poly(para-phenylen)

Da unsubstituiertes Poly(para-phenylen) wie die meisten leitfähigen Polymere unlöslich und unschmelzbar ist, wird es meist mittels Precursorroute aus Cyclohexa-3,5-dien-carbonsäureestern hergestellt. Dabei entstehen lösliche Präpolymere, die beim Erhitzen unter gleichzeitiger Formgebung in Poly(para-phenylen) übergehen (Abb. 3). Poly(para-phenylen) ist oxidationsstabiler als Polyacetylen und kann deshalb nur mit Arsenpentafluorid (AsF_5) dotiert werden, wobei sehr hohe Leitfähigkeiten erreicht werden können. Poly(para-phenylen) wird hauptsächlich in organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Emitter von blauem Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$ eingesetzt.

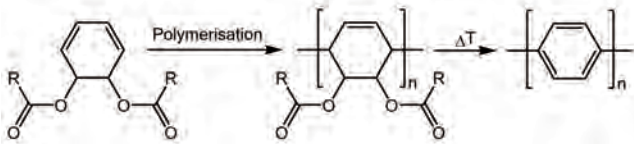


Abb. 3: Synthese von Poly(para-phenylen) aus Cyclohexa-3,5-dien-carbonsäureester

Polymerklassen: Poly(para-phenylenvinylen)

Poly(para-phenylenvinylen) ist unlöslich und unschmelzbar und wird daher ausgehend von einem löslichen Precursor-Polymer hergestellt. Dieses kann zu Filmen gegossen und unter anschließender thermischer Behandlung in ein hochmolekulares Poly(para-phenylenvinylen) überführt werden (Abb. 4). Poly(para-phenylenvinylen) ist ein leuchtend gelbes, fluoreszierendes, leitfähiges Polymer mit einem Emissionsmaximum im grünen Bereich. Aus diesem Polymer wurden die ersten OLEDs auf Polymerbasis hergestellt.

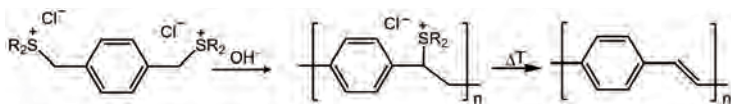


Abb. 4: Synthese von Poly(para-phenylenvinylen) aus einem löslichen Precursor-Polymer

Polymerklassen: Polythiophen

Da unsubstituiertes Polythiophen unlöslich und unschmelzbar ist, werden meist alky-substituierte Derivate (Abb. 5) wie z. B. das Poly-3-hexylthiophen (P3HT) entweder durch elektrochemische Polymerisation von 3-Hexylthiophen oder durch unterschiedliche, meist metallorganische, Polymerisationsreaktionen hergestellt.

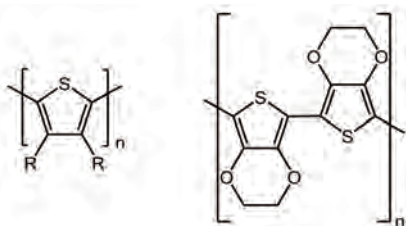


Abb. 5: Polyalkylthiophen (links) und PEDOT (rechts)

Polythiophenderivate werden aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit im dotierten sowie im undotierten Zustand vielseitig eingesetzt. Sie werden

hauptsächlich als Elektrodenmaterial, Leiter, oder Halbleiter in organischen Transistoren und Solarzellen sowie als Lichtemitter in LEDs eingesetzt.

Das bedeutendste Polythiophen-Derivat ist Poly(ethylen-dioxythiophen) (PEDOT, Abb. 5), welches durch oxidative Polymerisation von Ethylenedioxythiophen in Gegenwart von Eisen(III)-tosylat als Oxidationsmittel erhalten wird. Das entstehende leitfähige PEDOT/Tosylat ist transparent bis bläulich und zeichnet sich durch hohe thermische, photochemische und hydrolytische Stabilität aus. Die Suspension des Polymers als Gelpartikel in Wasser mit Polystyrolsulfonat als Dotierungsmittel (PEDOT/PSS) zeichnet sich durch eine besonders leichte Verarbeitbarkeit aus und findet daher breite Anwendung als Elektrodenmaterial für organische Bauelemente oder auch als Antistatikbeschichtung.

Anwendungen und Ausblick

Batterien und Akkumulatoren waren und sind eines der viel diskutierten Einsatzgebiete für elektrisch leitfähige Polymere, wobei insbesondere deren geringes Gewicht und die potentielle kostengünstige Herstellung (im Vergleich mit derzeit eingesetzten Metallen) als vorteilhaft zu bewerten sind. Die Herstellung erster Polymerbatterien basierte auf Polyacetylen (Abb. 1 und 2) und Polypyrrol (Abb. 6), welches durch oxidative Polymerisation von Pyrrol hergestellt und durch Dotierung leitfähig gemacht wird. Ein Batterie-„Leichtgewicht“ auf Basis des Polypyrrols, das mit zwei verschiedenen Substanzen dotiert wurde, ist beispielsweise bei hohen Leistungsdichten konventionellen Alkalibatterien überlegen [9]. Oftmals weisen Batterien und Akkumulatoren auf Polymerbasis allerdings eine vergleichsweise geringe Lebensdauer auf: Sie können nicht hinreichend oft aufgeladen und entladen werden. Aufgrund der intensiven Aktivitäten auf dem Gebiet der Elektromobilität sind dementsprechend aber auch polymerbasierte Batterien und Akkumulatoren nach wie vor im Fokus der Forschung [10].

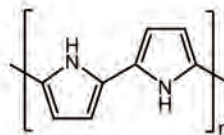


Abb. 6: Undotiertes Polypyrrol

Elektrisch leitfähige Polymere spielen insbesondere auf dem Gebiet der Leuchtdioden (light-emitting diodes, LEDs) eine prominente Rolle. Der Aufbau einer LED umfasst mindestens eine Anode, die im Allgemeinen transparent ist und oftmals aus Indium-Zinn-Oxid besteht (ITO, von engl. indium tin oxide), einen dünnen Film eines leitfähigen Polymers, beispielsweise Poly(para-phenylenvinylen) (PPV, Abb. 4) und einer Kathode. Bei Anlegen einer Spannung werden aus der Anode bzw. Kathode Löcher bzw. Elektroden in das Polymer geliefert, die aufeinander zuwandern. Treffen Elektronen und Löcher aufeinander, vereinigen sie sich und geben die Energie als Strahlung ab. Aktuelle Forschungsarbeiten sind insbesondere auf die Entwicklung großflächiger flexibler Farbmonitore ausgerichtet [10].

Durch die Umkehrung des Wirkprinzips einer LED, also durch die Bestrahlung einer Polymerschicht mit Licht zur Generierung von Elektron/Loch-Paaren, die einander entgegengesetzt zur Kathode bzw. Anode wandern, entsteht eine organische Solarzelle zur Generierung von Strom aus Licht. Dementsprechend ähnlich sind LEDs und Solarzellen aufgebaut. In einer Solarzelle werden (anders als in LEDs) zwei verschiedene leitfähige Polymere eingesetzt, nämlich ein Polymer für den Transport der Elektronen und ein Polymer für den Transport der Löcher. Oftmals wird in organischen Solarzellen ein Polymergemisch mit Fullerenen (beispielsweise PCBM, [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester) eingesetzt, da Fullerene die unerwünschte sofortige Rekombination der Elektron/Loch-Paare durch Weiterleitung der Elektroden zur Anode unterbinden [11].

Schülerexperimente

In der Literatur ist der Aufbau einer Solarzelle als Schülerexperiment beschrieben (Aufbau: ITO/PEDOT:PSS/Super Yellow (ein PPV-Derivat)/P3HT+PCBM/Galinstan (Legierung aus Gallium, Indium und Zinn)); auch die kommerziellen Anbieter der benötigten Chemikalien und Substrate werden genannt [11]. Ebenfalls als Schülerexperiment beschrieben wird der Bau einer „low cost“ Solarzelle (Aufbau auf dem Glassubstrat: ITO/Super Yellow/Galinstan) [10].

Danksagung

Thomas Griesser dankt der Christian-Doppler Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Die Arbeit von Frank Wiesbrock wurde im K-Projekt „PolyComp“ an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des COMET-Programms des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend erstellt und mit Mitteln des Bundes und des Landes Steiermark gefördert.

Literatur

- [1] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2643.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2660.
- [3] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2649.
- [4] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1974, 12, 11.
- [5] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* 1978, 179, 1565.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Lois, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578.
- [7] *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1&2 (Hrsg.: T.A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, 1986.
- [8] *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering* (Hrsg.: G. Hadziioannou, P.F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [9] H.-K. Song, G.T.R. Palmore, *Adv. Mater.* 2006, 18, 1764.
- [10] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* 2003, 37, 18-30.
- [11] D. Scherr, *CHEMKON* 2014, 21, 31.