

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt im

Juni 2017

PoTTA

Polymer- based Triplett-Triplett Annihilation

Projektnummer: 841153

## e!Mission.at - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	2. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/09/2013
Projektende	28/02/2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	42 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	<b>A:</b> Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH, MATERIALS - Institut für Oberflächentechnologien und Photonik <b>P1:</b> Technische Universität Graz - Institut für Chemische Technologie von Materialien,
AnsprechpartnerIn	DI Martin Tscherner
Postadresse	Franz-Pichler Straße 30, 8160 Weiz
Telefon	+43 316 876 3418
Fax	+43 316 8769-3000
E-mail	<a href="mailto:martin.tscherner@joanneum.at">martin.tscherner@joanneum.at</a>
Website	<a href="http://www.joanneum.at/materials.html">http://www.joanneum.at/materials.html</a>

## e!Mission.at - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

# PoTTA - Polymer- based Triplet-Triplett Annihilation

**AutorInnen:**

DI Martin Tscherner

DI Dr. Manuel Hollauf

Assoc.Prof. DI Dr. Gregor Trimmel

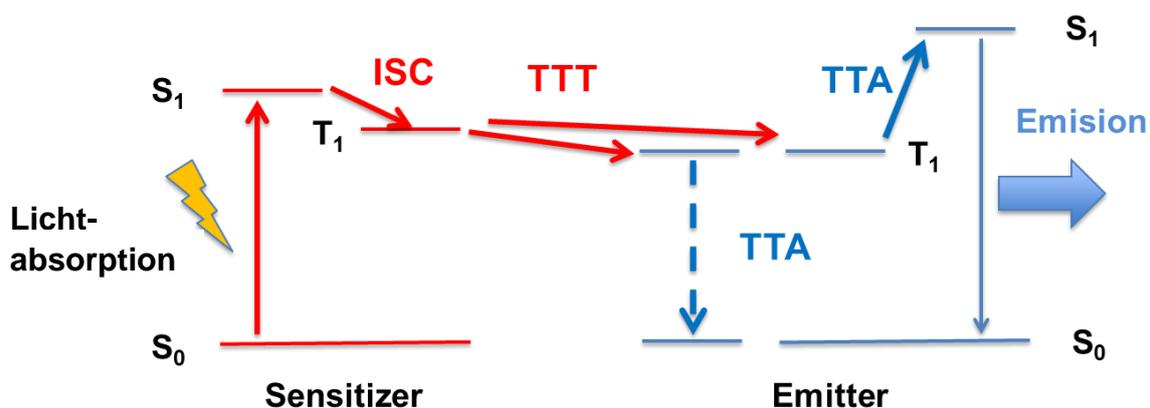
# 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	5
2	Einleitung .....	6
2.1	Aufgabenstellung .....	7
2.2	Schwerpunkte des Projektes .....	7
2.3	Einordnung in das Programm .....	8
2.4	Aufbau der Arbeit und Verwendete Methoden .....	9
2.4.1	Arbeitspaket 1: Projektmanagement und Dissemination .....	9
2.4.2	Arbeitspaket 2: Evaluierung von geeigneten Luminophoren .....	10
2.4.3	Arbeitspaket 3: Synthese funktioneller Monomere .....	10
2.4.4	Arbeitspaket 4: Synthese definierter statistischer Copolymere .....	11
2.4.5	Arbeitspaket 5: Funktionalisierte Polyelektrolytkomplexe .....	11
2.4.6	Arbeitspaket 6: Charakterisierung von TTA-Systemen in Polymeren .....	12
3	Inhaltliche Darstellung .....	13
3.1	Evaluierung geeigneter Emitter-Sensitizer-Paare .....	13
3.2	Farbstoff-funktionalisierte Monomere .....	16
3.3	Synthese Farbstoff-funktionalisierter Polymere .....	18
3.3.1	Copolymere und Blockcopolymere .....	18
3.3.2	Layer-by-Layer-Abscheidung von Polyelektrolyten .....	21
3.4	Charakterisierung der TTA-UC-Eigenschaften .....	23
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	25
4.1	Evaluierung geeigneter Emitter-Sensitizer-Paare .....	25
4.2	Farbstoff-funktionalisierte Monomere .....	26
4.3	Farbstoff-funktionalisierte Polymere als TTA-UC-Systeme .....	26
4.3.1	Ermittlung optimaler Konzentrationsverhältnisse in Polymerlösung bei freiem Sensitizer-Farbstoff und immobilisiertem Emitter .....	26
4.3.2	Ermittlung des optimalen Anteils an Emitterfarbstoff bei immobilisiertem Emitter und immobilisiertem Sensitizer in Polymerlösung .....	27
4.3.3	Einfluss der Polymerarchitektur auf die TTA-UC-Effizienz in Polymerlösung .....	27
4.3.4	TTA-UC-Effizienz von Copolymerbeschichtungen .....	30
4.3.5	Thermische Eigenschaften der Polymere und ihr Einfluss auf die Effizienz der TTA .....	31
4.3.6	Untersuchung der TTA-UC-Eigenschaften von Polyelektrolyt-Multischichten .....	32
4.4	Nicht abgeschlossene Untersuchungen .....	33
5	Ausblick und Empfehlungen .....	33
6	Literaturverzeichnis .....	35
7	Anhang .....	36
8	Kontaktdaten .....	36

## 2 Einleitung

Das Projekt „PoTTA“ hatte zum Ziel, neuartige polymere Up-Conversion-Materialien basierend auf der Triplet-Triplet-Annihilation mit hoher Quanteneffizienz zu realisieren, die sich später möglicherweise auf Solarzellen zur Verbesserung der Effizienz oder auch in anderen Anwendungen einsetzen lassen.

Bei der Up-Conversion (Aufwärtskonvertierung) von Licht wird energieärmeres, langwelligeres Licht in energiereicheres, kurzwelligeres Licht umgewandelt. Für eine Up-Conversion durch Triplet-Triplet-Annihilation (TTA) müssen mehrere photophysikalische Prozesse hintereinander ablaufen (siehe Abbildung 1). Am Beginn steht die Anhebung eines Elektrons in einem Farbstoffmolekül („Sensitizer“) in ein angeregtes Energieniveau, den Singulett-Zustand, durch die Absorption von Licht. Durch Intersystem-Crossing gelangt das Elektron rasch in einen relativ langlebigen, stabilen Triplet-Zustand. Es folgt ein Energieübertrag auf einen zweiten Farbstoff („Emitter“), wobei der Sensitizerfarbstoff wieder in den Grundzustand zurückkehrt und der Emitterfarbstoff nun ein Elektron im angeregten Triplet-Zustand aufweist. Man nennt diesen Vorgang daher auch Triplet-Triplet-Transfer. Für die nachfolgende Triplet-Triplet-Annihilation (TTA) ist es nun nötig, dass zwei Emitterfarbstoffmoleküle im angeregten Triplet-Zustand miteinander in Kontakt kommen und interagieren können. In einem der Emittermoleküle geht ein Elektron in den Grundzustand über und gibt seine Energie an das bereits angeregte Elektron des zweiten Emittermoleküls ab, das dadurch in einen energetisch noch höheren Anregungszustand gehoben wird. Beim schlussendlich folgenden Übergang des Elektrons aus diesem hohen Energieniveau in den Grundzustand wird ein Lichtquant von kürzerer Wellenlänge als derjenigen des Anregungslichtes emittiert.<sup>1,2,3</sup>



**Abbildung 1:** Photophysikalische Prozesse bei der Up-Conversion von Licht durch Triplet-Triplet-Annihilation („TTA-UC“).  $S_0$ : Grundzustand;  $S_1$ : erster angeregter Singulettzustand; ISC: Intersystem Crossing; TTT: Triplet-Triplet-Transfer;  $T_1$  angeregter Tripletzustand.

Für eine effiziente TTA ist nicht zuletzt eine hohe Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen zweier angeregter Emittermoleküle und somit eine ausreichend hohe Dichte an Emittlern im angeregten Zustand wesentlich. Insgesamt kann eine nennenswerte TTA-Up-Conversion aber nur erfolgen, wenn die gesamte Kaskade aufeinander folgender Prozesse effizient stattfindet. Dafür sind einerseits Farbstoffe mit hoher Triplettausbeute erforderlich, zudem müssen Sensitizer und Emitter auch hinsichtlich ihrer photophysikalischen Energieniveaus zueinander passen. Darüber hinaus spielen die Konzentrationen beider Farbstoffe und somit der Abstand der Farbstoffmoleküle zueinander eine wichtige Rolle.

### 2.1 Aufgabenstellung

PoTTA hat sich zum Ziel gesetzt, diese Parameter durch eine gezielte Immobilisierung der Farbstoffe in einer Polymermatrix zu steuern und zu optimieren. Als Polymerisationsmethode zur Herstellung der Matrix ist die ringöffnende Metathesepolymerisation („ROMP“) als „lebendes“ und gut kontrollierbares Polymerisationsverfahren bestens geeignet. So ist es einerseits möglich, durch die Herstellung von farbstoffmodifizierten Monomeren Sensitizer und Emitter direkt in die polymeren Materialien einzubauen, andererseits sind Konzentration, die Position in der Polymerkette und schlussendlich die durchschnittliche Distanz zweier Farbstoffe gut einstellbar.

### 2.2 Schwerpunkte des Projektes

Das übergeordnete Fernziel von PoTTA war die Erforschung von Materialien für Beschichtungen auf Photovoltaikzellen, die einfallende rote Lichtanteile oder nahes Infrarot durch Up-Conversion („UC“) in kürzerwelliges, grünes oder blaues Licht zu verwandeln vermögen und dadurch die langwelligigen Anteile des Sonnenlichts für die Photovoltaik ebenfalls nutzbar machen sollten.

Zur Realisierung solcher Materialien sind speziell abgestimmte Farbstoffe („Chromophore“) oder Farbstoffsysteme nötig. Die in PoTTA untersuchten Farbstoffsysteme sollten

- die Up-Conversion über den Mechanismus der Triplett-Triplett-Annihilation erwirken und
- durch kovalente Anbindung in Polymeren immobilisierbar sein.
- Mit den so erhaltenen Polymeren sollten sich idealerweise die eingangs erwähnten UC-Beschichtungen realisieren lassen.

Untergeordnet sollte das Potential der untersuchten UC-Materialien auch hinsichtlich anderer Anwendungsfelder abseits der Photovoltaik ausgelotet werden.

Die Tätigkeiten zur Zielerreichung unter den gesteckten Rahmenbedingungen lassen sich in folgenden Schwerpunkten zusammenfassen:

- Screening, Auswahl und experimentelle Verifikation von Chromophorpaaren, die für eine möglichst effiziente Up-Conversion von roter oder NIR-Strahlung via Triplett-Triplett-Annihilation geeignet scheinen.
- Ermittlung optimaler Parameter (Konzentration o.ä.) für eine effiziente TTA-UC.
- Synthese von mit den ausgewählten TTA-Chromophoren funktionalisierten und für die ringöffnende Metathesepolymerisation („ROMP“) geeigneten Monomeren.
- Definierte Herstellung von Copolymeren aus den Monomeren, dabei mehrere unterschiedliche Architekturen realisierend, und deren Abscheidung in Form von dünnen Schichten.
- Herstellung von Polyelektrolyt-Paaren aus den Monomeren, wobei jedes Poly-„Ion“ mit je einem Chromophor eines TTA-Farbstoffpaares funktionalisiert ist, sowie die alternierende *Layer-by-Layer*-Abscheidung der Polyelektrolytpaare zur Herstellung von Multischichten.
- Schlussendlich die Verifikation der UC-Effizienz von Lösungen und Schichten der Copolymere bzw. der Polyelektrolyt-Multilayer.

Aus den Schwerpunkten ergibt sich weitestgehend bereits die Gliederung der Projektarbeiten in einzelne Arbeitspakete.

### 2.3 Einordnung in das Programm

Thematisch ist das Projekt PoTTA den Schwerpunkten 1.1 „*Energieeffizienz und Energieeinsparung*“ sowie 1.2. „*Erneuerbare Energien der nächsten Generation*“ im Themenfeld „*Emerging Technologies*“ des Energieforschungsprogrammes e!MissiOn+.at – Energy Mission Austria des Klima- und Energiefonds zuzuordnen.

- Die im Projekt entwickelten Materialien sollen zur Erhöhung des Wirkungsgrades von Photovoltaikzellen durch Verwertung des von den Halbleitern nicht direkt nutzbaren Anteils des Sonnenlichtes eingesetzt werden. Insbesondere bei organischen Solarzellen könnte die dadurch erzielte Effizienzsteigerung erheblich ausfallen (Schwerpunkt 1.2).
- Up-Conversion-Materialien könnten für künftige LED-Technologien bedeutsam sein: Mit den erhältlichen, im NIR sehr effizient arbeitenden LED-Lichtquellen könnten bei effizienter Strahlungsumwandlung in sichtbares Licht die Stokes-Verluste der gegenwärtigen Farbkonversions-LEDs vermieden werden (Schwerpunkt 1.1).

## 2.4 Aufbau der Arbeit und Verwendete Methoden

Die Bearbeitung des Forschungsvorhabens gliederte sich in enger Anlehnung an die Projektschwerpunkte von PoTTA in sechs Arbeitspakete (AP):

- AP 1 Projektmanagement und Dissemination
- AP 2 Evaluierung von geeigneten Luminophoren
- AP 3 Synthese funktioneller Monomere
- AP 4 Synthese definierter statistischer Copolymere
- AP 5 Funktionalisierte Polyelektrolytkomplexe
- AP 6 Charakterisierung von TTA-Systemen in Polymeren

Ziele und Aufgaben der Arbeitspakete sowie die verwendeten synthetischen und analytischen Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

### 2.4.1 Arbeitspaket 1: Projektmanagement und Dissemination

Das Arbeitspaket zielte auf ein effizientes Management der Projektbearbeitung sowie eine engagiert betriebene Dissemination von verwertbaren Projektergebnissen vor allem im wissenschaftlichen, aber auch im wirtschaftlichen Umfeld ab.

Gezielt verwirklichte Maßnahmen zur Dissemination beinhalteten einerseits die Veröffentlichung von Thematik und Ergebnissen des Forschungsvorhabens in Form von Konferenzvorträgen und Posterpräsentationen vor wissenschaftlichem Fachpublikum, andererseits auch den direkt gesuchten Kontakt mit potentiellen Wirtschaftspartnern. Damit wurde Interesse auf die neuartige Technologie gelenkt und die internationale Sichtbarkeit der beteiligten Organisationen erhöht.

#### Methoden:

- Monatliche Abstimmungstreffen des gesamten Projektteams
- Effektive Koordination zwischen den Partnern durch engmaschige elektronische Kommunikation.
- Anwendung des bei JR-MAT für F&E Projekte etablierten Stage-Gate™ Prozesses bzw. des QM Systems nach EN ISO 9001

### 2.4.2 Arbeitspaket 2: Evaluierung von geeigneten Luminophoren.

Ziel diese APs war es, für die Up-Conversion mittels Triplet-Triplett-Annihilation geeignet erscheinende Paare von lumineszenten Farbstoffen („Chromophore“ bzw. „Luminophore“), bestehend aus (a) Sensitizer und (b) Emitter hinsichtlich der Up-Conversion-Eigenschaften zu charakterisieren und mindestens zwei vielversprechende, effiziente Systeme als Grundlage für die weitere Projektbearbeitung auszuwählen. Neben den photophysikalischen Eigenschaften der Luminophore selbst sollte vorrangig die Effizienz der UC der Farbstoffpaare in niederviskosen Lösungen untersucht werden.

#### Methoden:

Charakterisierung hinsichtlich der für TTA-UC wesentlichen photophysikalischen Eigenschaften mittels:

- UV-VIS-NIR Absorptionsspektroskopie
- Fluoreszenzspektroskopie
- Sauerstoffquenchingexperimenten

### 2.4.3 Arbeitspaket 3: Synthese funktioneller Monomere

Arbeitspaket 3 hatte die kovalente Anbindung der in AP2 als geeignet identifizierten Luminophore an polymerisierbare Gruppen zum Inhalt. Damit wurden Monomere auf der Basis von Norbornenstrukturen für eine anschließende ringöffnende Metathesepolymerisation („ROMP“) hergestellt, bei denen die Farbstofffunktionalität von Sensitizer oder Emitter aus den jeweiligen Luminophorpaaren im Molekül enthalten war. Daneben wurden Monomere ohne luminophore Gruppen, die gegebenenfalls aber andere Funktionalitäten aufwiesen, synthetisiert. Diese wurden in der späteren Polymerisation als „inerte“, optisch indifferente Einbettungsmatrix, die einen definierten Abstand zwischen den Luminophoren sicherstellen oder die thermischen Eigenschaften der Polymere verändern sollte, verwendet.

Die hergestellten Monomere wurden hinsichtlich ihrer chemischen und photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert und für die Weiterverarbeitung in AP4 und AP5 in ausreichender Menge bereitgestellt.

#### Methoden:

Zur Herstellung der mit Sensitizer, Emitter oder optisch indifferenten Gruppen funktionalisierten Monomere wurden eine Reihe verschiedener Synthese- und Arbeitsmethoden angewendet, mitunter Reaktionen unter Schutzgas in Schlenktechnik oder in der Glovebox, zur Aufreinigung etwa Säulenchromatographie oder Umkristallisation. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie und fallweise auch spektroskopischer Methoden.

Die Produkte wurden mit spektroskopischen Methoden (Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie, UV-VIS-Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie), Massenspektrometrie sowie mittels thermischer Analysemethoden charakterisiert, nicht zuletzt zur Verifikation der molekularen Struktur und der photophysikalischen Eigenschaften.

### 2.4.4 Arbeitspaket 4: Synthese definierter statistischer Copolymere

Nach der Gewinnung der funktionalisierten Monomere im Rahmen von AP3 wurden diese mittels ringöffnender Metathesepolymerisation („ROMP“) definiert zu Copolymeren umgesetzt, in welchen die Sensitizer- und Emittergruppen kovalent an der aus Matrixmonomeren bestehenden Hauptkette verankert und somit immobilisiert sind. Durch die hervorragende Kontrollierbarkeit der Polymerisationsmethode konnten dabei eine Reihe unterschiedlicher Architekturen an Copolymeren (statistische Verteilung, Anordnung in Blöcken und Variation ihrer Reihenfolge) realisiert sowie potentiell die TTA-UC beeinflussende Parameter (mittlerer Abstand zwischen den Luminophoren, Steifigkeit des Polymers, etc.) gezielt verändert und untersucht werden.

#### Methoden:

Die Polymerisation erfolgte unter Schutzgas mittels Schlenktechnik oder in der Glovebox, die Produktaufreinigung durch mehrmalige Umfällung, für die Reaktionskontrolle kamen wiederum Dünnschichtchromatographie und Kernresonanzspektroskopie zur Anwendung. Molmasse und -verteilung wurden mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt, Glasübergangspunkt, Schmelzbereiche und Zersetzungstemperaturen mittels Thermoanalyse (DSC-TGA). Reinheit und Struktur der Polymere wurden mittels Kernresonanzspektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie verifiziert. Der eingehenden Untersuchung der optischen/ photophysikalischen Eigenschaften war ein eigenständiges Arbeitspaket AP 6 gewidmet.

### 2.4.5 Arbeitspaket 5: Funktionalisierte Polyelektrolytkomplexe

Neben der *gemeinsamen* kovalenten Immobilisierung *beider* Luminophore eines TTA-UC-Farbstoffpaares in *einem* Copolymer (siehe AP4) sollte in einem alternativen Ansatz je ein Luminophor kovalent in einem kationischen bzw. anionischen Polyelektrolyten immobilisiert werden. Die Polyelektrolyte sollten dann mittels Layer-by-Layer-Abscheidung auf einem Substrat einen mehrschichtigen Film bilden, wodurch die Luminophore in einen definierten, für die TTA-UC geeigneten Abstand zueinander kommen sollten. Dazu sind im Zuge der Polymerisation/Polyelektrolytsynthese Monomere mit freien dissoziierbaren Gruppen (z.B. Carboxyl- bzw. quarternäre Ammoniumgruppen) in das Polymer mit einzubauen.

#### Methoden:

Polymerisation und Charakterisierung erfolgten analog zu AP4. Die abgeschiedenen Polyelektrolytschichten wurden mittels Kontaktprofilometrie (Schichtdicke) bzw. Kontaktwinkelmessungen (Oberflächenenergie) untersucht.

### 2.4.6 Arbeitspaket 6: Charakterisierung von TTA-Systemen in Polymeren

Die detaillierte Charakterisierung der in AP4 und AP5 hergestellten TTA-UC-Polymere, sowohl in Lösung als auch in Form von Beschichtungen, hinsichtlich ihrer optischen/ photophysikalischen Eigenschaften, vor allem auch der erzielbaren Up-Conversion-Effizienz, wurde in diesem Arbeitspaket zusammengefasst. Dabei gewonnene Erkenntnisse zu Mechanismus, Einflussgrößen und Steuerung der photophysikalischen Prozesse dienen wiederum der Weiterentwicklung der polymeren TTA-UC-Systeme in AP4 und AP5. Schlussendlich sollten auf diese Weise Farbstoffkombinationen und Polymersysteme entwickelt werden, die künftig eine effiziente Konversion von langwelliger, in der Photovoltaik nicht direkt nutzbarer Strahlung in sichtbares Licht erwirken können.

#### Methoden:

Die Charakterisierung der Polymere in Lösung und als Beschichtungen hinsichtlich Absorption und Fluoreszenz sowie der TTA-UC-Eigenschaften erfolgte mittels UV-VIS-IR-Spektroskopie bzw. Fluoreszenzspektroskopie. Zur Bestimmung der Quantenausbeute und zur intensitätsabhängigen Messung der TTA-Up-Conversion wurde ein mit optischen Komponenten (Laserquelle, Filter, Linsensystem, Photomultiplier) eigens aufgebauter Prüfstand verwendet. Die Filmabscheidung zur Herstellung der Polymerbeschichtungen erfolgte mit Verfahren wie Rotationsbeschichtung, Rakeln, oder Drop-Casting (Auftropfen).

### 3 Inhaltliche Darstellung

Das wissenschaftliche Motiv hinter dem Projekt PoTTA lag in der Erforschung von Materialien, die – als Beschichtung auf Solarzellen aufgebracht – jene Anteile des Sonnenlichts (nahes Infrarot und rote Anteile), die für die Photovoltaik aufgrund der zu geringen Quantenenergie nicht mehr direkt nutzbar sind, ebenfalls der Energiegewinnung zugänglich zu machen. Um langwellige in kurzwellige Strahlung umwandeln zu können, bedarf es eines Vorgangs, der als „Up-Conversion“ („UC“) bezeichnet wird und für den mittlerweile mehrere quanten- bzw. photophysikalische Mechanismen beschrieben wurden.

Eine Mehrzahl der UC-fähigen Materialien ist dem Gebiet der anorganischen Chemie zuzuordnen und ist damit meist nur als dispergiertes Pigment in Beschichtungen einbringbar. Im Bereich organischer Farbstoffe, die sich aufgrund ihrer Löslichkeit leicht zu Lacken oder ähnlichen Beschichtungsmitteln verarbeiten lassen, gibt es aber ebenfalls Systeme, mit denen eine Up-Conversion erzielt werden kann. Ein dabei wichtiger Up-Conversion-Mechanismus ist die sogenannte Triplett-Triplett-Annihilation („TTA“, siehe dazu Abbildung 1 und die Erläuterung des Mechanismus in der Einleitung).

Damit die löslichen Farbstoffe des TTA-UC-Systems später nicht durch Wetterexposition o.ä. aus der Beschichtung ausgewaschen werden oder durch Molekülmigration aggregieren und somit unwirksam werden können, ist die Immobilisierung in einem „Bindemittel“ nötig.

Das Projekt PoTTA hatte nun die Suche nach und Evaluierung von geeigneten Farbstoffpaaren, mit denen eine TTA-UC aus dem nahen Infrarot in den grünen oder blauen Spektralbereich erwirkt werden kann, die Immobilisierung durch kovalente Anbindung an ein Matrixpolymer, die Herstellung von Schichten daraus, die Erprobung der Materialien hinsichtlich der erzielbaren UC-Effizienz sowie die Optimierung aller relevanten Parameter für eine möglichst effiziente Up-Conversion zum Inhalt. Die Herstellung und Erforschung dieser neuartigen Materialien umspannte Disziplinen von der synthetischen organischen Chemie über die analytische Chemie bis hin zu Materialwissenschaften und Photophysik und wurde durch ein entsprechend multidisziplinäres Konsortium durchgeführt.

#### 3.1 Evaluierung geeigneter Emitter-Sensitizer-Paare

Der inhaltliche Ausgangspunkt von PoTTA lag in der Suche und Evaluierung geeigneter Farbstoffpaare, mit denen sich eine effiziente Up-Conversion mittels TTA verwirklichen lässt. Damit die Kaskade an photophysikalischen Prozessen wie Anregung, Triplett-Triplett-Transfer, Triplett-Triplett-Annihilation und Emission, die für eine TTA nötig sind, überhaupt ablaufen kann, sind innerhalb der Farbstoffpaare hinsichtlich der Energieniveaus mehrere Bedingungen zu erfüllen bzw. müssen mehrere Energieniveaus jedes Farbstoffs zum jeweiligen Partner passen. Abweichungen von der Idealkonstellation wirken sich rasch auf die Effizienz der TTA-UC aus bzw. verunmöglichen diese überhaupt. Daneben müssen Energieverluste durch strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände bei den jeweiligen Farbstoffen möglichst wenig ausgeprägt sein. Schlussendlich müssen die Absorptionsbanden des Sensitizers und die Emissionsbanden des Emitters spektral in die Bereiche fallen, aus denen bzw. in die

Licht mittels Up-Conversion umgewandelt werden soll. Für die Veranschaulichung der im Folgenden erklärten Rahmenbedingungen sei auf Abbildung 1 verwiesen.

Ein „guter“ Sensitizerfarbstoff beispielsweise transferiert die Energie des ersten bei der Anregung eingenommenen Zustandes, dem Singulett, durch „Intersystem Crossing“ (ISC) praktisch vollständig in den Triplettzustand. Dieser wiederum besitzt eine möglichst lange Lebensdauer, typischerweise in der Größenordnung mehrerer Mikrosekunden, um überhaupt eine effiziente weitere Energieübertragung im Zuge des Triplett-Triplett-Energietransfers („TTET“) zu ermöglichen.

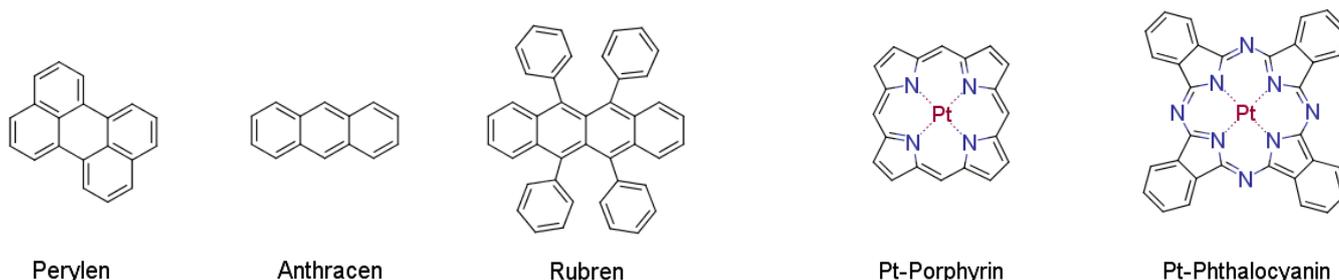
Für den zuletzt genannten Prozess müssen diffusionsgetrieben ein angeregtes Sensitizer-Triplett sowie ein Emitter im Grundzustand aufeinandertreffen. Der angeregte Triplettzustand des Emitters muss dabei energetisch niedriger liegen als der Triplettzustand des Sensitive. Je größer der Energieunterschied der beiden Niveaus ausfällt, desto größer ist die Triebkraft für diesen Energietransfer.

Ein idealer Emitterfarbstoff wiederum besitzt eine Lumineszenzquantenausbeute nahe 100%, seine Neigung zu strahlungsloser Deaktivierung des angeregten Zustandes ist somit gering. Dies ist mitunter Voraussetzung für eine ausreichende Population an angeregten Emittertripletts, die wiederum eine Bedingung für ein ausreichend häufiges Aufeinandertreffen zweier solcher Moleküle im Zuge der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) darstellt. Die bimolekulare Natur dieses Prozesses ist übrigens verantwortlich für die quadratische Abhängigkeit der TTA-UC-Effizienz von der Intensität des Anregungslichts.

Bei der TTA wird nun die Energie eines der beiden Emittermoleküle im Triplettzustand auf das zweite Triplett übertragen, welches nun die doppelte Energie besitzt, während das erste Emittermolekül in den Grundzustand zurückkehrt. Dieser verdoppelte Energiebetrag muss seinerseits nun größer oder zumindest gleich groß sein wie das Energieniveau des angeregten Singulettzustands des Emitters, von dem aus schlussendlich die Emission am Ende des gesamten Up-Conversion-Prozesses erfolgt. Das Spektrum der emittierten Strahlung entspricht dabei dem einer auf „herkömmliche Weise“ angeregten Fluoreszenz des Emitters. Damit man nun überhaupt von „Up-Conversion“ sprechen kann, muss der angeregte Singulettzustand des Emitters (Ausgangspunkt der Emission) aber auch höher liegen als der angeregte Singulettzustand des Sensitive (Erster Zustand im Zuge der Absorption zu Beginn des Prozesses).

Zusammengefasst muss der Emitter also ein Triplett-Niveau unter dem Triplett des Sensitive aufweisen, während sein Singulettzustand energetisch höher liegen muss als beim Sensitizer, aber nicht höher als es dem doppelten Energiebetrag des Emittertripletts entspricht.<sup>4</sup>

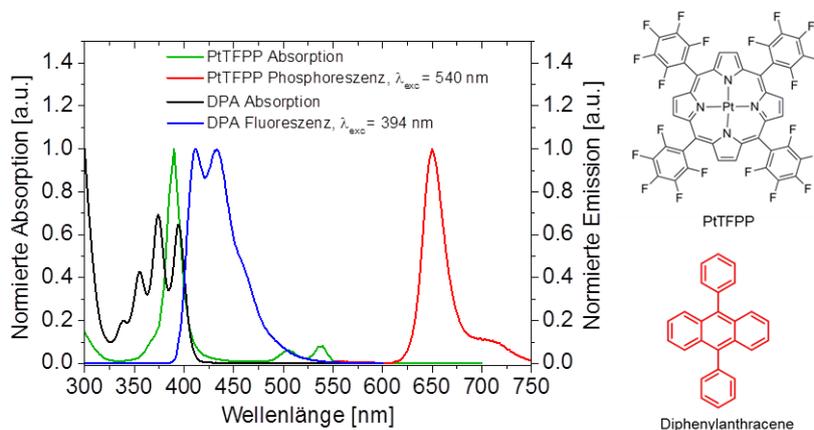
Alle Voraussetzungen betrachtend liegt es nahe, dass die Auswahl an geeigneten Kandidaten für TTA-Farbstoffe bzw. -paare nicht beliebig groß ausfallen kann. Dennoch wurden in der Literatur bereits zahlreiche TTA-taugliche Luminophorsysteme beschrieben.<sup>5,6</sup> Zu den gängigsten, in TTA-Materialkombinationen eingesetzten Farbstoffen gehören – um nur einige zu nennen - Derivate von Perylen, Anthracen, oder Rubren als Emitter sowie Porphyrine, Phthalocyanine, supramolekulare Chromophore oder cyclometallierte Pt(II)-Komplexe als Sensitizer (siehe Abbildung 2).<sup>7,12</sup>



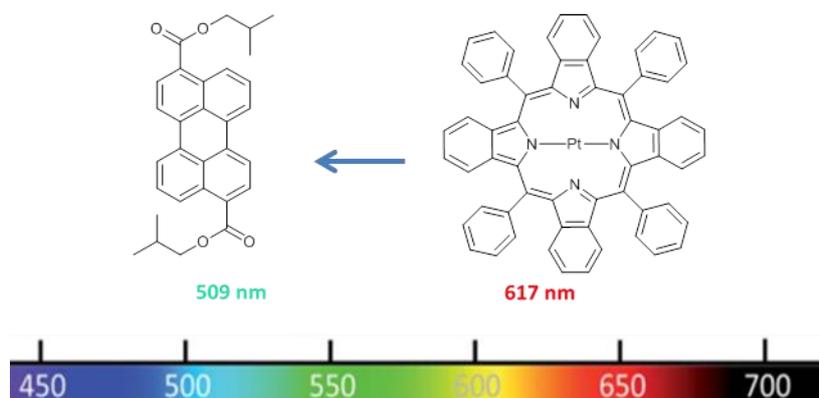
**Abbildung 2:** Gängige Grundstrukturen für Emittter (links) und Sensitizer (rechts) in TTA-UC-Farbstoffsystemen

Für die Anwendung der TTA-UC-Systeme als Konversionsmaterial auf Photovoltaikzellen, auf die in PoTTA abgezielt wurde, sind idealerweise Sensitizerfarbstoffe mit einer Absorption im roten oder NIR-Spektralbereich sowie Emittter mit Emissionsbanden im grünen oder blauen Bereich erforderlich. Weiteres Augenmerk war auf synthetische Möglichkeiten zur kovalenten Anbindung der Farbstoffe an polymerisierbare Monomereinheiten zu legen.

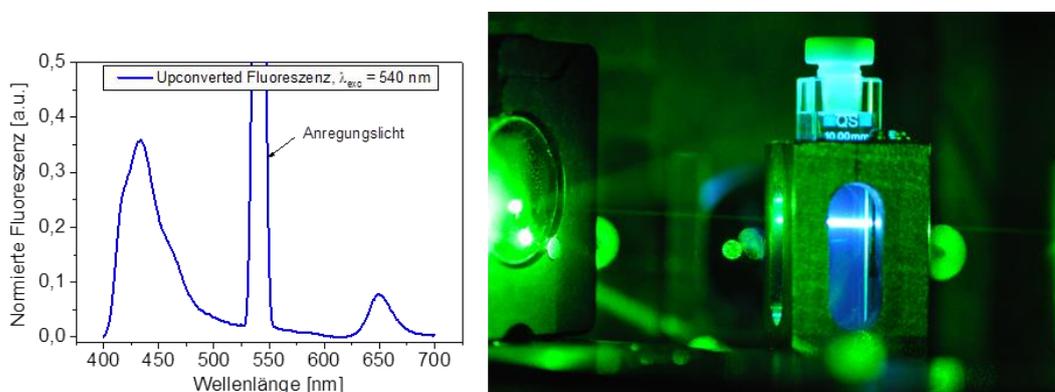
Im Zuge des Screenings vieler möglicher Luminophorkombinationen erwiesen sich zwei Farbstoffpaare als besonders vielversprechend, wobei ein Farbstoffpaar auch das Erfordernis nach einer Absorption im roten Spektralbereich erfüllt. Die zweite Kombination wurde vorwiegend aufgrund der in Lösung sehr effizient ablaufenden TTA-UC für Demonstration der Up-Conversion in Polymeren ausgewählt (siehe dazu auch Abbildung 5). Die Kombinationen bestanden aus (Abbildung 3) einem Platinporphyrin (Sensitizer, Absorption im grünen Bereich) und Diphenylanthracen (Emittter) bzw. aus (Abbildung 4) einem Platinbenzoporphyrin (Sensitizer, Absorption im roten Bereich) und einem Perylenderivat (Emittter). Daneben wurden Naphthalimid-Derivate intensiv auf ihre Eignung als Emittter in Polyelektrolytkomplexen hin untersucht. Die Farbstoffklasse erwies sich schlussendlich aber als für ein TTA-System wenig geeignet und wurde in der Folge nicht weiter berücksichtigt. Allerdings zeigte die Fluoreszenz der untersuchten Naphthalimide eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit, was Möglichkeiten für die Nutzung als pH-Sensoren eröffnet.



**Abbildung 3:** Absorptions- bzw. Emissionsspektren von Diphenylanthracen und PtTFPP in DMF.



**Abbildung 4:** Absorptions- und Emissionswellenlänge des TTA-UC-Farbstoffsystems bestehend aus Pt(II)meso-tetraphenyltetra-(*tert*-butyl)benzoporphyrin (Sensitizer) und Diisobutyl-3,9-perylenedicarboxylat (Emitter).



**Abbildung 5:** Up-Converted“ Fluoreszenz von PtTFPP (3.5  $\mu$ M) und DPA (30 mM) in DMF bei Anregung mit 540 nm. Die Fotografie zeigt die blaue Emission bei Anregung mit einer grünen Laserquelle (530 nm).

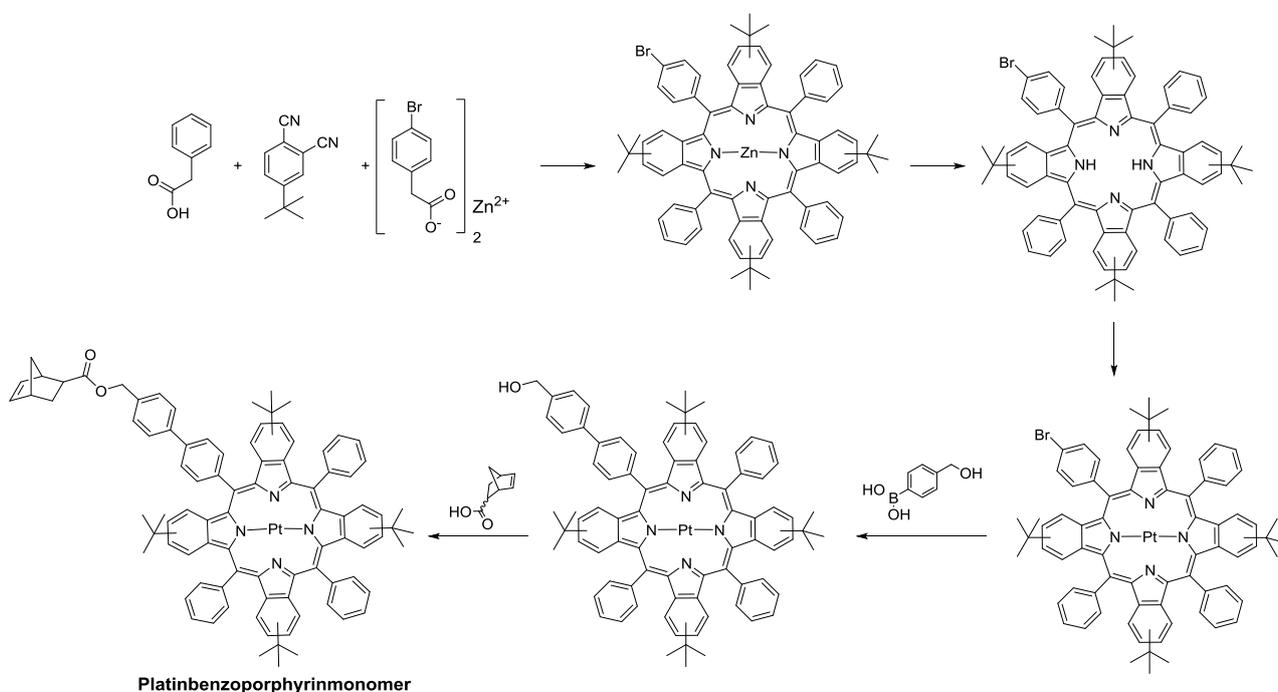
### 3.2 Farbstoff-funktionalisierte Monomere

Ein wesentlicher Anteil der Projektarbeit betraf die Herstellung von Monomeren, die mit den für die TTA-UC-Systeme ausgewählten Farbstoffen zu funktionalisieren waren. Hinsichtlich der polymerisierbaren Gruppe der Monomerbausteine fiel die Wahl auf Norbornen, welches sich hervorragend für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) eignet; diese stellt ihrerseits eine ausgezeichnet kontrollierbare Polymerisationsmethode dar. Im Zuge Monomersynthese wurde jeweils ein Luminophor kovalent an die Norborneneinheit angebunden, somit musste für jeden zu verwendenden Farbstoff ein eigenes Monomer synthetisiert werden.

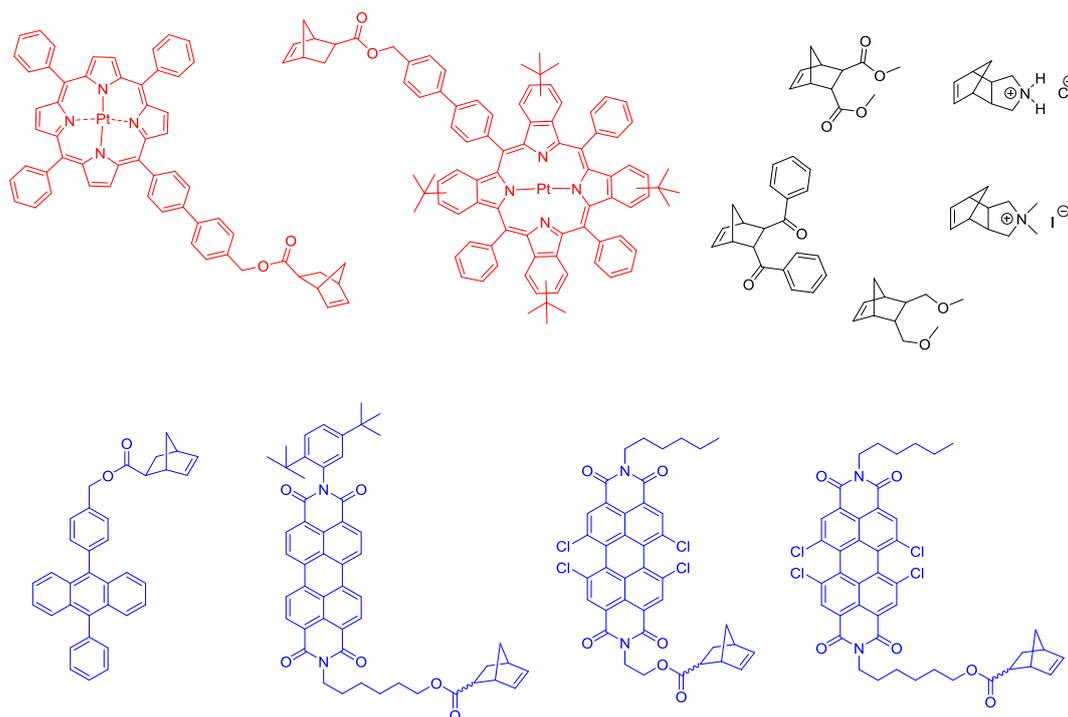
Zur Steuerung der „Konzentration“ der Luminophore in den später herzustellenden Polymeren waren darüber hinaus Monomere ohne luminophore Strukturen, allenfalls aber mit anderen Substituenten herzustellen. Durch Einführung unterschiedlicher Gruppen in der Position 2 und 3 des Norbornen-Ringes ist eine relativ einfache Möglichkeit gegeben, die physikalischen Eigenschaften der aus den solcherart derivatisierten Monomeren hergestellten Polymere zu beeinflussen bzw. zu regulieren. Über die genaue

Natur dieser „inerten Matrix“ können die thermischen und mechanischen Eigenschaften des polymeren Materials und somit auch die Beweglichkeit der Farbstoffgruppen darin verändert werden.

In den meisten Fällen gestaltete sich die Gewinnung der Monomere vergleichsweise aufwendig und umfasste mehrere Synthesestufen und Aufarbeitungsschritte, oft war die Syntheseroute auch erst auszuarbeiten. Beispielhaft sei auf die Herstellung des mit Platinbenzoporphyrin funktionalisierten Monomers verwiesen (Abbildung 6), welche analog einer Methode von Hutter et al<sup>13</sup> durchgeführt wurde. In diesem Fall wurden sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppen am Kern der Benzogruppen eingeführt, die nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Makrozyklen (auch bekannt als  $\pi$ - $\pi$  stacking) hintanhaltend und so nicht zuletzt zur verbesserten Löslichkeit des Farbstoffs beitragen sollten. Eine Übersicht über die wesentlichen im Projekt synthetisierten Monomere ist in Abbildung 7 gegeben.



**Abbildung 6:** Syntheseroute zum Platinbenzoporphyrinmonomer mit einer Norbornengruppe als polymerisierbarer Einheit.



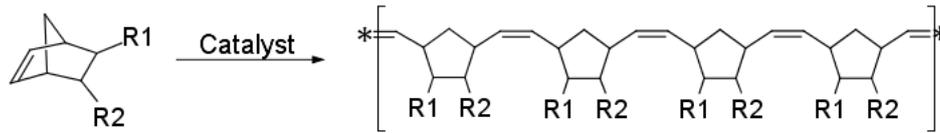
**Abbildung 7.** Übersicht über die synthetisierten Monomerbausteine für die Herstellung der TTA-UC-Polymere. Die Monomere waren mit Sensitizer-Luminophoren (rot), Emitter-Luminophoren (blau) oder photophysikalisch nicht aktiven Gruppen („inerte Matrix“, schwarz) funktionalisiert.

## 3.3 Synthese Farbstoff-funktionalisierter Polymere

### 3.3.1 Copolymere und Blockcopolymere

Die zuvor gewonnenen Monomere (siehe Abschnitt 3.2) sollten in weiterer Folge mittels ringöffnender Metathesepolymerisation („ROMP“, siehe Abbildung 8) zu Copolymeren definierter Zusammensetzung umgesetzt werden, mit dem Ziel einer kovalenten Verankerung von Emitter und Sensitizer in den Polymerprodukten. Mit der gemeinsamen Immobilisierung beider an der TTA-UC beteiligten Farbstoffe in einem Makromolekül soll sichergestellt werden, dass einerseits die Chromophore nicht durch Migration aggregieren und sich durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking gleichsam selbst „deaktivieren“ können. Auch ein „Auswaschen“ aus einer Beschichtung durch Wittereinflüsse wird wirksam unterbunden. Am bedeutsamsten scheint allerdings, dass Sensitizer und Emitter damit in einen festgelegten, durch die Ausgestaltung des Polymers gut definierbaren Abstand zueinander gebracht werden können.

Durch die Wahl der sehr gut kontrollierbaren Polymerisationsmethode ROMP sind die grundlegenden Parameter, die möglicherweise Einfluss auf die Quantenausbeute der TTA in Polymermatrizen haben könnten, gut steuerbar. Über die Variation der einzelnen Monomerkonzentrationen zueinander sind beispielsweise ein optimaler Abstand zwischen Sensitizer und Emitter, über die Substituenten an den Matrixmonomeren die Steifheit bzw. Flexibilität der Matrix einstellbar. Über verschieden lange „Spacer“ könnte beispielsweise auch die Beweglichkeit der Chromophore relativ zur Hauptkette des Polymers verändert werden.



**Abbildung 8.** Ringöffnende Metathesepolymerisation („ROMP“) mit Norbornen als polymerisierbarer Monomereinheit.

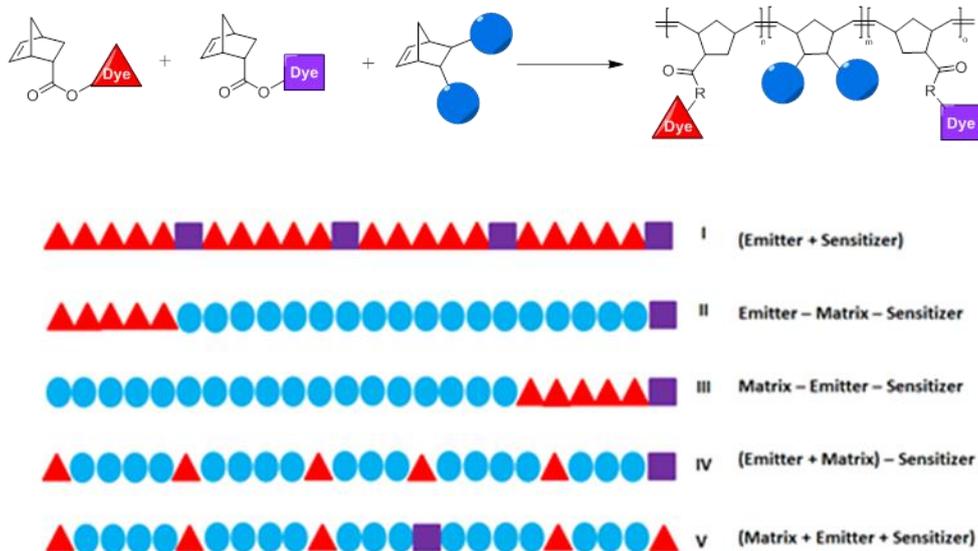
Nicht zuletzt ist mit ROMP als „lebender“ Polymerisationsmethode aber eine exakt definierte Abfolge der einzelnen Monomerspezies im fertigen Polymer realisierbar. Damit konnte in PoTTA auf mehrere, grundlegend verschiedene Polymerarchitekturen abgezielt werden. Einerseits sollten Copolymere hergestellt werden, in denen die beiden Chromophore statistisch in einer aus nicht mit Farbstoff funktionalisierten Monomereinheiten aufgebauten, „inerten“ Matrix verteilt sind. Zum anderen sollten die Chromophore auch in hoch geordneten Blockcopolymeren gebunden werden, wofür wiederum mehrere Möglichkeiten zur Anordnung der einzelnen Blöcke relativ zueinander in Frage kommen. Im Gesamten wurden in PoTTA für jedes Farbstoffsystem 5 der möglichen Varianten realisiert (siehe auch Abbildung 9):

- Variante 1 besteht aus polymerisierten Emittermonomeren, wobei vereinzelt und statistisch verteilt Sensitizermonomere in die Hauptkette eingebaut sind.
- Variante 2 und Variante 3 sind als Blockcopolymere aufgebaut. In Variante 2 ist ein Block aus optisch inaktiven Matrixmonomeren zwischen dem Sensitizer und dem Block aus Emittlern eingeschoben. In Variante 3 ist an den Matrixblock ein Block aus Emittlern und direkt daran der Sensitizer(-block) angefügt.
- Bei Variante 4 ist der Emitter statistisch im Block aus Matrixmonomeren verteilt, während der Sensitizer als „Endblock“ angefügt ist.
- Bei Variante 5 sind sowohl Emitter als auch Sensitizer statistisch zwischen den Matrixmonomeren verteilt.

Für die Variation möglicher Einflussgrößen (Konzentrationsverhältnisse, Substituenten, Polymerarchitektur, etc.), Untersuchung ihres Einflusses auf die TTA-UC und die iterative Annäherung an ein Optimum musste insgesamt eine sehr erhebliche Zahl unterschiedlicher Polymerprodukte synthetisiert und eingehend charakterisiert werden, wenngleich dabei großes Augenmerk auf eine effiziente Projektdurchführung gelegt wurde:

- Anfangs wurde nur der Emitter kovalent im Polymer verankert, während der Sensitizer später als freies Molekül zu einer Lösung des Polymers hinzugegeben wurde. Damit sollte einerseits die Polymerisierbarkeit der neuen Monomere im Grundsatz untersucht werden, andererseits war so die Veränderung der Konzentrationsverhältnisse zwischen Emitter und Sensitizer zur Ermittlung eines Optimums sehr einfach möglich. Dabei wurden weite Konzentrationsbereiche abgedeckt.
- Die aufwändigere Synthese von mit Emitter *und* Sensitizer doppelt funktionalisierten Polymersystemen wurde aufbauend auf den Erkenntnissen mit im Bereich optimierter Konzentrationsverhältnisse nur mehr vergleichsweise leicht variierenden Einsatzmengen für die einzelnen Monomerspezies durchgeführt.
- Die Variation der Anordnung der Monomere innerhalb des Copolymers erfolgte mit festgelegten, zuvor bereits optimierten Einsatzmengen für Sensitizer, Emitter und Matrix.
- Als „inertes“ Matrixmonomer wurde überwiegend Norbornen-2,3-Dicarbonsäuredimethylester verwendet.
- Zur Untersuchung des Einflusses thermischer Eigenschaften (Glasübergangstemperatur und somit Kettenbeweglichkeit) auf die Effizienz der TTA-UC kamen zwei weitere Monomervarianten mit veränderten Substituenten zum Einsatz.
- Der Einfluss des Verhältnisses zwischen Matrix und Chromophor-funktionalisiertem Monomer auf thermische Eigenschaften und Molmassenverteilung wurde ebenfalls untersucht.

In allen Fällen erfolgte die Umsetzung zu Ketten bestehend aus etwa 1000 Monomereinheiten unter Inertgasbedingungen und nach Initiation durch einen Rutheniumkomplex.



**Abbildung 9:** Übersicht über die realisierten Polymerarchitekturen (Rote Dreiecke: Emitter; Violette Quadrate: Sensitizer; Blaue Kreise: „inerte“ Matrix).

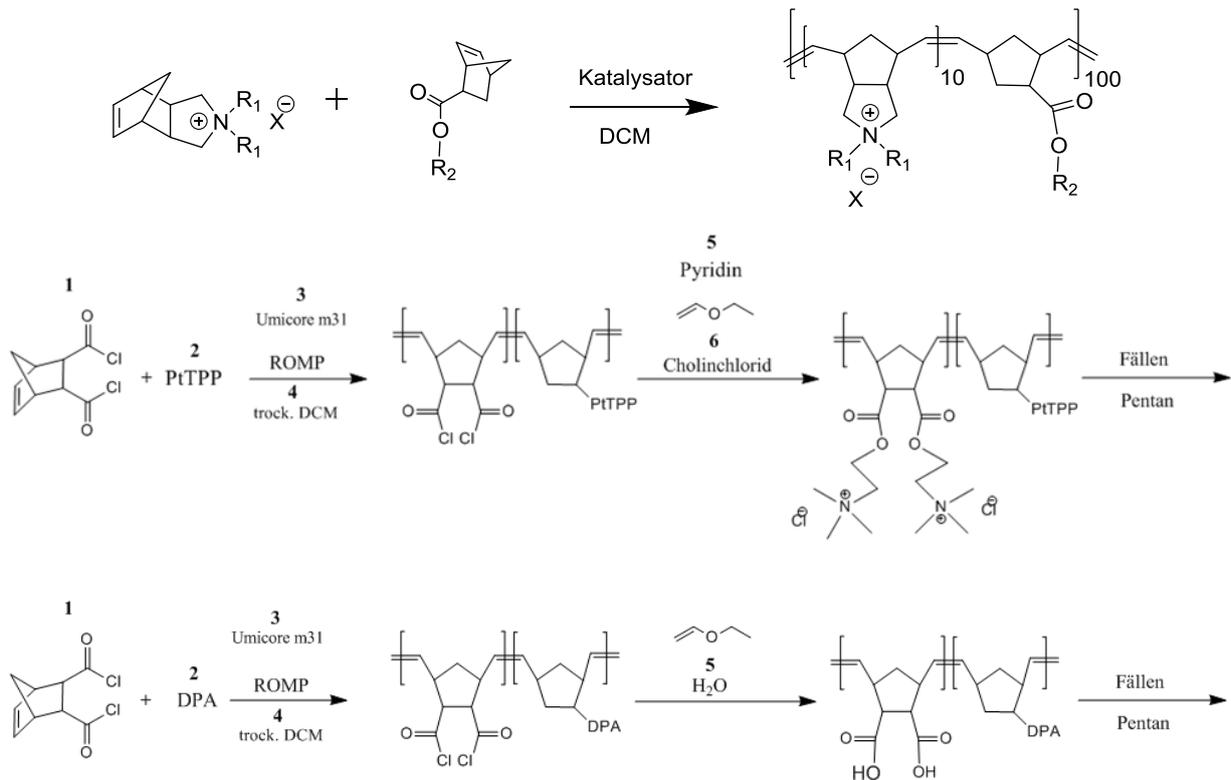
### 3.3.2 Layer-by-Layer-Abscheidung von Polyelektrolyten

Sensitizer und Emitter sollten – neben der *gemeinsamen* Immobilisierung in *einem* Makromolekül – auch durch die abwechselnde Abscheidung in Form dünner, übereinander liegender Schichten in einen definierten Abstand zueinander gebracht werden können. Ein bestechend einfacher und innovativer Ansatz, um gezielt und gesteuert viele solcher dünnen Schichten übereinander aufzubauen ist die Layer-by-Layer-Abscheidung von Polyelektrolytkomplexen. Durch Zumischung von nicht-funktionalisierten Polyelektrolytpolymeren und Variation der eingesetzten Mengen sollten darüber hinaus rascher unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse erzielt werden können, als dies durch die Synthese von Blockcopolymeren (entsprechend dem vorhin erläuterten Ansatz) der Fall wäre. Im letztgenannten Fall ist im Gegensatz dazu für jedes gewünschte Konzentrationsverhältnis erneut die Herstellung und Aufreinigung eines Blockcopolymeren erforderlich.

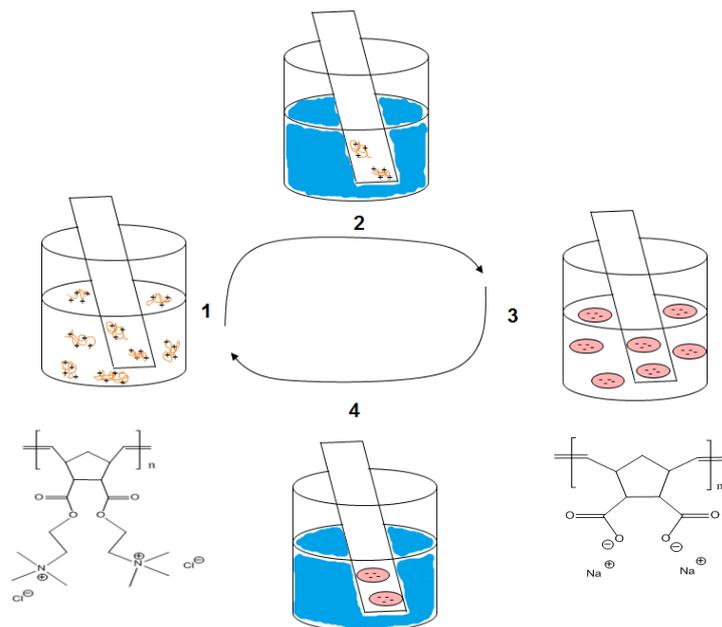
In PoTTA wurden Polyelektrolyte bestehend aus etwa 1000 Monomereinheiten durch Copolymerisation von Chromophor-funktionalisierten Monomeren und Monomeren mit kationischen oder anionischen Gruppen hergestellt, wobei mehrere Synthesestrategien erprobt wurden. Als kationische Funktionalitäten fungierten beispielsweise Maleimid-Hydrochloride oder Cholinchlorid-Reste, während Carboxygruppen den anionischen Charakter des entsprechenden Polyelektrolyten bewirkten (siehe Abbildung 10). Dabei wurde der Sensitizer kovalent im Polykation, der Emitter im Polyanion immobilisiert.

Für die Layer-by-Layer-Abscheidung werden die Polyelektrolyte in Wasser durch Einstellen des pH-Wertes in Lösung gebracht. Auf einem zuvor im Plasma aktivierten Substrat wird mittels Eintauchen in die Lösung eine monomolekulare Schicht des Polykations abgeschieden; überschüssiger, nicht gebundener Polyelektrolyt wird mit Wasser abgewaschen. Eintauchen in die Lösung mit dem Polyanion erzeugte eine weitere monomolekulare Schicht. Darauf wird wiederum das Polykation in einer Monolage abgeschieden usw. Der Vorgang ist im Prinzip beliebig wiederholbar (siehe Abbildung 11), bis ein Aufbau aus einer Vielzahl alternierender Schichten erzeugt ist. Die korrekte Abscheidung der Schichten ist über die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung bestens verifizierbar.

Wenngleich die Layer-by-Layer-Abscheidung der hergestellten Polyelektrolyte erwiesenermaßen erfolgreich verlief, war mit den Systemen bisher keine TTA-Up-Conversion feststellbar. Die Ursachen hierzu konnten in PoTTA nicht geklärt werden.



**Abbildung 10:** Herstellung von Varianten kationischer (oben und Mitte) sowie anionischer (unten) Polyelektrolyte. Der Sensitizer wurde im Polykation, der Emitter im Polyanion immobilisiert. ( $R_1 = -CH_3, -H$ ;  $R_2 = -\text{Farbstoff}$ ;  $X = Cl^-, I^-$ ).



**Abbildung 11:** Die Herstellung der Multilayer-Beschichtungen durch Layer-by-Layer-Abscheidung.

### 3.4 Charakterisierung der TTA-UC-Eigenschaften

Die Herstellung der Polymere war in allen Fällen gefolgt von der eingehenden Charakterisierung relevanter Eigenschaften. Die Produkte wurden hinsichtlich Glasübergangspunkt (DSC), optischer Eigenschaften (UV-VIS Spektroskopie), Molmassenverteilung (GPC) und Reinheit (NMR) untersucht, fallweise kamen weitere Verfahren zur Anwendung.

Von allerdings übergeordnetem Interesse war selbstredend das Vorliegen einer TTA-Up-Conversion bzw. die Effizienz, die mit dem jeweiligen System zu erzielen war. Entsprechende Untersuchungen fanden zu allen Entwicklungsstufen der Materialien statt. So wurden die interessant erscheinenden Chromophorpaare im Zuge des Screenings als freie Farbstoffe in Lösung vermessen, ebenso die hergestellten Copolymere sowohl in Lösung als auch als dünner, fester Film auf einem geeigneten Substrat. Polyelektrolytkomplexe wurden in Form von Multilayer-Beschichtungen charakterisiert, eine Untersuchung dieser Materialien in Lösung ist prinzipbedingt nicht möglich.

Anhand der Ergebnisse wurden Polymerisationsparameter wie etwa Einsatzmengenverhältnisse der einzelnen Monomere für die Polymerisation immer weiter optimiert. Mit steigender Erfahrung in der Charakterisierung wurden daneben auch die Prüfaufbauten sukzessive verbessert. Verwendete Methoden sowie ihre Vor- und Nachteile sollen im Folgenden kurz umrissen werden:

- Das grundsätzliche Vorliegen einer TTA-UC war mithilfe eines Fluoreszenzspektrometers (Shimadzu RF-5301PC) gut zu beobachten, auch die Effizienz der Up-Conversion war damit halb-quantitativ abschätzbar.
  - Der Vorteil eines Fluoreszenzspektrometers besteht mitunter darin, dass damit komplette Anregungs- und Emissionsspektren der Farbstoffsysteme aufgezeichnet werden können, aus denen wertvolle Hinweise über die Gründe eines evtl. Versagens einer bestimmten Farbstoffkombination abgeleitet werden können.
  - Nachteilig ist die begrenzte Intensität der Kombination aus Anregungslichtquelle und Gittermonochromator. Intensitätsabhängige Messungen (die Intensität einer TTA-UC-Emission hängt bis zu einem Sättigungszustand quadratisch von der Intensität der Anregung ab) sind damit nur schwer oder gar nicht möglich.
  - Wesentlich bei der Verwendung des Fluoreszenzspektrometers war der Einsatz eines Longpass-Filters im Strahlengang der Anregung, der zwar die gewünschte Anregungswellenlänge passieren lässt, aber kurzwellige Nebenmaxima des Beugungsgitters wirksam unterdrückt. Andernfalls war wiederholt zu beobachten, dass der Emitterfarbstoff durch ein kurzwelliges Nebenmaximum zu „echter“, mitunter auch intensiver Fluoreszenz angeregt wurde, ohne dass überhaupt die Voraussetzungen für eine TTA-UC (z.B. Abwesenheit von Sauerstoff) vorlagen. Die Emission einer „echten“ Up-Conversion würde von der intensiven Fluoreszenzemission vollständig maskiert werden und wäre folglich kaum erkennbar.

- Für TTA-UC-Messungen bei hoher Lichtintensität musste aufgrund der begrenzten Leistung der Anregungslichtquelle des Fluoreszenzspektrometers auf Laserquellen zurückgegriffen werden, als Detektionssystem wurde das Fluoreszenzspektrometer mit stillgelegter Lichtquelle verwendet.
  - Für die Anregung des Sensitizers Platinporphyrin (max. Absorption bei 530 nm) wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Bei den Experimenten war mit dem Chromophorpaar Platinporphyrin / Diphenylanthracen in den meisten Fällen eine beeindruckend intensive Up-Conversion ohne weiteres mit freiem Auge erkennbar (siehe dazu die Abbildung 5).
  - Für die Anregung des Platinbenzoporphyrins (Absorptionsmaximum bei 617 nm) sind exakt passende Laserquellen sehr schwer verfügbar. Im Gegensatz dazu weit verbreitete rote Laser emittieren bei 630 nm und damit bei einer Wellenlänge, bei der die Absorptionsbande des Sensitizers nur mehr schwach ausgeprägt ist. Entsprechend schwieriger gestalteten sich die Messungen mit dem Chromophorpaar Platinbenzoporphyrin / Perylen.
- Apparativ erfolgte die Bestimmung der Quantenausbeute durch Anregung sowohl mittels einer 450-Watt-Xenon-Lichtquelle als auch mit einer Laserdiode und Aufzeichnung der Emissionsspektren mit einem Photomultiplier. Im Fall des Systems Pt-Benzoporphyrin/Perylen wurde speziell für diese Messungen eine kommerziell schwer erhältliche 617nm-Laserdiode ausgeborgt.
  - Die Kennlinien bzw. die Intensität oder Empfindlichkeit der Anregungslichtquellen und des Photomultipliers wurden durch mathematische Korrektur in den Spektren berücksichtigt.
  - Es wurde ein Referenzpolymer aus 590 Molanteilen Matrixmonomer und einem Anteil Sensitizermonomer hergestellt, in 1,4-Dioxan gelöst ( $c = 10,5 \text{ g/L}$ ) und die Lösung für 10 Minuten durch Einblasen von Argon desoxygeniert. Das Emissionsspektrum der nunmehr sauerstofffreien Referenzlösung wurde aufgezeichnet und die Fläche der Phosphoreszenzbande des Sensitizerfarbstoffs integriert.
  - Die auf die Quantenausbeute hin zu charakterisierenden TTA-UC-Polymere wurden analog vorbereitet, entgast und vermessen.
  - Die Fläche der Phosphoreszenzbande des Sensitizerchromophors wurde wiederum integriert und das Ergebnis auf den mit dem Referenzpolymer ermittelten Wert bezogen. Aus der Abnahme der Phosphoreszenz des Sensitizers konnte auf die Effizienz des Triplett-Triplett-Energietransfers und in weiterer Folge auf die Quantenausbeute des TTA-Up-Conversion-Prozesses geschlossen werden.
  - Wenngleich dabei allfällige Energieverluste, die erst nach dem Triplett-Triplett-Transfer auftreten können, dabei unberücksichtigt bleiben, stellt das Verfahren eine in der Literatur zwar immer wieder kontrovers diskutierte, aber dennoch akzeptierte Methode dar.<sup>14</sup>

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Der Verlauf des Projektes PoTTA ist als durchaus erfolgreich anzusehen, wenngleich nicht alle Projektziele vollinhaltlich erfüllt werden konnten. Wichtige Erkenntnisse und Erfahrungen zum Verhalten von TTA-Up-Conversion-Systemen in festen Polymeren wurden erworben und warfen neue Fragen auf, die den Anstoß zu Folgeprojekten geben werden. Im Folgenden sei auf die wesentlichen, schrittweise erzielten Ergebnisse der Entwicklung näher eingegangen.

### 4.1 Evaluierung geeigneter Emitter-Sensitizer-Paare

Im Zuge des Screening möglicher Chromophorpaare sollten mindestens zwei tauglich erscheinende Farbstoffsysteme für die weitere Entwicklungsarbeit identifiziert werden. Die Kriterien dafür beinhalteten nicht zuletzt eine möglichst effiziente TTA-Up-Conversion der freien Farbstoffe in Lösung sowie realistische Synthesestrategien für die kovalente Anbindung der Chromophore an polymerisierbare Gruppen. Daneben sollte mindestens eines der Systeme im roten oder NIR-Spektralbereich anzuregen sein. Als Vorteil wurde weiterhin die kommerzielle Erhältlichkeit der Farbstoffe oder zumindest unmittelbarer Precursormaterialien gewertet.

Den Kriterien am besten entsprachen schlussendlich:

- System „Platinporphyrin / DPA“ (siehe dazu auch Abbildung 3)
  - Sensitizer: Platin(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin  
„PtTFPP“  
Absorptionsmaxia: ~540 nm, 505 nm, 395 nm
  - Emitter: Diphenylantracen  
„DPA“  
Emissionsmaxima: ~410 nm und 445 nm
- Für die kovalente Immobilisierung des Sensitizers musste die nicht fluorierte Variante „PtTPP“ des Farbstoffes verwendet werden. Die Absorptionsbanden sind wegen der nun fehlenden elektronegativen Fluoratome im Vergleich leicht blauverschoben.
- System „Platinbenzoporphyrin / Perylen“(siehe dazu auch Abbildung 4)
  - Sensitizer: Platin(II)-meso-tetraphenyltetra(tert-butyl)benzoporphyrin  
Absorptionsmaximum: 617 nm
  - Emitter: Diisobutyl-3,9-perylendicarboxylat („Solvent Green 5“)  
Emissionsmaximum: 509 nm

Mit beiden Farbstoffsystemen wurden Konzentrationsreihen hinsichtlich der TTA-Effizienz vermessen und die Ergebnisse verglichen, um eine erste Annäherung das optimale Konzentrationsverhältnis zu ermitteln, vorerst für eine Lösung der freien Farbstoffe. Die Erkenntnisse sollten in der Folge als Ausgangspunkt für ähnliche Untersuchungen in Polymeren dienen.

Besonderes Augenmerk wurde auf Naphthalimid-Strukturen hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit als Emitter gelegt, da diese Stoffklasse aus synthesechemischer Sicht besonders interessant und vielversprechend erschien. Insgesamt wurden 5 verschieden derivatisierte Strukturen synthetisiert. Wenngleich sich damit schlussendlich kein TTA-UC-System realisieren ließ, so offenbarte sich mit der ausgeprägten pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz dieser Farbstoffe doch ein sehr interessantes und potentiell gut verwertbares Resultat: weiterführende Arbeiten vorausgesetzt ist der Einsatz von Naphthalimiden in künftigen optochemischen Sensorsystemen durchaus denkbar.

### 4.2 Farbstoff-funktionalisierte Monomere

Für alle der in Abschnitt 4.2 aufgezählten Chromophore konnte eine gut realisierbare Syntheseroute zu polymerisierbaren Norbornen-Strukturen, die mit dem jeweiligen Farbstoff funktionalisiert waren, erarbeitet werden, teils in mehreren Varianten. Daneben wurden verschieden derivatisierte Norbornenstrukturen synthetisiert, die als optisch nicht aktive Matrix in Copolymeren eingebaut werden sollten. Alle Monomere wurden in ausreichender Menge für die nachfolgenden Polymerisationsversuche hergestellt, aufgereinigt und die Struktur und Reinheit analytisch verifiziert.

### 4.3 Farbstoff-funktionalisierte Polymere als TTA-UC-Systeme

Die Chromophor-funktionalisierten Norbornen-Monomere wurden mittels ringöffnender Metathesepolymerisation zu Polymeren verarbeitet, in denen die Chromophore durch kovalente Anbindung fest verankert waren.

#### 4.3.1 Ermittlung optimaler Konzentrationsverhältnisse in Polymerlösung bei freiem Sensitizer-Farbstoff und immobilisiertem Emitter

Erste Untersuchungen der TTA-UC-Eigenschaften von in Polymeren *immobilisierten* TTA-Farbstoffen erfolgten anhand des Systems Platinporphyrin / DPA in Lösung, wobei zur einfacheren Ermittlung optimaler Konzentrationsverhältnisse vorerst nur der Emitterfarbstoff DPA in statistischer Verteilung zwischen optisch nicht aktiven, „inerten“ Matrixmonomeren kovalent im Polymer verankert wurde. Es wurden 7 solcher statistisch verteilter DPA / Matrix-Copolymeren mit einem DPA-Monomeranteil von 1%, 2%, 4%, 10%, 20%, 30% und 40% hergestellt. Zu Lösungen dieser Polymere wurden nun verschieden große Mengen des Sensitive (0,005%, 0,05%, 0,5%, 5% bezogen auf die Polymermasse) als *freier* Farbstoff zugegeben und die Effizienz der TTA-UC der Lösungen evaluiert.

Innerhalb der 28 vermessenen Kombinationen ergaben jene mit einem Sensitizeranteil von 0,5% und einer relativ hohen Emitterkonzentration (30% bzw. 40%) die effizienteste Up-Conversion. Aus den Molekülmassen der Monomere bzw. des freien Sensitizerfarbstoffs ergibt sich für einen Emitteranteil von 40% bei Umrechnung ein molares Verhältnis von Matrix:Emitter:Sensitizer von etwa 460:130:1.

### 4.3.2 Ermittlung des optimalen Anteils an Emitterfarbstoff bei immobilisiertem Emitter und immobilisiertem Sensitizer in Polymerlösung

Wiederum für das System Platinporphyrin / DPA wurden Copolymere hergestellt, in denen sowohl Sensitizer als auch Emitter in statistischer Verteilung zwischen den optisch nicht aktiven Matrixmonomeren kovalent im Polymer verankert waren (Abbildung 12). Dabei wurde der Anteil an eingesetztem Sensitizer mit 0,5 Gewichtsprozent festgelegt, während der Anteil an Emitterfarbstoff in Abstufungen (30, 35, 40, 45 und 50 Gewichts-%) variiert wurde. Die Effizienz der TTA-Up-Conversion der 5 Copolymere wurde wiederum in Lösung gemessen.

Die höchste Effizienz der Up-Conversion wurde mit dem Copolymer mit einem Emitteranteil von 40 Gewichtsprozent und einem Sensitizeranteil von 0,5 Gewichtsprozent erzielt. Aus den Molekülmassen der jeweiligen Monomere ergibt sich bei Umrechnung ein molares Verhältnis von Matrix:Emitter:Sensitizer von etwa 590:170:1 (Anm.: durch die größere Molekülmasse des mit der polymerisierbaren Norbornengruppe derivatisierten Sensitizers, verglichen mit dem freien Farbstoff, ergeben sich bei konstant gehaltenem Gewichtsanteil leicht veränderte molare Verhältnisse).

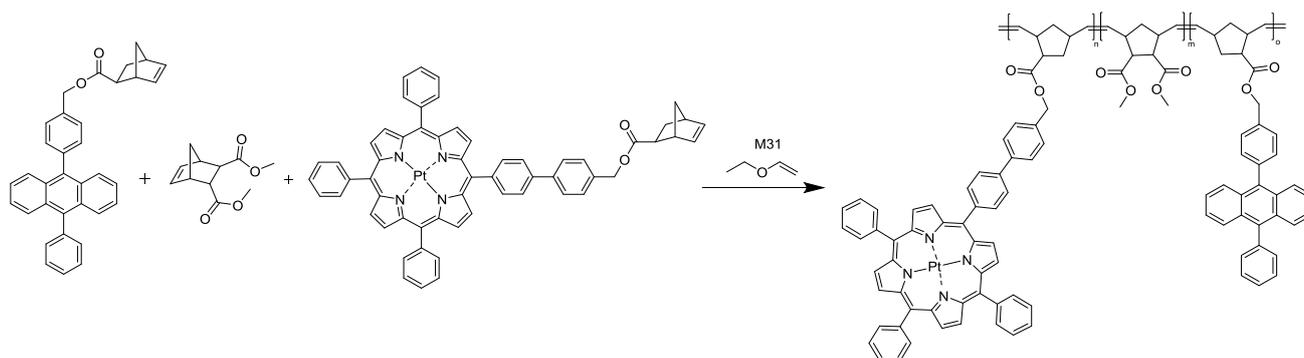


Abbildung 12: Synthese statistischer TTA-Copolymere mit dem System Platinporphyrin / DPA.

### 4.3.3 Einfluss der Polymerarchitektur auf die TTA-UC-Effizienz in Polymerlösung

Bei den sehr gut kontrollierbaren, „lebenden“ Polymerisationsmethoden wie der verwendeten ringöffnenden Metathesepolymerisation besteht die Möglichkeit, die „Reihenfolge“, in der verschiedene Monomere zu einem Copolymer zusammengefügt werden, exakt zu kontrollieren. Bei einem Copolymer, das aus drei verschiedenen Monomeren (Sensitizer, Emitter und optisch inaktive Matrix) aufgebaut ist (auch als „Terpolymer“ bezeichnet), bestehen dabei mehrere Möglichkeiten.

Es sei an dieser Stelle festgehalten, dass für den Mechanismus der TTA-Up-Conversion Sensitizer und Emitter sowie jeweils zwei angeregte Emitter“moleküle“ durch Diffusion „zueinander finden“ müssen. Zudem sollte die Aggregation von Chromophorgruppen durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking, wie es durch eine zu hohe Konzentration oder einen zu geringen Abstand zwischen den Chromophoren begünstigt wird, hintangehalten werden. Nun bestimmt die relative Anordnung der einzelnen Monomerspezies zueinander wesentlich den Abstand zwischen den kovalent im Makromolekül verankerten Chromophorgruppen bzw. die Wahrscheinlichkeit, dass diese „zueinander finden“. Folglich ist von erheblichem Einfluss der Polymerarchitektur auf die Effizienz der TTA-UC auszugehen. Fünf der möglichen Architekturen wurden unter Beibehaltung des für optimal befundenen molaren

Einsatzmengenverhältnisses zwischen Matrix, Emitter und Sensitizer von 590:170:1 synthetisch realisiert und hinsichtlich ihrer Quantenausbeute charakterisiert:

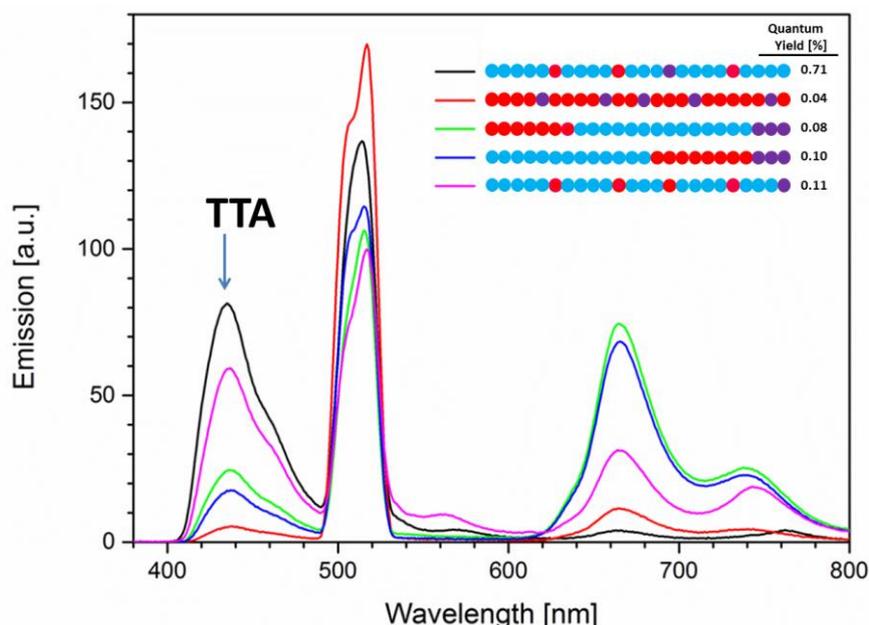
- Statistische Verteilung von Emitter und Sensitizer zwischen den Matrixmonomeren; dieser Ansatz wurde zur Optimierung der Konzentrationen verfolgt. (siehe Abschnitt 4.3.2)
- Statistische Verteilung des Sensitizers zwischen den Emittermonomeren unter Wegfall der optisch nicht aktiven Matrixmonomere
- Blockcopolymer mit der Abfolge Emitterblock – Matrixblock – Sensitizerblock
- Blockcopolymer mit der Abfolge Matrixblock – Emitterblock – Sensitizerblock
- Blockcopolymer, wobei die Emittermonomere statistisch zwischen den Matrixmonomeren verteilt sind und der Sensitizer als endständiger Block angefügt wird

Die Charakterisierung der TTA-Up-Conversion erfolgte in Lösung. Die dabei aufgenommenen und in Abbildung 13 dargestellten Emissionsspektren sind unter Berücksichtigung einiger Aspekte leicht interpretierbar:

- Bei optimaler Effizienz der Up-Conversion sollte die Phosphoreszenzemission des Sensitizers (670 nm) niedrig oder kaum mehr erkennbar sein, seine Anregungsenergie wird im Idealfall durch Triplett-Triplett-Transfer nahezu vollständig auf den Emitter übertragen.
- Damit sollte die Konzentration an Emittlern im angeregten Zustand hoch sein, die Triplett-Triplett-Annihilation effizient erfolgen können und zu einer intensiven Emission des Emitterfarbstoffs (430 nm) führen.
- Kennzeichen einer effizienten TTA ist somit eine möglichst intensive Emission des Emitters (430 nm) bei gleichzeitig weitgehendem Verschwinden der Emission des Sensitizers (670 nm).

Die Betrachtung der Spektren und die messtechnisch ermittelte Quantenausbeute ergeben, dass die TTA-UC am effizientesten abläuft, wenn beide Farbstoffe statistisch im Matrixpolymer verteilt sind. Dabei dürfte der mittlere Abstand zwischen den Chromophoren in einem günstigen Bereich liegen.

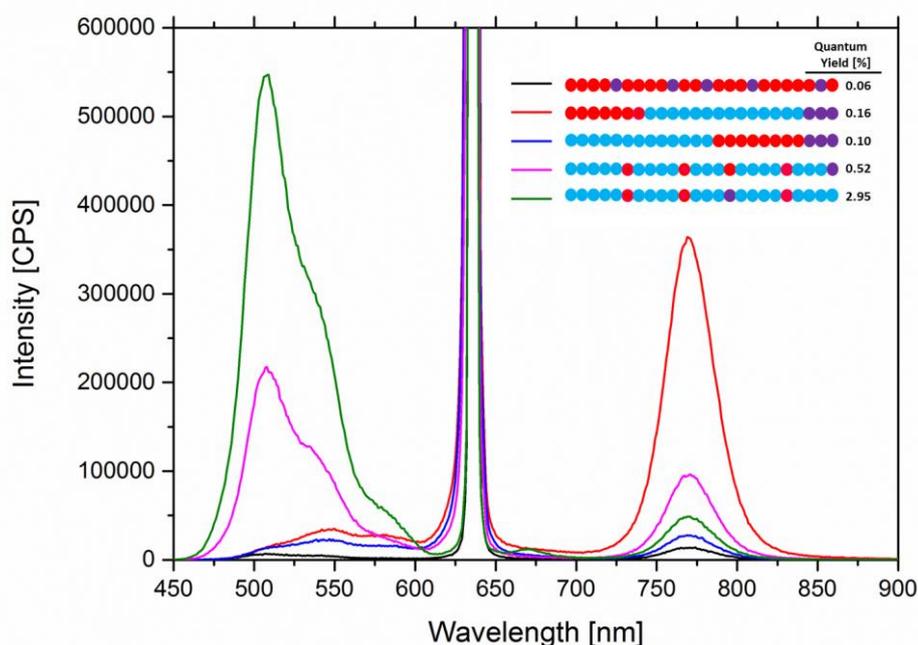
Bei Copolymeren, in denen die jeweiligen Farbstoffe in „kompakten“ Blöcken immobilisiert sind (die 4 übrigen Varianten), dürfte es außerdem zu Selbstlöschungseffekten oder anderen durch Aggregation der Farbstoffgruppen verursachte Wechselwirkungen kommen, was sich in verminderten Quantenausbeuten widerspiegelt: mit allen blockweise aufgebauten Copolymeren wurden deutlich niedrigere Quantenausbeuten erhalten als mit der statistischen Variante. Die erzielte Quantenausbeute von 0,71% (bzw. 1,4% des theoretisch erzielbaren Optimums für einen Zweiphotonenprozess) bleibt dennoch hinter den Erwartungen zurück.



**Abbildung 13:** Emissionsspektren und Quantenausbeuten der nach unterschiedlichen Architekturen hergestellten Terpolymere zum TTA-Farbstoffpaar DPA/Pt-Tetraphenylporphyrin. Das molare Verhältnis zwischen Matrix, Emitter- und Sensitizermonomer betrug in allen Fällen 590:170:1. Die effizienteste Up-Conversion war mit dem Terpolymer zu beobachten, bei dem sowohl Emitter als auch Sensitizer statistisch in der Matrix verteilt waren.

In analoger Weise wurden Copolymere für das System Platinbenzoporphyrin / Perylen diesen 5 Architekturen folgend synthetisiert, wobei sich die Einsatzmengenverhältnisse (Emitter:Sensitizer 5:1) an der Literatur orientierten.<sup>15</sup> Die Interpretation der Spektren und die Bestimmung der Quantenausbeute (Abbildung 14) ergeben wiederum für das Copolymer, bei dem sowohl Sensitizer als auch Emitter statistisch zwischen den Matrixmonomeren in der Polymerkette verteilt waren, die höchste Quanteneffizienz.

Mit der Farbstoffkombination Perylen / Pt-Benzoporphyrin konnte immerhin eine Quantenausbeute von 3% demonstriert werden, was 6% der theoretisch maximal möglichen TTA-Effizienz (bei der TTA handelt es sich um einen Zweiphotonenprozess) entspricht. Wenngleich das Ergebnis hinter dem ambitioniert gesteckten Projektziel zurückbleibt, ist ein solcher Wert für in Polymeren immobilisierte TTA-Systeme in Lösung bereits beachtlich. In der Literatur wird über Quantenausbeuten von reinen, nicht an ein Polymer gebundenen TTA-Farbstoffsystemen bis 1%, in einem Fall von 4% berichtet.<sup>16</sup> Für an Polymere gebundene Systeme wurden mitunter Quantenausbeuten im Bereich von einem tausendstel Prozent angegeben.<sup>17</sup>

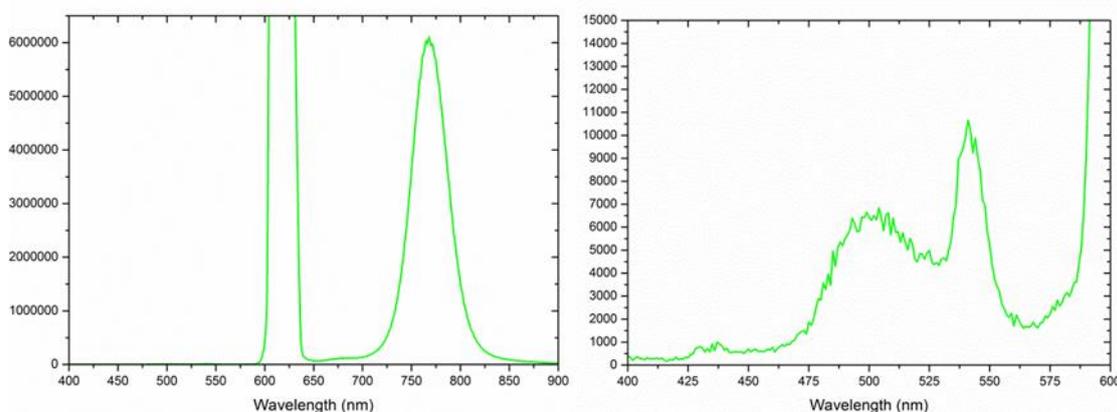


**Abbildung 14:** Emissionsspektren und Quantenausbeuten der nach unterschiedlichen Architekturen hergestellten Terpolymere zum TTA-Farbstoffpaar Perylen/ Pt-Benzoporphyrin. Das molare Verhältnis zwischen Emitter- und Sensitizermonomer betrug in allen Fällen 5:1. Die effizienteste Up-Conversion war wiederum mit dem Terpolymer zu beobachten, bei dem sowohl Emitter als auch Sensitizer statistisch in der Matrix verteilt waren.

#### 4.3.4 TTA-UC-Effizienz von Copolymerbeschichtungen

Das Projektziel war letztlich die Demonstration einer Up-Conversion über Triplett-Triplett-Annihilation in Polymerfilmen. Dazu wurden Schichten aus den Polymeren auf Glas- oder Kunststoffsubstrate mittels Dip-Coating, Rakeln oder Rotationsbeschichtung aufgebracht und in einer anaeroben Messkammer auf ihre TTA-UC-Eigenschaften hin vermessen.

Entgegen den optimistischen Erwartungen konnten die respektablen, in Lösung demonstrierten Quantenausbeuten mit Polymerschichten nicht reproduziert werden. Das Emissionsspektrum für das statistische Copolymer aus dem System Perylen/ Pt-Benzoporphyrin, mit dem in Lösung die höchste Quanteneffizienz erzielt wurde, ist in Abbildung 31 dargestellt. Es zeigt eine überaus intensive, der Emission des Sensizers entsprechende Phosphoreszenz bei etwa 775 nm, während die dem Emitter Perylen entsprechende Emission bei etwa 505 nm erst bei erheblich vergrößerter Darstellung der Intensitätsskala, aber immerhin eindeutig zu erkennen ist.



**Abbildung 15:** Emissionsspektrum (links) des als fester Film vorliegenden Terpolymers mit statistisch zwischen den Matrixmonomeren verteilten Sensitizer- und Emitterfunktionalitäten (Farbstoffpaar Perylen/Platinbenzoporphyrin). Die Polymerschicht wurde mittels Drop Casting hergestellt. Die Emissionsbande des Emitters Perylen (505 nm) wird erst durch stark vergrößerte Darstellung der Intensitätsskala (rechts) sichtbar, während die Phosphoreszenzemission des Sensitizers (775 nm) außerordentlich intensiv ausfällt. Die Effizienz des Triplett-Triplett-Energietransfers dürfte im festen Film gegenüber einer Lösung des Polymers stark eingeschränkt sein.

Damit gelang die Demonstration einer TTA-UC mittels in Polymeren immobilisierter Farbstoffe *prinzipiell*. Aufgrund der im Vergleich zur Lösung desselben Polymers allerdings sehr geringen Quanteneffizienz der TTA-UC und der außerordentlich intensiven Phosphoreszenz des Sensitizers wird vermutet, dass der Triplett-Triplett-Energietransfer vom Sensitizer zum Emitter durch die im festen Polymer reduzierte Beweglichkeit beider Farbstofffunktionalitäten stark eingeschränkt ist, nicht zuletzt aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur mit dem verwendeten Matrixmonomer (siehe Abschnitt 4.3.5). Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen die Autoren in einem jüngst erschienenen Fachartikel, wo von einer Verringerung der Effizienz im Feststoff um 3 Zehnerpotenzen gegenüber einer Lösung berichtet wird.<sup>18</sup>

#### 4.3.5 Thermische Eigenschaften der Polymere und ihr Einfluss auf die Effizienz der TTA

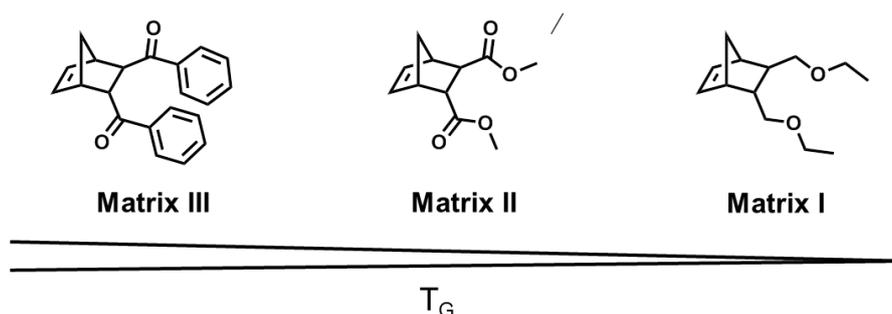
Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist eine Stoffeigenschaft von Polymeren, die angibt, ab welcher Temperatur wesentliche Teile der Polymerkette beweglich werden und der Kunststoff somit von einem glasartigen, harten und spröden Zustand, in dem kaum Kettenbeweglichkeit vorhanden ist, in einen plastischen, „gummiartig“ verformbaren Zustand übergeht. Je höher die Temperatur über  $T_g$  liegt, desto beweglicher werden die Polymerketten und desto weicher wird der Kunststoff.

Da in einem TTA-UC-System die Chromophore – ungeachtet ihrer Immobilisierung in einem Polymer – soweit beweglich bleiben müssen, dass ein diffusionsgetriebenes „Zusammentreffen“ zwischen Sensitizer und Emitter einerseits und zwei angeregten Emittlern andererseits weiterhin möglich bleibt, sind die Kettenbeweglichkeit und damit die Glasübergangstemperatur für die Effizienz der Up-Conversion wohl von entscheidender Bedeutung.

In Abschnitt 4.3.4 wurde von einer im Vergleich zur Bestimmung in Lösung stark verminderten Effizienz der TTA-UC berichtet. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ergab für das statistisch verteilte Copolymer Matrix – Perylen – Platinbenzoporphyrin, mit dem in Lösung die höchste Quantenausbeute erzielt werden konnte, für  $T_g$  einen Wert von 94°C. Bei der Vermessung der TTA-UC-Effizienz der festen Polymerschichten bei Raumtemperatur lag das Copolymer somit im glasartigen Zustand mit kaum beweglichen Polymerketten vor.

Die Glasübergangstemperatur spiegelt mitunter die „Fähigkeit“ des Polymers, sich in geordneten Strukturen ähnlich einer Kristallisation aneinanderzulagern wider, wobei aber noch viele andere Eigenschaften eine Rolle spielen. Folglich lässt sich der Glasübergang eines Polymers oft senken, indem beispielsweise Seitengruppen eingeführt werden, die die Herstellung einer „geordneten“ Aggregation der Ketten stören. Eine andere Möglichkeit stellt der Einsatz von Weichmachern dar.

Eine Versuchsreihe befasste sich mit der Verwendung dreier unterschiedlich derivatisierter Matrixmonomere, die zusammen mit Perylen und Benzoporphyrin zu statistischen Copolymeren verarbeitet und die entsprechenden Glasübergangstemperaturen ermittelt wurden (Abbildung 16). Aus diesen Polymeren wurden auch Beschichtungen zur Bestimmung der Quantenausbeute hergestellt, sie konnten aber nicht mehr innerhalb der Projektlaufzeit charakterisiert werden.



**Abbildung 16:** Untersuchte Varianten an Matrixmonomeren und ihr Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Polymers.

Für Matrix I wurde eine  $T_g$  von 4,5°C ermittelt, für Matrix II lag bei 94°C und für Matrix III bei 144°C (Matrix II wurde für die Synthese aller in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Copolymere verwendet). Während die im Vergleich zu Methoxygruppen etwas „sperrigeren“ Ethoxygruppen den Glasübergang des Polymers senken, führen im Fall von Matrix III wahrscheinlich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen zu stärkeren intermolekularen Anziehungskräften und damit zu einer höheren Glasübergangstemperatur.

#### 4.3.6 Untersuchung der TTA-UC-Eigenschaften von Polyelektrolyt-Multischichten

Im Fall der aus mehreren Lagen Polyelektrolyt bestehenden Schichttaufbauten konnte bislang keine signifikante TTA Up-Conversion nachgewiesen werden. Zu erwähnen ist diesbezüglich, dass die Polyelektrolytsysteme anders als die beschriebenen Copolymere zuvor nicht in Lösung vermessen werden können: Ein Vermischen von anionischem und kationischem Polyelektrolyt würde zur Ausfällung der Polymere führen, womit diese nicht mehr in Lösung vorlägen.

Zur Abklärung der Ursachen für das Ausbleiben einer TTA-UC werden zusätzliche, tiefergehende Untersuchungen, etwa in Nachfolgeprojekten notwendig werden. So ist derzeit beispielsweise nicht klar, ob vielleicht die Konzentrationsbereiche für die Farbstoffe signifikant anders zu wählen sind als im Fall der Copolymere oder ob es negative Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und Farbstoff gibt, die eine TTA überhaupt unterbinden können.

### 4.4 Nicht abgeschlossene Untersuchungen

In den letzten Monaten des Projektes lag der Fokus auf der Herstellung dünner Polymerschichten mit optimierten thermischen Eigenschaften, namentlich einer herabgesetzten Glasübergangstemperatur und somit einer verbesserten Beweglichkeit der Chromophore im Polymer. Dabei wurden folgende Strategien verfolgt:

- Untersuchung verschiedener Matrixbausteine, die zu Polymeren mit unterschiedlichen, vorzugsweise reduzierten Glasübergangstemperaturen führen (siehe auch Abschnitt 4.3.5).
- Beimischung von Weichmachern, die die Glasübergangstemperatur des Polymers reduzieren und damit die Kettenbeweglichkeit erhöhen sollten.
- Herstellung von Hydrogelen, die im gequollenen, „weichen“ Zustand eine deutlich erhöhte Kettenbeweglichkeit gewährleisten sollten.

Die Verarbeitung derivatisierter Matrixmonomere und deren Effekt auf die Glasübergangstemperatur ist in Abschnitt 4.3.5 beschrieben. Hinsichtlich des Einsatzes von Weichmachern wurden dem statistisch verteilten Polymer aus dem System Platinbenzoporphyrin/Perylen entweder Benzylbutylphthalat, Tri-*tert*-butylphosphat oder Diethylhexylphthalat im Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 beigemischt. Für die Herstellung von Hydrogelen wurden bei der Polymerisation anstelle der Matrix nunmehr Glykol-funktionalisierte Norbornen-Monomere sowie ein Quervernetzer, der zwei Norborneneinheiten enthielt, verwendet. Aus allen diesen Materialien wurden zwecks Bestimmung der Quantenausbeuten Beschichtungen auf Glassubstraten hergestellt. Diese konnten allerdings nicht mehr innerhalb der Projektlaufzeit charakterisiert werden.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

An den im Projekt identifizierten Schwierigkeiten bei der Realisierung einer Effizienten Up-Conversion mittels Triplett-Triplett-Annihilation in festen Beschichtungen ist der grundlagennahe Charakter des Projektes PoTTA ablesbar. Andere mit dem Thema befasste Forschungsgruppen berichten mittlerweile von ähnlichen Problemen und Ursachen hierfür. Nichts desto trotz bietet das verfolgte Konzept das Potential, nach weiterer intensiver Entwicklungsarbeit den Wirkungsgrad von Photovoltaikzellen durch Ausnutzung der roten und Infraroten Strahlungsanteile in relevantem Ausmaß erhöhen zu können. Von den zwar hergestellten, aber nicht mehr innerhalb des Projektes charakterisierten Beschichtungen wird erwartet, dass damit aufgrund der verbesserten Chromophorbeweglichkeit eine signifikant

verbesserte Quantenausbeute erzielt werden wird, verglichen mit dem besten in PoTTA vermessenen TTA-UC-Copolymer. Damit wäre die Chromophorbeweglichkeit als wesentlicher Einflussfaktor auf die Effizienz eindeutig identifiziert.

Weiterführende Studien sollten sich nicht zuletzt eingehend befassen mit:

- Suche nach oder neu entworfene Synthese von Farbstoffen bzw. Farbstoffpaaren, mit denen eine noch weiter verbesserte Quantenausbeute erzielt werden kann,
- Suche nach oder neu entworfene Synthese von Sensitizer-Farbstoffen mit einer weiter in den Infrarotbereich verschobenen Absorption,
- Steuerung der Chromophorbeweglichkeit durch Beeinflussung der thermischen Eigenschaften (Glasübergang) des Polymers über eine Derivatisierung der Matrixmonomere oder die Beimengung von Weichmachern
- Verbesserung der Chromophorbeweglichkeit durch die Einführung von „Spacern“ zwischen Hauptkette und Chromophor,
- Bestimmung der Quantenausbeute bei verschiedenen Temperaturen und Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Chromophorbeweglichkeit auf die Effizienz,
- Optimierung der Mengenverhältnisse zwischen Matrix und den beiden Chromophoren und Charakterisierung *in Beschichtung*,
- Untersuchung der Wechselwirkung zwischen allen genannten Parametern, da nicht auszuschließen ist, dass die Veränderung eines Parameters die Optimierung weiterer Parameter erforderlich macht,
- Die Bestimmung der Quantenausbeute unter Verwendung noch intensiverer Anregungslichtquellen; mit den verwendeten Lichtquellen wurde die Sättigung des Systems, bei der die höchsten Quantenausbeuten zu erzielen sind, nicht erreicht.

Da bei den meisten der genannten Punkte so gut wie jede Variation die erneute Synthese eines Polymers, fallweise auch die Synthese von Monomeren erforderlich macht, werden diesbezügliche Aktivitäten jedenfalls sehr arbeitsintensiv ausfallen.

## 6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> C. A. Parker, C. G. Hatchard and T. A. Joyce, *Nature*, 1965, **205**, 1282-1284.
- <sup>2</sup> Y. C. Simon and C. Weder, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20817-20830.
- <sup>3</sup> T. F. Schulze and T. W. Schmidt, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 103-125.
- <sup>4</sup> T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 2560-2573.
- <sup>5</sup> J. Zhao, S. Jia and H. Guo, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 937-950.
- <sup>6</sup> P. Ceroni, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 9560-9564.
- <sup>7</sup> T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 3550-3556.
- <sup>8</sup> K. Sripathy et al., *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 616-622.
- <sup>9</sup> T. N. Singh-Rachford, A. Haefel, R. Ziessel and F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16164-16165.
- <sup>10</sup> W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo and J. Zhao, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5953-5963.
- <sup>11</sup> R. R. Islangulov, D. V. Kozlov and F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, 2005, **30**, 3776-3778.
- <sup>12</sup> A. Turshatov, D. Busko, S. Balushev, T. Miteva and K. Landfester, *New J. Phys.*, 2011, **13**, 083035
- <sup>13</sup> L. H. Hutter, B. J. Müller, K. Koren, S. M. Borisov and I. Klimant, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7589-7598.
- <sup>14</sup> Y.Y. Cheng et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 66-71.
- <sup>15</sup> S. M. Borisov, C. Larndorfer, I. Klimant, I., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4360-4368.
- <sup>16</sup> J. Zhao, S. Jia and H. Guo, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 937-950.
- <sup>17</sup> Boutin et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 4113-4118.
- <sup>18</sup> Turshatov et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 8280-8286.

## **7 Anhang**

## **8 Kontaktdaten**

Dipl.-Ing. Martin Tscherner  
Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH  
MATERIALS – Institut für Oberflächentechnologien und Photonik  
Franz-Pichler Straße 30  
8160 Weiz  
Phone: +43 316 876-3418  
Fax: +43 316 876-9-3000  
E-Mail: [martin.tscherner@joanneum.at](mailto:martin.tscherner@joanneum.at)  
Web: [www.joanneum.at/materials.html](http://www.joanneum.at/materials.html)

Assoc.Prof. Dr. Gregor Trimmel  
ICTM - Institut für Chemische Technologie von Materialien  
Technische Universität Graz  
Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria  
TEL: +43 316 873 32281  
FAX: +43 316 873 1032281  
E-Mail: [gregor.trimmel@tugraz.at](mailto:gregor.trimmel@tugraz.at)  
Web: [www.ictm.tugraz.at](http://www.ictm.tugraz.at)