

## Entwicklung eines Li<sup>+</sup>-Feststoffionenleiters auf Basis eines organisch-anorganischen Komposits für die Anwendung in elektrochromen Verglasungen

P. Zapp, M. Mennig, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

### Einleitung und Zielsetzung

Gerade in Zeiten teurer Energierohstoffe und nur begrenzt zur Verfügung stehender Ressourcen an fossilen Rohstoffen werden enorme Anstrengungen unternommen, den Energieverbrauch zu reduzieren. Eine Schwachstelle in Gebäuden und Fahrzeugen sind die Fenster. Als visuelle Schnittstelle zur Umwelt leiten sie Licht und Wärme in das Innere von Gebäuden und Fahrzeugen und aus ihnen heraus.

Mit Hilfe von elektrochromen Verglasungen ist es möglich, einen positiven Beitrag im Bereich der Energieeinsparung zu leisten. Unter Elektrochromie versteht man die Eigenschaft einiger Übergangsmetalloxide und organischer Verbindungen, ihr optisches Transmissions- bzw. Reflexionsverhalten beim Anlegen einer Spannung bzw. durch Vorgabe eines Stromes in einem geeigneten Elektrolytmedium reversibel zu ändern. Bei elektrochromen Systemanordnungen (ECD; engl. electrochromic devices) handelt es sich um elektrochemische Zellen in einer Zweielektrodenanordnung. Die elektrochrome Schicht ist hierbei als Arbeitselektrode (WE, engl. working electrode) in einer Sandwichstruktur dünner Schichten über einen ionenleitenden Elektrolyten mit einer Gegenelektrode (CE, engl. counter electrode) verbunden.

Dem Ionenleiter in einer elektrochromen Zelle kommt dabei eine besondere Rolle zu. Er sorgt für die Zu- und Abfuhr der Ionen, die zur Ladungskompensation von der elektrochromen Schicht bzw. der Gegenelektrode aufgenommen werden müssen. Der Elektrolyt sollte eine hohe Ionenleitfähigkeit ( $\sigma_{RT} > 10^{-7} \text{ S/cm}$ ) aufweisen, bei gleichzeitig vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit zur Gewährleistung des Memory-Effektes der Zelle. Des Weiteren werden folgende Anforderungen an den Elektrolyten gestellt: hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich, UV-Stabilität, Kompatibilität zu den angrenzenden Funktionsschichten und einen Temperaturstabilitätsbereich von - 30 °C bis + 80 °C [1].

Als Ionenleiter in elektrochromen Systemen wurden sowohl flüssige, Festkörper- als auch Polymerelektrolyte entwickelt, die alle ihre Vor- und Nachteile haben. Flüssige Elektrolyte zeichnen sich durch eine hohe Ionenleitfähigkeit aus (bis  $10^{-3}$  S/cm), besitzen aber nur einen beschränkten Arbeitstemperaturbereich. Ausserdem stellen die Gewährleistung der Dichtigkeit der Zelle und eine Deformation großformatiger ECD's weitere Nachteile dar [2,3]. Polymerelektrolyte kommen von den Ionenleitfähigkeitswerten her an die der Flüssig-elektrolyte heran, dagegen ist die mangelhafte UV-Stabilität der Polymerelektrolyte für eine Außenanwendung problematisch. Zudem ist bei den Polymerelektrolyten teilweise eine nicht zu vernachlässigende elektrische Leitfähigkeit zu beobachten, die sich in einer unerwünschten Selbstentladung der ECD ohne Last äußert [3]. Festkörperelektrolyte lassen sich durch die gängigen Beschichtungsverfahren wie Sputtern, CVD aber auch Sol-Gel als sehr dünne Schichten (einige 100 nm) auf die Substrate aufbringen. Dadurch ist es z. B. möglich, Einscheiben-ECD's herzustellen, die eine beträchtliche Gewichtsreduktion gegenüber der üblichen Zweischeiben-Anordnung bringen. Nachteilig wirken sich oftmals Rissbildungen und Pin holes in den Schichten aus. Von den Ionenleitfähigkeiten her sind sie in der Regel - von einigen Ausnahmen abgesehen - um ein bis zwei Größenordnungen schlechter als die flüssigen Elektrolyte [2]. Bei den oben beschriebenen Elektrolytsystemen haben sich die lithiumionenleitenden Elektrolyte aus elektrochemischen Stabilitätsgründen gegenüber den protonenleitenden Systemen durchgesetzt. Aufgrund der verschiedenen Vor- und Nachteile der o. g. Elektrolyte, war es das Ziel einen lithiumionenleitenden Elektrolyten zu entwickeln, der die positiven Eigenschaften der erwähnten Elektrolyte in sich vereinigen sollte. Dieses sollte auf Basis von organisch modifizierten Silanen realisiert werden. Diese Verbindungen vereinigen sowohl anorganische Eigenschaften, wie die mechanische Stabilität als auch organische Eigenschaften, wie die Flexibilität.

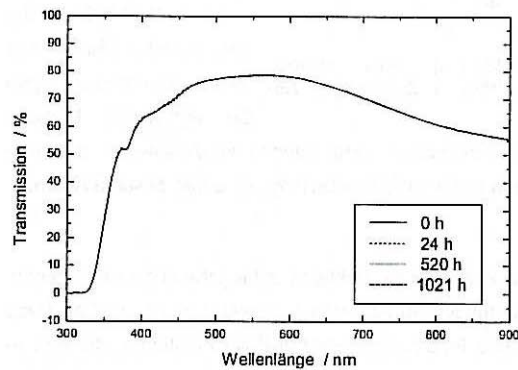
#### **Experimentelles**

Ausgehend von 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS), welches zunächst mit verdünnter Salzsäure vorhydrolysiert wird, werden Tetraethylenglykol als Weichmacher, Lithiumperchlorat als Leitsalz und Zirkonium-IV-propylat als organischer Polymerisationsstarter als weitere Komponenten hinzugegeben. Nach Entfernung der im Sol enthaltenen leichtflüchtigen Komponenten unter Vakuum, erhält man ein transparentes und zähflüssiges Elektrolytsol. Dieses kann direkt in elektrochromen Verbundsystemen eingesetzt werden. Das am INM entwickelte elektrochrome System ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Glas/FTO/WO<sub>3</sub>/Lithiumionenleiter/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO/Glas [4,5,6]. Zur Herstellung eines elektrochromen Verbundsystems wurde das Elektrolytsol z. B. mit Hilfe einer Spritze in zuvor mit einem Abstandshalterband äquidistant verbundenen Funktionsschichten hineingespritzt und im Anschluß thermisch ausgehärtet.

## Ergebnisse und Ausblick

Der oben hergestellte Elektrolyt wurde in seiner Zusammensetzung hin auf eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit hin optimiert, ohne das dabei die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Flexibilität verloren gingen. Die Ionenleitfähigkeit wurde impedanzspektroskopisch gemessen und lag bei Raumtemperatur bei  $\sigma = 3,2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ . Sie liegt damit im Bereich gängiger Polymerelektrolyte.

Für die Anwendung elektrochromer Verglasungen im Architektur- und Kfz-Bereich ist die UV-Stabilität eine grundlegende Eigenschaft. Zur Untersuchung der UV-Stabilität des Elektrolyten wurde dieser in ein Verbundsystem aus zwei FTO-Scheiben gefüllt, ausgehärtet und in einem Sun-Tester über mehrere Wochen einer Bestrahlungsleistung von  $765 \text{ W/m}^2$  ausgesetzt. In Bild 1 sind die Transmissionspektren der Testzelle vor und nach den Bestrahlungstests zu sehen.



**Bild 1:** Transmissionspektren der K-Glas/Elektrolyt/K-Glas-Zelle vor dem Bestrahlungstest und nach 24 und 1021 h, Zellenformat:  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , Elektrolytdicke: 1,1 mm.

lungstests zu sehen. Einerseits erkennt man die sehr gute optische Transmission des Elektrolyten. In der Testzelle beträgt die Transmission 78 % bei 550 nm. Andererseits wird die ausgezeichnete UV-Stabilität des Elektrolyten deutlich. Nach über 1000 h der UV-Bestrahlung sind keine durch die Strahlung verursachten Photogradations- und -delaminationserscheinungen zu beobachten gewesen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Elektrolytqualität in elektrochromen Zellen ist ihr Erinnerungsvermögen („Memory-Effekt“). Zur Untersuchung wurde eine elektrochrome Zelle mit  $-2 \text{ V}$  potentiostatisch für 2 min eingefärbt und vom Schaltgerät getrennt. Im Abstand von mehreren Stunden wurde die Transmission bei 550 nm gemessen. Das gleiche wurde auch im entfärbten Zustand der Zelle durchgeführt. Dazu wurde die eingefärbte Zelle mit  $+1,7 \text{ V}$  potentiostatisch für 2 min entfärbt (Bild 2).

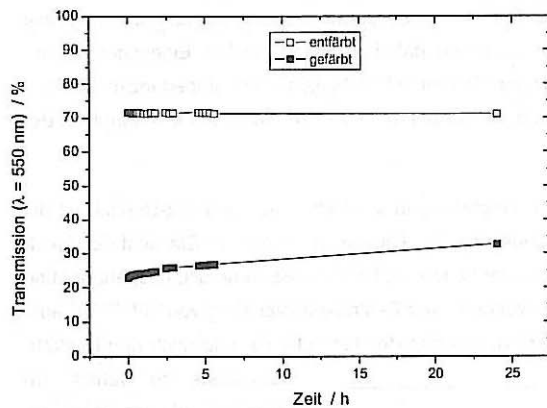


Bild 2: Transmissionsänderung ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) einer elektrochromen Testzelle im ge- und entfärbten Zustand in Abhängigkeit von der Zeit

Man erkennt über den Versuchszeitraum hinweg einen leichten Anstieg der Transmission, der optisch nicht wahrzunehmen ist. Im entfärbten Zustand sind keine Veränderungen zu beobachten gewesen. Beide Effekte sind auf die geringe elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma_{el} < 10^{-8} \text{ S/cm}$ ) des entwickelten Elektrolyten zurückzuführen. Die obigen Ergebnisse zeigen die prinzipielle Eignung des entwickelten Elektrolyten für elektrochrome Verglasungen im Architektur- und Kfz-Bereich. Zudem ist eine Anwendung in elektrochromen Displays eine interessante Alternative zu gängigen Anzeigetechniken.

Künftige Arbeiten zielen darauf, den entwickelten Elektrolyt dahingehend zu modifizieren, dass er auch den Sicherheitsanforderungen im Kfz- und Architekturbereich genügt. Dazu soll, ähnlich wie beim VSG-Glas, eine PVB-haltige Elektrolytfolie entstehen, die den elektrochromen Glasverbund splitterschutztauglich macht.

- 
- [1] C.G. Granqvist, Solid State Ionics, 60 (1993), 213.
  - [2] C.G. Granqvist, Solid State Ionics, 53-56 (1992), 479.
  - [3] T. Gambke, B. Metz, Glastechn. Ber., 62 (1989), 38.
  - [4] B. Munro, P. Conrad, S. Krämer, H. Schmidt, P. Zapp, Solar Energy Materials & Solar Cells, 54 (1998), 131.
  - [5] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug, H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids, 218 (1997), 184.
  - [6] P. Baudry, A.C.M. Rodrigues, M.A. Aegerter and L.O. Bulhoes, Journal of Non-Crystalline Solids, 121 (1990), 319.