

## Sol-Gel-Elektrochromie-Systeme: Entwicklung eines Prototyps

B. Munro, H. Krug, S. Krämer, P. Zapp und H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

### Einleitung und Stand der Technik

Elektrochromie ist die durch elektrochemische Prozesse hervorgerufene reversible optische Transmissionsänderung, die 1969 durch Arbeiten von Deb [1] in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses geriet [2, 3]. Seit diesem Zeitpunkt ist wegen der Vielzahl von potentiellen Anwendungsbereichen (z.B. abblendbare Kfz-Rückspiegel, „Smart Windows“ und Anzeigen) ein reges Interesse in der Forschung und Entwicklung [4] zu verzeichnen. Anorganische elektrochrome Werkstoffe sind in der Regel Oxide von Übergangsmetallen, wie z.B.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  [2, 3]. Wegen seiner hohen Einfärbefizienz findet Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) am häufigsten Einsatz [2-4]. In einer kompletten elektrochromen Zelle werden unterschiedliche Schichten zu einem Verbund zusammengesetzt: Eine elektrochrome Schicht, eine Ionenspeicherschicht und ein Elektrolyt. Zusätzlich werden optisch transparente Elektroden benötigt (z.B. ITO-Gläser), um den elektrischen Kontakt zur Zelle herzustellen. Bis heute haben über physikalische Abscheidungsmethoden (z.B. Sputtern oder Aufdampfverfahren) hergestellte Systeme wegen der hohen Kosten keine breite Anwendung gefunden. Aus diesem Grund ist die Entwicklung der elektrochromen Dünnschichtzelle über die Sol-Gel-Technik von Vorteil, da diese die Herstellung mit niedrigem finanziellen und technischen Aufwand ermöglicht.

### Zielsetzung

Das Gesamtziel des Projektes umfaßt die Entwicklung eines Prototyps einer elektrochromen Dünnschichtzelle auf der Basis der Sol-Gel-Technologie. Hierbei sollte besonders die Verarbeitbarkeit der Sol-Gel-Materialien zu Schichtsystemen für zwei verschiedene Anwendungsbeispiele (Kfz-Rückblickspiegel und Fenster) demonstriert werden. Im einzelnen mußten dann die Verarbeitungseigenschaften des Beschichtungsmaterials (Rheologie, Topfzeiten etc.), die elektrochemische Eigenschaften, und das Langzeitverhalten untersucht werden und geeignete Techniken zur großflächigen Beschichtung entwickelt werden. Dazu mußten Synthesewege zur naß-chemischen Herstellung von elektrochromen Wolframoxid- ( $\text{WO}_3$ ) und Ionenspeicher-Schichten (Gegenelektrode) und ein neuer Festkörperelektrolyt, der auch als Bindemittel zwischen den Zelhälften dient und dadurch einen Laminataufbau der Zellen ermöglicht, entwickelt werden.

### Experimenteller Teil

Die  $\text{WO}_3$ -Beschichtungssole wurden über eine modifizierte Peroxowolframsäureroute hergestellt. Bei dieser Syntheseroute wird Wolframpulver in einem Gemisch aus wässriger Wasserstoffperoxidlösung, einer organischen Säure und einem Alkohol gelöst. Das nach Abziehen des Lösungsmittels entstehende Pulver wurde zur Herstellung des Beschichtungssols in Alkohol redispersiert. Zur Herstellung von  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Beschichtungssolen wurde eine Sol-Gel Route basierend auf Titanisopropylat ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) und Cernitathexahydrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) als Ausgangssubstanzen entwickelt. Die Precursoren wurden in Alkohol gelöst und unter Rückfluß erhitzt [5, 6].

Die  $\text{WO}_3$ -Schichten sowie die  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten wurden auf ITO-Glassubstraten über eine Tauchbeschichtung unter definierten Luftfeuchtebedingungen hergestellt. Nach einer thermischen Behandlung,  $\text{WO}_3$ : 1 h bei  $240^\circ\text{C}$ ;  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ : 10 Min. bei  $300^\circ\text{C}$ , konnten Schichten mit einer Dicke von 220 nm ( $\text{WO}_3$ ) bzw. 140 nm ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) und einer sehr guten optischen Qualität erzielt werden. Substrate bis zur einer Größe von  $35 \times 35 \text{ cm}^2$  konnten so beschichtet werden.

Das in der elektrochromen Dünnschichtzelle verwendete Polymerelektrolyt-System wird aus 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS),  $\text{LiClO}_4$ , Tetraethoxysilan (TEOS),  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und Tetraethylenglykol (TEG) über einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt [5, 6].

Der Elektrolyt dient nach der thermischen Aushärtung zur Verbindung der Zellenhälften. Durch eine geeignete Spacertechnik konnte ein konstanter Abstand zwischen den zwei Scheiben eingestellt werden. Zellen wurden in zwei Formaten hergestellt:  $10 \times 15 \text{ cm}^2$  und  $35 \times 35 \text{ cm}^2$ , und auf ihre elektrochromen Eigenschaften hin untersucht.

Die Leitfähigkeit der Elektrolytproben wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (HP 4192 Impedance Analyser) in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und als Funktion der Temperatur ermittelt. Um  $\text{WO}_3$ -Schichten bzw. komplette Zellen elektrochemisch zu charakterisieren wurden Dauerschaltversuche bzw. optoelektrochemische Messungen durchgeführt. Hierbei wurden die zeitabhängigen Transmissionsänderungen während potentiostatischer bzw. galvanostatischer Schaltvorgänge mittels eines Multichannel UV-VIS Spektrometers (ZEISS SPECORD S10), das die mittlere Transmission im Bereich von 380-800 nm erfaßt, verfolgt. Durch solche Messungen lassen sich die Ein- und Entfärbekinetiken aufzeichnen und Schaltzeiten ermitteln. Die  $\text{WO}_3$ -Schichten auf ITO wurden in Dreielektroden-Flachzellen mit Flüssig-

elektrolyt ( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ) bei verschiedenen Potentialen gegen ein  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ -Bezugselektrode gepolt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Leitfähigkeiten der Polymerelektrolytschichten lagen bei  $25^\circ\text{C}$  je nach Zusammensetzung zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Die Leitfähigkeiten sind somit für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen ausreichend. Die  $\text{WO}_3$ -Schichten wiesen eine Einfärbefizienz von  $45 \text{ cm}^2/\text{C}$  (ermittelt über das gesamte sichtbare Spektrum) auf. Die chemischen Diffusionskoeffizienten der  $\text{WO}_3$ - als auch der  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten lagen im Bereich von  $10^{-11}$ - $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{S}$  [5, 6].

Bild 1 zeigt die Ein- und Entfärbekinetiken für eine EC-Zelle im Format:  $10 \times 15 \text{ cm}^2$ , die potentiostatisch bzw. galvanostatisch geschaltet wurde. Beim potentiostatischen Einfärben bzw. Entfärben ist eine starke Transmissionsänderung zu Beginn der Schaltvorgangs zu verzeichnen. Das galvanostatische Schalten dagegen erstreckt sich über eine längere Zeit, wobei eine kleinere maximale Spannung erreicht wird, so daß diese Schalttechnik sich im Bezug auf die Zyklen-Stabilität und speziell für große Flächen als vorteilhaft erweisen könnte.

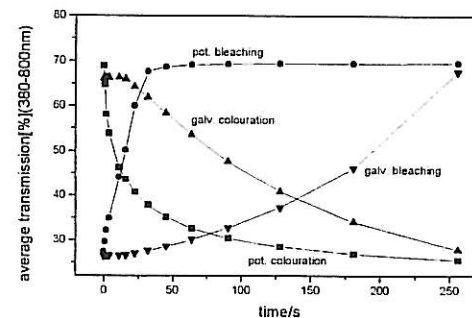


Bild 1: Ein- und Entfärbekinetiken einer potentiostatisch ( $-2,5 \text{ V}$ ,  $+2,0 \text{ V}$ ) bzw. galvanostatisch ( $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) geschalteten EC-Zelle im Format:  $10 \times 15 \text{ cm}^2$

Die bisher erzielten Kerndaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie zeigen, daß für diese System bereits sehr gute Kerndaten erreicht wurden. Die Verlängerung der Schaltzeiten mit größer werdender geometrischer Fläche ist ein bekanntes Phänomen [7]. Hierbei ist in wesentlichen der Flächenwiderstand der transparenten Elektroden maßgebend, da die Kontaktierung nur am Rande des Bauteils angebracht werden kann. Spannungsverluste über größere Flächen führen somit zu einer insgesamt langsameren

Einfärbung. Für großflächige Anwendungen (z.B. Sonnendächer bzw. Smart Windows) sind Schaltzeiten von mehreren Minuten aber durchaus akzeptabel.

**Tabelle 1: Kenndaten der elektrochromen Sol-Gel-Zellen**

Eigenschaft	Zellenformat: 10 x 15 cm <sup>2</sup>	Zellenformat: 35 x 35 cm <sup>2</sup>
Trans., entfärbt( $\lambda = 0,633\mu\text{m}$ )	75%	75%
Trans., gefärbt( $\lambda = 0,633\mu\text{m}$ )	22%	30%
potent. Schalten: Spannungsbereich	-2,5 V (färb.) bzw. +2,0 V (entfärb.)	-2,0 V (färb.) bzw. +2,0 V (entfärb.)
galv. Schalten:Stromdichte	38 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
potent. Schaltzeit:färben	< 100 s	< 5 Min.
potent. Schaltzeit:entfärben	< 50 s	< 3 Min.
galv. Schaltzeit:färben	260 s	40 Min
galv. Schaltzeit:entfärben	260 s	40 Min
Zyklenzahl:	10 <sup>2</sup> Zyklen	10 <sup>2</sup> Zyklen

VORTRAGSSITZUNG 7

### Zusammenfassung

EC-Zellen mit sehr guten Eigenschaften konnten mittels der Sol-Gel-Nanotechnologie hergestellt werden. Prototyp-Zellen im Laminataufbau: ITO/WO<sub>3</sub>/Elektrolyt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ITO wurden in zwei Formaten zusammengestellt: 15 x 10 cm<sup>2</sup> and 35 x 35 cm<sup>2</sup>. Die Einfärbung der Zellen bleibt trotz Upscalings homogen. Galvanostatisches Schalten der Zellen bedingt kleinere maximale Spannungen und somit langsamere Ein- bzw. Entfärbung. Potentiostatisches Schalten führt zu schnelleren Kinetiken, so daß selbst Zellen im Format: 35 x 35 cm<sup>2</sup> im Bereich von Minuten gefärbt bzw. entfärbt werden können. Diese EC-Bauteile sind wegen ihrer guten Färb- bzw. Entfärbekinetiken für großflächige Anwendungen (z.B. Sonnendächer, Smart Windows) geeignet.

### Danksagung

Dieses Projekt wird durch Mittel des BMBF's unter dem Förderkennzeichen 03N2001 und des Saarlandes finanziell unterstützt. Die Autoren möchten sich auch bei ihren Industriepartnern Bischoff Glastechnik und Donnelly Hohe für die fruchtbare Zusammenarbeit bedanken.

### Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Deb, Appl. Opt. Suppl. 3 (1969) 192.
- [2] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer und D. R. Rosseinsky: „Electrochromism: Fundamentals and Applications“, VCH, Heidelberg, 1995.
- [3] C. G. Granqvist: „Handbook of Inorganic Electrochromic Materials“, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [4] T. Gambke and B. Metz, Glastech. Ber. 62 (1989) 38.
- [5] B. Munro, P. Conrad, S. Krämer, H. Schmidt und P. Zapp, Proceedings Eurosun '96 (Freiburg, 1996), in Druck.
- [6] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug und H. Schmidt, Proceeding ICCG (Saarbrücken 1996), in Druck.
- [7] T. Kamori, J. Ngai and M. Mizuhashi, Solar Energy Mater. 16, (1987) 27.