

stehende Übergang von ferroelektrisch "hartem" zu "weichem" PZT-Material läßt nahezu dreifach größere Empfindlichkeiten bei gleichem Faserfüllgrad erwarten. Mit der prinzipiell gleichen Faser/Elektrodenanordnung lassen sich Glasfaserverbundplatten auch aktorisch anregen. An einer einseitig eingespannten Platte mit Fasern von über 100 µm Durchmesser wurde ein elektromechanischer Kopplungsfaktor  $K_{eff}$  von 12,7 % für die Grundschwingung (245 Hz, Piezofaser-Array im Schwingungsbauch) gemessen.

#### Zusammenfassung und Ausblick

Die Integration von PZT-Fasern in Faserverbundwerkstoffe führt zu völlig neuen Kompositssystemen, die sensorisch und aktorisch wirksam sind. Dies wurde mit der Detektierung äußerer Kräfte und der Anregung von Schwingung an Demonstratorplatten nachgewiesen. Es wurde demnach ein Verbundmaterial hergestellt, das mit seinen sensorischen und aktorischen Eigenschaften bereits als Werkstoff für adaptive Systeme in Frage kommt. Aufgrund des kleinen Durchmessers der PZT-Fasern sowie der feinen Abmessungen der Elektroden können diese Eigenschaften unter Wahrung der Strukturkonformität erreicht werden. Die weiteren Arbeiten der Fraunhofer-Allianz werden, in Verbindung mit den Fraunhofer-Instituten IWM, LBF und IZFP, verstärkt auf die vibrationsdämpfenden Eigenschaften von Verbundwerkstoffen mit integrierten Piezofasern fokussiert, sowie auf dem Gebiet von Ultraschallwandlern mit PZT-Fasern fortgeführt. Dazu wird eine ferroelektrisch "weiche" PZT-Zusammensetzung für die Fasern zum Einsatz kommen, deren Entwicklung in Kürze abgeschlossen ist.

#### Literatur

- [1] W. Schmidt, C. Boller: Smart Structures - A Technology for Next Generation Aircraft. 75th Meeting AGARD - Structure and Materials Panel, Lindau, 5. - 7.10.1992
- [2] H. Hanselka: Realization of smart structures by using fiber composite materials. In: U. Gabbert (Hrsg.), Smart materials systems - adaptive, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 11: Schwingungstechnik, Nr. 244, VDI-Verlag Düsseldorf (1997) 1 - 10
- [3] N.W. Hagood, A.A. Beni: Development of Piezoelectric Fiber Composites for Structural Actuation, Proc. 43th AIAA/ASME, Adaptive Structures Forum, April 19 - 22, 1993, La Jolla, CA
- [4] W. Glaubitt, W. Watzka, H. Scholz, D. Sporn: Sol-gel processing of functional and structural ceramic fibers, Proc. of 8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal
- [5] W. Watzka, S. Seifert, H. Scholz, D. Sporn, A. Schönecker, L. Seffner: Dielectric and ferroelectric properties of 1-3-composites containing thin PZT-fibers. Proceedings of the 10th IEEE - International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF). (Eds. B.M. Kutwicks, A. Amin, A. Safari), Vol. II (1996) 569 - 572
- [6] V.F. Janas, A. Safari: Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing, J. Am. Ceram. Soc. 78 (11) (1995) 2945 - 55

## Großflächige elektrochrome Scheiben auf der Basis von Sol-Gel-Techniken

M. Mennig, S. Heusing, B. Munro, T. Koch, P. Zapp und H. Schmidt, Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM), Saarbrücken

#### Kurzfassung

Mit der Sol-Gel-Technologie wurden bis zu  $1 \times 1 \text{ m}^2$  große elektrochrome (EC) Zellen hergestellt. Dabei wurde auf FTO-beschichteten Gläsern (engl.: *fluorine-doped tin oxide*) Wolframoxid als elektrochrome Schicht bzw. Ceroxid-Titanoxid als Ionenpeicherschicht mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Mit einem anorganisch-organischen Kompositelektrolyt als Verbindung zwischen den beiden Funktionsschichten wurden Zellen im Laminaufbau Glas/FTO/WO<sub>3</sub>/Elektrolyt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO/Glas montiert. Die EC-Systeme zeigen in Abhängigkeit von der angelegten Schaltspannung Transmissionsänderungen zwischen 75% ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ , 2 V) und 30% (-2 V) bzw. 22% (-2,5 V). Die Schaltzeiten hängen von der Größe der Fläche ab und betragen derzeit bei einem Format von  $35 \times 35 \text{ cm}^2$  zum Durchlaufen des vollen Transmissionshubes 5 min und bei einer Fläche von  $1 \text{ m}^2$  ca. 15 min. Die Langzeitstabilität der EC-Zellen wurde an kleineren Testmodellen über  $>10^4$  Schaltzyklen geprüft, wobei nur geringe Änderungen des Transmissionshubes nach  $10^4$  Zyklen (Abnahme der Transmission des entfärbten Zustands von 72 % auf 68 % ( $T_L$ -Wert)) festgestellt wurden. Die EC-Zellen, insbesondere der Elektrolyt, zeigen eine gute UV-Stabilität, da selbst nach 72 stündigem UV-Test (Heraeus Suntester,  $\lambda > 290 \text{ nm}$ ,  $0,765 \text{ kW/m}^2$ ) keine Degradationserscheinungen am Elektrolyten festgestellt werden konnten.

#### 1. Einleitung und Stand der Technik

Elektrochrome Systeme (EC) [1, 2] bestehen aus einem Schichtpaket, das zwischen zwei Glasscheiben aufgebracht ist: Glas/ITO (engl.: *indium tin oxide*) bzw. FTO (engl.: *fluorine-doped tin oxide*)/elektrochrome Schicht/Ionenleiter/Gegenelektroden-schicht/ITO bzw. FTO/Glas. Die ITO- bzw. FTO-Schichten dienen als transparente Elektroden für den Elektronentransport. Wolframoxid wird am häufigsten als elektrochrome Schicht verwendet, da dieses die höchste Einfärbung pro Ladungseinheit aufweist [1]. Beim Anlegen einer Spannung an die EC-Zelle werden bei negativer Polung der Wolframoxidschicht Kationen aus dem Ionenleiter (z.B. H<sup>+</sup>- oder Li<sup>+</sup>-Ionen) in die Wolframoxidschicht eingebaut und es entsteht eine dunkelblau gefärbte Interkalationsverbindung. Die Reaktion ist reversibel, so daß beim Umpolen die Kationen aus der WO<sub>3</sub>-Schicht ausgebaut und die Wolframoxidschicht wieder entfärbt wird.

Mögliche Anwendungen sind z.B. für kleinformatige EC-Zellen automatisch abblendbare Rückspiegel für Kraftfahrzeuge [1, 3] und für großformatige „smart windows“ für den Architekturbereich [4, 5, 6] sowie Sonnendächer und elektrochrome Rundumverglasung für Automobile [1]. Zur Herstellung großflächiger EC-Bauteile wurden zwei verschiedene Techniken beschrieben. Zum Einen wurden die Funktionsschichten (elektrochrome und Ionenpeicherschicht) bis zu einer Formatgröße von  $100 \text{ cm} \times 200 \text{ cm}$  mit der Sputtertechnik hergestellt [4], wobei diese Methode für großformatige Schichten mit hohen Investitionskosten verbunden ist. Zum Anderen wurden die Schichten mit der kostengünstigeren Sol-Gel-Technik bis zu Formaten von  $90 \text{ cm} \times 120 \text{ cm}$  gefertigt [5]. Als elektrochrome Schicht wurde dabei ein über die Sol-Gel-Technik hergestellter WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mehrschicht eingesetzt, die Gegenelektroden-schicht wurde über ein Vanadium-oxidol (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) hergestellt. Allerdings zeigten diese Zellen nur relativ geringe Transmissionswerte im aufgetheilten Zustand (40%,  $T_L$ -Wert [6]), was auf die Verwendung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zurückzuführen

ist, welches im entfärbten Zustand der elektrochromen Zelle eine grüne Färbung hat. Mit dem gesputterten System wurden ebenfalls relativ niedrige Transmissionswerte im entfärbten Zustand von 50 % ( $T_{\lambda}$ -Wert) [4] erreicht. In beiden Systemen wurden Polymerelektrolyte verwendet, wobei diese ohne Verwendung von UV-Absorbem teilweise unter mangelhafter UV-Stabilität leiden. Ziel dieser Arbeit war daher die Herstellung von großflächigen (bis zu  $1 \times 1 \text{ m}^2$ ) EC-Zellen über die kostengünstige Sol-Gel-Technologie unter Einsatz neuer bzw. anderer Funktionsschichten und eines neuen Elektrolyten, um eine hohe Transmissivität im entfärbten Zustand und eine gute UV-Stabilität der Zellen zu erreichen. Dabei wurden  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten als Ionenspeicherschichten eingesetzt, die eine hohe Transmissivität der EC-Zellen im entfärbten Zustand ( $> 70\%$ ) ermöglichen. Zur Herstellung der elektrochromen Schicht wurde ein lithiumdotiertes  $\text{WO}_3$ -Sol verwendet, welches aufgrund der Lithiumdotierung eine schnelle Entfärbekinetik aufweist und mit dem bereits mit Einschiebern eine gute Einfärbung erzielt werden kann. Als Elektrolyt wurde ein anorganisch-organischer Kompositelektrolyt verwendet, der eine hohe UV-Stabilität aufweist. Da im Rahmen eines BMBF-Projekts bereits kleinformatige EC-Zellen dieser Zusammensetzung bis zu einer Größe von  $35 \times 35 \text{ cm}^2$  gefertigt wurden, lautete die Aufgabenstellung: Herstellung der  $\text{WO}_3$ - und  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Sole im Technikumsmaßstab, großflächige homogene Beschichtung (bis  $1 \text{ m}^2$ ), Entwicklung von Techniken zur Montage der Zellen sowie optoelektrochemische Charakterisierung der Zellen.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Synthesen

Die  $\text{WO}_3$ -Beschichtungssole wurden über eine modifizierte Peroxowolframsäureroute [7, 8] hergestellt. Zur Herstellung der  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Beschichtungssole wurde eine Sol-Gel Route basierend auf Titanisopropylat ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ) und Cernittrahexahydrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) als Ausgangssubstanzen verwendet [7, 8]. Der in der elektrochromen Dünnschichtzelle verwendete Kompositelektrolyt wurde aus 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS),  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$  und Tetraethylenglykol (TEG) über den Sol-Gel-Prozess synthetisiert [7, 8]. Die Sole wurden jeweils in drei 15 l Batches hergestellt, um ausreichende Solmengen für die großflächige Beschichtung zu erhalten (45 l). Der Elektrolyt wurde in einer Menge von 10 l hergestellt. Zur Beschichtung wurde eine Tauchanlage in einem klimatisierten Raum mit einem Verfahren von über einem Meter mit einstellbarer Ziehgeschwindigkeit verwendet. Die  $\text{WO}_3$ -Schichten sowie die  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten wurden auf FTO-Glassubstraten ("K-Glas", Flachglas), die einen Flächenwiderstand von  $17 \Omega/\square$  aufwiesen, mittels Tauchbeschichtung unter definierten Luftfeuchtebedingungen (40 % Luftfeuchte,  $22^\circ\text{C}$ ) bei einer Ziehgeschwindigkeit von  $4 \text{ mm/s}$  hergestellt. Die  $\text{WO}_3$ -Schicht wurde 60 Minuten bei  $240^\circ\text{C}$  und die  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schicht 15 Minuten bei  $450^\circ\text{C}$  thermisch verdichtet. Zur Montage der Zellen wurde der Elektrolyt gleichmäßig auf einer Funktionsschicht verteilt, wonach die zweite Scheibe mit der Funktionsschicht langsam auf die erste heruntergelassen wurde. Nach dem Aushärten des Elektrolyten bei  $105^\circ\text{C}$  (12 h) wurden die Zellen mit Butylkautschuk versiegelt. Zur Untersuchung der UV-Stabilität der EC-Zellen wurde dem Elektrolyt vor der Montage der EC-Zellen ein kommerziell erhältlicher organischer UV-Absorber (Uvinul 3000, BASF,  $0,1 \text{ mol Uvinul 3000/1 mol GPTS}$ ) unter Rühren zugemischt. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie bei dem Elektrolyten ohne UV-Absorber.

### 2.2 Optoelektrochemische Messungen

Für die Anwendung ist eine hohe Transmissivität der Zellen im entfärbten Zustand und eine möglichst niedrige Transmissivität im gefärbten Zustand wichtig. Daher wurde die Transmissivität von elektrochromen Zellen im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Hierzu wurden chronoamperometrische Dauerschaltversuche und optoelektrochemische Messungen durchgeführt. Hierbei wurden die zeitabhängigen Transmissionsänderungen während potentiostatischer Schaltvorgänge mittels eines Multichannel UV-VIS Spektrometers (ZEISS SPECORD S10) verfolgt, das die mittlere Transmissivität im Bereich von 380 bis 800 nm erfaßt. Durch solche Messungen lassen sich die Ein- und Entfärbekinetiken aufzeichnen und die Schaltzeiten ermitteln.

### 2.3 UV-Stabilität

Um die UV-Stabilität zu überprüfen, wurden EC-Zellen ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) in einem Langzeittest (72 h) in einem kommerziellen Suntester (Heraeus,  $\lambda > 290 \text{ nm}$ ,  $0,765 \text{ kW/m}^2$ ) bestrahlt, wobei das Licht von der  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Seite auf die Zellen traf. Die Transmissionspektren der EC-Zellen wurden vor und nach der Bestrahlung mittels eines UV-VIS Spektrometers (ZEISS SPECORD S10) gemessen. Dabei wurden sowohl Zellen ohne als auch mit UV-Schutzmaßnahme getestet. Zu diesem Zweck wurde dem Elektrolyten ein UV-Absorber beigemischt (siehe 2.1).

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Scaling-up

Bei der Herstellung des  $\text{WO}_3$ -Sols im Technikumsmaßstab (15 l) mußte berücksichtigt werden, daß die Reaktion zur Peroxowolframsäure von einer stark exothermen Nebenreaktion, der katalytischen Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , begleitet wird. Im Labormaßstab kann die freigesetzte Wärme durch Kühlung abgeführt werden, im Technikumsmaßstab läßt sich das Sol nur durch portionsweise Zugabe von Wolframpulver, Kühlung des Sols mit einem Kryostat und genauer Überwachung der Soltemperatur reproduzierbar herstellen [9]. Beim Scaling-up der Herstellung des  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Sols vom Labor- zum Technikumsmaßstab ändert sich die Aufheizrate aufgrund des größeren Volumens. Die Zeit unter Rückfluß wurde gegenüber dem Labormaßstab verringert (von 60 min für 500 ml auf 5 min für 15 l Sol) [9]. Die Herstellung des Elektrolyten konnte ohne Änderungen vom Labormaßstab auf den Technikumsmaßstab übertragen werden.

Die Beschichtungssole ( $\text{WO}_3$ - bzw.  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) konnten so im Technikumsmaßstab (15 l) reproduzierbar hergestellt werden und waren bei tiefgekühlter Lagerung länger als 12 Monate stabil. Damit waren die Voraussetzungen für die Herstellung der elektrochromen Dünnschichtzellen bis zu einer Größe von  $1 \text{ m}^2$  geschaffen, da für die Tauchbeschichtung von  $100 \times 100 \text{ cm}^2$  großen Scheiben Solküvetten mit ca. 45 l Fassungsvermögen benötigt werden.

Mit einer Tauchanlage mit einem Verfahren von über einem Meter mit einstellbarer Ziehgeschwindigkeit konnten in einem klimatisierten Raum homogene Elektrodenbeschichten in sehr guter optischer Qualität (Schichtdicke 200 nm) erhalten werden. Die Montage der  $1 \text{ m}^2$  großen EC-Zelle erfolgte mit Hilfe einer Hebevorrichtung, mittels der die zweite Funktionsschicht langsam auf die erste mit dem Kompositelektrolyten herabgelassen wurde. So konnten EC-Zellen ohne Blasenanschluß erhalten werden.

### 3.2 Optoelektrochemische Messungen

In Tabelle 1 sind die Kenndaten der großformatigen Zellen ( $100 \times 100 \text{ cm}^2$ ) denen der zuvor entwickelten, klein- und mittelformatigen Zellen gegenübergestellt. Man erkennt, daß bei Anlegen gleicher Schallspannungen ( $-2 \text{ V/} +2 \text{ V}$ ) bei der großflächigen elektrochromen Zelle von  $100 \times$

100 cm<sup>2</sup> eine vergleichbar niedrige Transmission im gefärbten Zustand (30%) und eine ähnlich hohe Transmission im entfärbten Zustand (72%) wie bei den kleiner dimensionierten Zellen erreicht wird. Mit höheren Einfärbespannungen (-2,5 V) werden auch tiefere Einfärbungen erzielt (22 %, siehe Tabelle 1).

Der wesentliche Effekt bei der Vergrößerung der Zellenfläche ist eine Verlängerung der Schaltzeiten von ca. 50 bis 100 Sekunden bzw. 3 bis 5 Minuten für klein- bzw. mittelformatige Zellen auf ca. 15 min für großformatige Zellen (100 x 100 cm<sup>2</sup>, Tabelle 1), was für Architekturumwendungen als bedingt akzeptabel betrachtet werden kann. Dieser Effekt ist bekannt [10, 11] und ist auf den relativ hohen Flächenwiderstand der Halbleiterschicht FTO (17 Ω/□) zurückzuführen. Bei kleineren Flächen ist der Widerstand des FTO vernachlässigbar, führt jedoch bei großen Flächen zu einem Spannungsabfall über die gesamte Fläche, was zu einer Verlangsamung der Schaltkinetik und zu einer ungleichmäßigen Einfärbung der EC-Fenster vom Rand zur Mitte führt. Um mit großen EC-Fenstern vergleichbare Schaltzeiten und eine gleichmäßige Einfärbung wie mit kleinen EC-Zellen (10 x 15 cm<sup>2</sup>) zu erzielen, mußte der Schichtwiderstand der leitfähigen Substrate auf ca. 1 Ω/□ gesenkt werden [10]. Solche ITO- oder FTO-Substrate sind für großflächige Anwendungen zu teuer. Daher wurde hier kostengünstiges Wärmeschutzglas (K-Glas, FTO mit 17 Ω/□) verwendet, wobei die ungleichmäßige Einfärbung durch Verwendung eines höherohmigen Elektrolyten (10<sup>-3</sup> S/cm) weitgehend kompensiert werden konnte.

Chronoamperometrische Langzeitschaltversuche an kleinformatigen EC-Zellen zeigen, daß auch nach 10.000 Schaltzyklen noch eine hohe Einfärbung ( $T_1 = 30\%$ , -2,5 V) und eine gute Entfärbung ( $T_1 = 68\%$ , 2 V) erreicht wird. Direkt nach der Herstellung haben die EC-Zellen eine Transmission von 72 % ( $T_1$ -Wert) im entfärbten Zustand. Die EC-Zellen sind somit über mehr als 10.000 Schaltzyklen stabil.

Eigenschaft	Zellenformat: 10 x 15 cm <sup>2</sup>	Zellenformat: 35 x 35 cm <sup>2</sup>	Zellenformat: 100 x 100 cm <sup>2</sup>
Transmission, entfärbt ( $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$ )	75 %	75 %	72 %
Transmission, gefärbt ( $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$ )	22 %	30 %	30 %
potentiostatisches Schalten: Spannungsbereich	-2,5 V (gefärbt) +2,0 V (entfärbt)	-2,0 V (gefärbt) +2,0 V (entfärbt)	-2,0 V (gefärbt) +2,0 V (entfärbt)
Schaltzeit: färben	≈ 100 s	≈ 5 Min.	≈ 15 Min.
Schaltzeit: entfärben	≈ 50 s	≈ 3 Min.	≈ 15 Min.
Zykluszahl	>10 <sup>4</sup> Zyklen	>10 <sup>4</sup> Zyklen	Test noch nicht abgeschlossen

Tabelle 1: Kenndaten der elektrochromen Sol-Gel-Zellen als Funktion des Zellenformats: 10 x 15 cm<sup>2</sup>, 35 x 35 cm<sup>2</sup> und 100 x 100 cm<sup>2</sup>.

Im Vergleich zu anderen Herstellern großflächiger EC-Fenster haben die hier vorgestellten eine wesentlich höhere Transmission im entfärbten Zustand ( $T_1 > 70\%$  gegenüber 50 % [4] bzw. 40 % [6]), was für Anwendungen von großer Bedeutung ist. Die Transmission im gefärbten Zustand ist mit 22 % bis 30 % etwas höher als die der anderen Hersteller (15 % [4] bzw. 13 % [6]). Die Schaltzeiten sind mit 15 min für 1 m<sup>2</sup> große EC-Fenster länger als die von vergleichbar großen, mit

der Sputtertechnik hergestellten EC-Zellen (4 - 6 min für Transmissionsänderung von 50 % auf 15 % [4]), doch für den Architekturbereich akzeptabel. Zur Erhöhung des Anwendungspotentials sollen daher die Transmission im eingedunkelten Zustand weiter gesenkt und die Schaltgeschwindigkeit weiter erhöht werden.

### 3.3 UV-Stabilität

In Bild 1 sind die Transmissionspektren für eine EC-Zelle ohne bzw. mit UV-Absorber im Elektrolyt vor und nach dem Suntest (72 h) gezeigt. Aus apparativen Gründen konnten die UV-Tests nur an Zellen im Format 10 x 10 cm<sup>2</sup> durchgeführt werden, die unter den gleichen Bedingungen wie die 100 x 100 cm<sup>2</sup> großen Zellen hergestellt wurden.

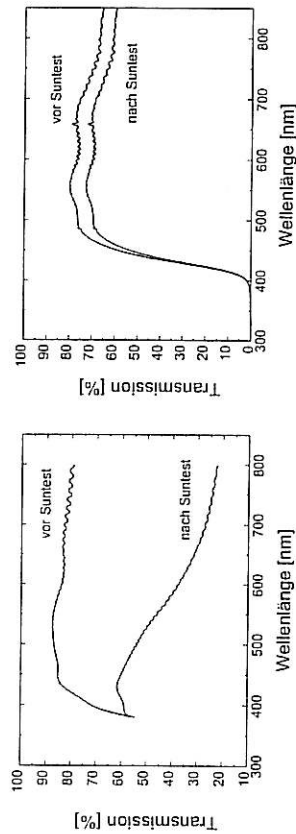


Bild 1: Transmissionspektren einer elektrochromen Zelle (10 x 10 cm<sup>2</sup>) ohne UV-Absorber (links) und mit einem kommerziell erhältlichen UV-Absorber (rechts) vor und nach dem Suntest (Testdauer 72 h).

Wie deutlich zu erkennen ist, weist die elektrochrome Zelle (EC-Zelle) ohne UV-Absorber eine deutliche Abnahme der Transmission im aufgeteiltten Zustand als Folge der Dauerbestrahlung auf (Bild 1, links). Diese Verfärbung ist auf eine photochrome Reaktion des WO<sub>3</sub> zurückzuführen, bei der WO<sub>3</sub> photochemisch reduziert und eingefärbt wird [12]. Diese photochrome Verfärbung läßt sich durch chronoamperometrisches Schalten (-2 V, 2 min) / +2 V, 2 min) mit ca. 50 Zyklen oder längeres Entfärben (+2 V, 6 min) entfernen. Bemerkenswert ist weiter, daß durch die UV-Belastung keinerlei Degradationserscheinungen am Elektrolyt hervorgerufen werden, was die erwartete gute UV-Stabilität des anorganisch-organischen Kompositelektrolyten bestätigt. In der Zelle mit UV-Absorber wurde nur eine sehr geringe Abnahme der Transmission nach dem Suntest beobachtet (Bild 1, rechts), was zeigt, daß der photochrome Effekt des WO<sub>3</sub> durch den Einbau eines UV-Absorbers in den Elektrolyten stark reduziert wird. In der Praxis kann so durch den Einbau eines UV-Absorbers in den Elektrolyten die unbeabsichtigte Einfärbung der EC-Fenster aufgrund der Sonnenstrahlung deutlich verringert werden. Die im Vergleich zur Zelle ohne UV-Absorber (Bild 1, links) niedrigere Ausgangstransmission ist auf die Gelbfärbung des Absorbers zurückzuführen. Ob in der Praxis auf einen UV-Absorber verzichtet werden kann, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden, bei denen die Zelle während der UV-Bestrahlung geschaltet wird.

### 4. Schlußfolgerung und Ausblick

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß das auf naßchemischen Sol-Gel-Beschichtungsverfahren beruhende System prinzipiell zur Herstellung großformatiger elektrochromer Zellen für



## Temperaturunabhängiger Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>

H.-J. Schreiner, W. Menesklou, O. Wolf, K.H. Härdtl, E. Ivers-Tiffée  
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe

### Kurzfassung

Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub> ist ein geeignetes Ausgangsmaterial für resistive Sauerstoffsensoren, da der elektrische Widerstand bei hohen Temperaturen ( $T > 700\text{ °C}$ ) in einem definierten Zusammenhang mit dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasatmosphäre steht. Zudem behält es seine Kristallstruktur über einen weiten Temperatur- und Partialdruckbereich ( $T < 1200\text{ °C}$ ,  $p\text{O}_2: 10^{-20} \dots 1\text{ bar}$ ) und reagiert schnell auf Sauerstoff-Partialdruckänderungen. Nachteilig ist jedoch die starke Temperaturabhängigkeit der Kennlinie.

Untersuchungen an keramischen Proben zeigen, daß sich die Temperaturabhängigkeit im Partialdruckbereich von  $10^3$  bis 1 bar in Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>-Mischkristallen unterdrücken läßt, womit ein resistiver, temperaturunabhängiger Sauerstoffsensoren möglich wird.

Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>-Dickschicht-Sauerstoffsensoren besitzen neben der Temperaturunabhängigkeit auch sehr kleine Ansprechzeiten (4 ms bei 900 °C) und eignen sich somit zur Überwachung schnell ablaufender Verbrennungsprozesse.

### Einleitung

Sr(Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> besitzt die für halbleitende oxidische Werkstoffe besondere Eigenschaft, daß seine elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 750 - 950 °C und im Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^3$  bis zu 1 bar nahezu temperaturunabhängig ist (1). Zudem zeigt die Leitfähigkeit in diesem Bereich eine eindeutige Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $\sigma \sim (p\text{O}_2)^{0,5}$ . Die Realisierung eines Sauerstoffsensoren als Dickschichtstruktur führt zu kurzen Ansprechzeiten und zeichnet sich auch durch geringe Fertigungskosten aus (2), (3), (4). Somit sollte sich diese Materialkombination hervorragend als Abgassensoren in Magermotoren ( $p\text{O}_2=1..20\%$ ) eignen (5).

Bild 1 zeigt den Temperaturkoeffizienten TK<sub>G</sub> der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit vom Eisengehalt  $x$  in der Verbindung Sr(Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> zwischen 750 und 950 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^3$  bar. Mit zunehmendem Eisengehalt nimmt TK<sub>G</sub> deutlich ab, ist im Bereich von 25% bis 35% verschwindend klein und nimmt oberhalb von 35% Eisenhalt betragsmäßig wieder zu.

Die Temperaturunabhängigkeit dieses p-leitenden Materials ist darauf zurückzuführen, daß sich zwei defektchemische Prozesse mit gegenläufiger Temperaturabhängigkeit zwischen 750 °C und 950 °C und Partialdrücken zwischen  $10^3$  bis 1 bar kompensieren.

Dies ist zum einen die Ladungsträgergeneration aufgrund steigender Temperatur, die zu einer steigenden Leitfähigkeit führt (6). Diese Ladungsträgergeneration wird, wie für Halbleiter und isolierende Materialien typisch, durch den Bandabstand bestimmt.

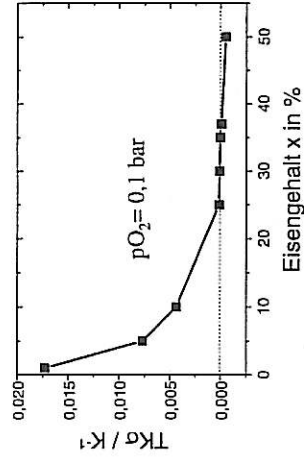


Bild 1: Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit von Sr(Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> als Funktion vom Eisengehalt  $x$ , bestimmt zwischen 750-950 °C bei  $p\text{O}_2=0,01$ .

Architektur- und Automobilanwendungen geeignet ist. Die Transmission der EC-Fenster im entfarbten Zustand ist mit  $T_L > 70\%$  deutlich höher als der Stand der Technik [4, 6], was positiv für die Anwendung im Architektur- und Automobilbereich ist. Die im Vergleich zum Stand der Technik höhere Transmission im gefärbten Zustand (22 - 30 %) und die höheren Schaltzeiten (15 min für 1 m<sup>2</sup> große EC-Fenster) sollen durch die Verwendung nanoporöser WO<sub>3</sub>-Schichten und den Einsatz von transparenten leitfähigen Substraten mit kleinerem Schichtwiderstand gesenkt werden. Neueste Untersuchungen zeigen, daß dickere WO<sub>3</sub>-Schichten mit tieferer Einfärbung (bis  $T_L = 12\%$ ) mit einem modifizierten WO<sub>3</sub>-Sol und dem prozelltechnisch günstigeren Sprühbeschichtungsverfahren anstelle des Tauchbeschichtungsverfahrens realisiert werden können [13]. Außerdem konnten durch die Verwendung von kostengünstigem "TEC 8"-Glas mit einem Flächenwiderstand von  $8\ \Omega/\square$  [11] und durch größere Elektrolytischichtdicken (bis 1 mm) [14] kürzere Schaltzeiten erreicht werden. Auf diese Weise wurden bisher Zellen mit einer Größe von  $50 \times 50\text{ cm}^2$  realisiert. Die Übertragung auf größere Formate wird das Ziel künftiger Untersuchungen sein.

### 5. Danksagung

Die Autoren bedanken sich hiermit bei Herrn P. Röhlen, Prinz-Optik GmbH, Stromberg, und seinen Mitarbeitern für Ihre Unterstützung bei der Herstellung der Beschichtungen. Weiter bedanken sich die Autoren beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für die Förderung im Programm MaTech unter dem Förderkennzeichen 03N2001A4 vom 01.07.94 bis 30.06.97 und dem Land Saarland für die derzeitige finanzielle Unterstützung.

### 6. Literatur

- [1] C. G. Granqvist: „Handbook of Inorganic Electrochromic Materials“, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky: „Electrochromism: Fundamentals and Applications“, VCH, Heidelberg, 1995.
- [3] F.G.K. Baucke, Solar Energy Mater. 16, 67 (1987).
- [4] H. Wittkopf, Glass Processing days, 13-15 sept. 97, p. 299 (1997).
- [5] J. M. Bell, I. L. Skryabin, G. Vogelmann, Proceedings of the third symposium on electrochromic materials, The Electrochemical Society, 96-24, 396 (1997).
- [6] Sustainable Technologies Australia, Firmenprospekt über „Smart Windows“.
- [7] B. Munro, P. Conrad, S. Krämer, H. Schmidt, P. Zapp, Solar Energy Mater. 54, 131 (1998).
- [8] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 218, 185 (1997).
- [9] M. Mennig, B. Munro, T. Koch, A. Kalledar, S. Krämer, P. Zapp, H. Schmidt, Kurzfaserat, Jahrestagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Münster (1998).
- [10] T. Kamimori, J. Nagai, M. Mizuhashi, Solar Energy Materials 16, 27 (1987).
- [11] S. Heusing, M. Mennig, B. Munro, P. Zapp, H. Schmidt, Proceedings IME-3 in London (1998), wird in Electrochimica Acta veröffentlicht.
- [12] C. Bechinger, S. Horminghaus, W. Petersen, P. Leiderer, SPIE Vol. 2255, 467 (1994).
- [13] M. Mennig, C. Fink-Straube, S. Heusing, A. Kalledar, T. Koch, T. Mohr, B. Munro, P. Zapp, H. Schmidt, Proceedings ICCG in Saarbrücken, wird in Thin Solid Films veröffentlicht.
- [14] B. Munro, P. Zapp, M. Mennig, S. Heusing, T. Koch, H. Schmidt, Proceedings ICCG in Saarbrücken (1998), wird in Thin Solid Films veröffentlicht.