

Elektrochrome Schichten und Systeme

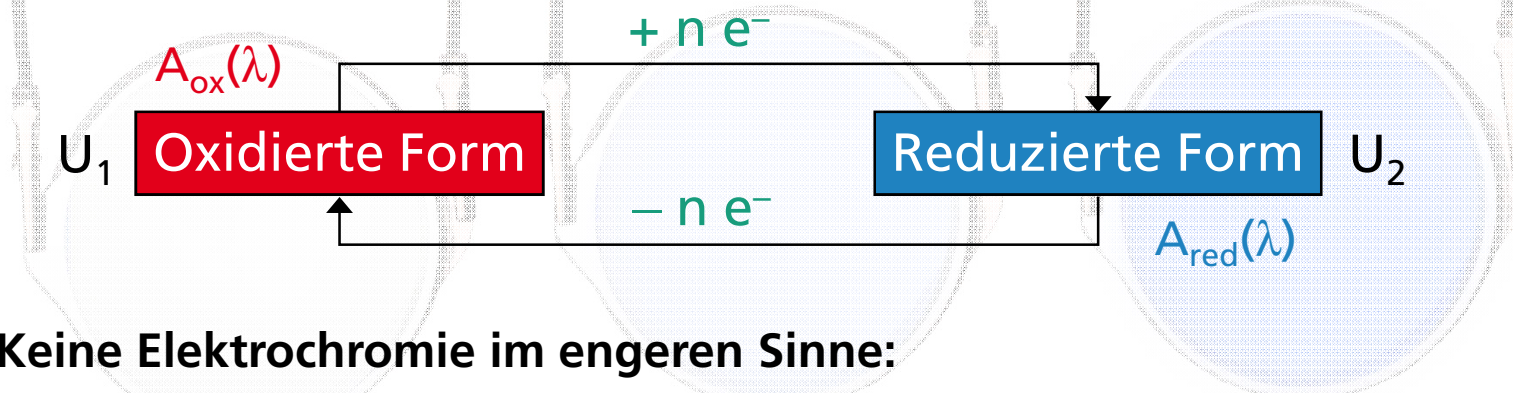
Dr. Uwe Posset

Materials Valley e.V. Workshop
Oberflächenbeschichtungen - Aufbau und Funktion,
13.03.2014, Hanau

- Entwicklungen und Prinzipien
- Elektrochrome Materialien
- Einsatzbereiche, Märkte, Trends

Prinzip der Elektrochromie (EC)

- Änderung der optischen Absorptionseigenschaften (der „Farbe“) unter Elektronenaufnahme (Reduktion) oder –abgabe (Oxidation).
- Redox-Prozesse sind reversibel und finden an Elektroden unter Stromfluss (bei bestimmten elektrischen Potentialen) statt.



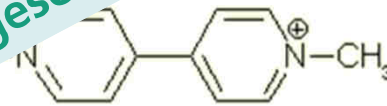
- Keine Elektrochromie im engeren Sinne:
 - Elektrokinetische (SPD) und Flüssigkristall-basierende (PDLC) Systeme
 - Gasochromie (Gas-Festkörper-Reaktion, kein messbarer Stromfluss)

SPD: Suspended Particle Device, PDLC: Polymer-dispersed liquid crystal (device)

Überblick Elektrochrome Systeme (exemplarisch)

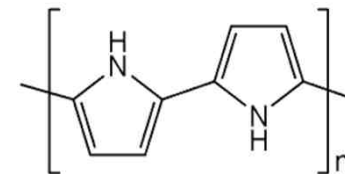
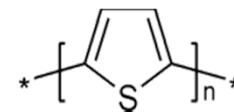
- Übergangsmetalloxide, z.B. WO_3 , MoO_3 , Ni(OH)_2 , Ir(OH)_3 , Co_2O_3 , V_2O_5 , sowie binäre Oxide

- Viologene (1,1'-substituierte Bipyridiliumsalze)



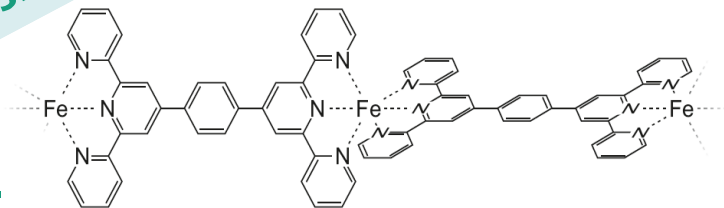
- Metallkoordinationskomplexe, z.B. Prussian Blau ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Hexacyanoferrat, FeHCF), Phthalocyanine

- Leitfähige Polymere, z.B. Polypyrrole, Polythiophene



Polyheteroaromaten

- Koordinationsmolekulare Metallopolymere, z.B. M^{II} -Terpyridylbenzol-Komplexe



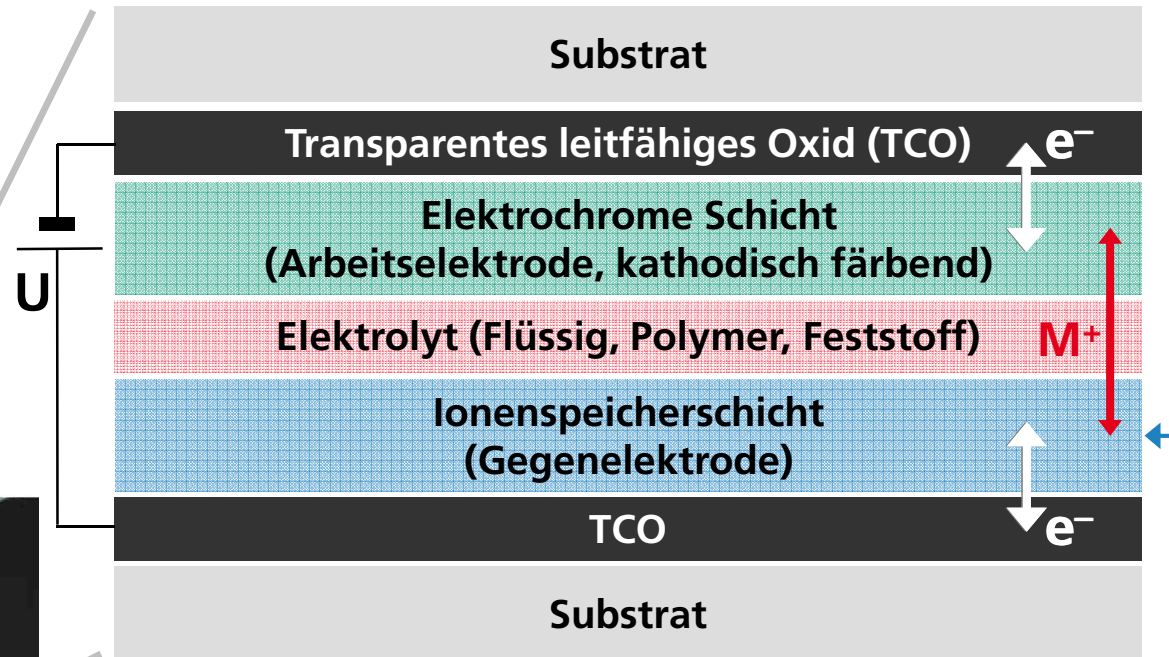
Es existiert eine Vielzahl intrinsisch elektrochromer chemischer Systeme!

Fokussierung auf Materialien, die als Schichten in EC-Fenstern eingesetzt werden (können)

Funktionsprinzip einer 5-Lagen Sandwich-ECD

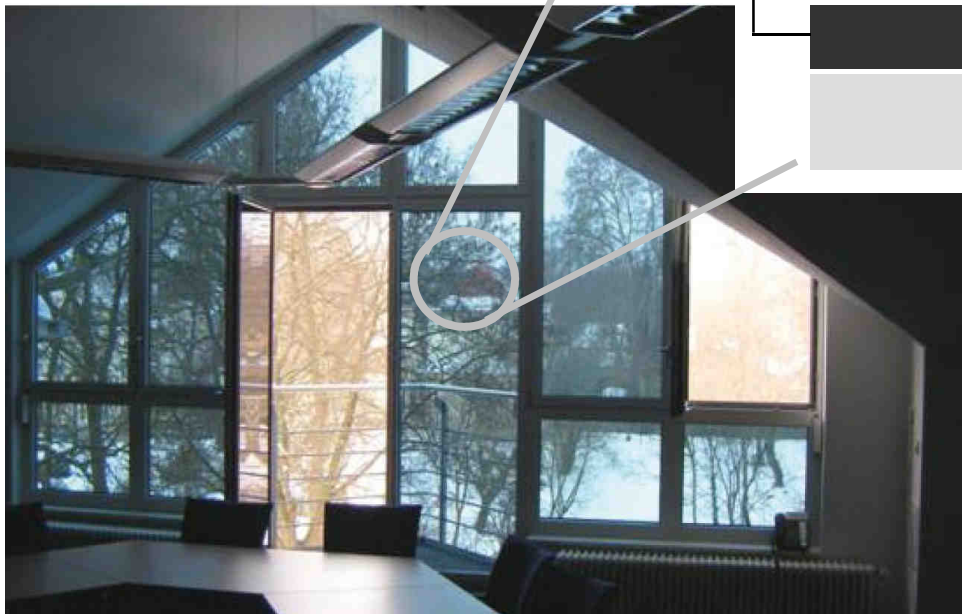
- Typischer Aufbau für Transmissionsmodulation → Fensteranwendung
(Ausnahme: Viologen-basierte elektrochrome Automobil-Rückspiegel)

Typ 3
Wechselseitige
Reduktion/Oxidation
„Ionenshuttle“



anodisch färbend
oder indifferent

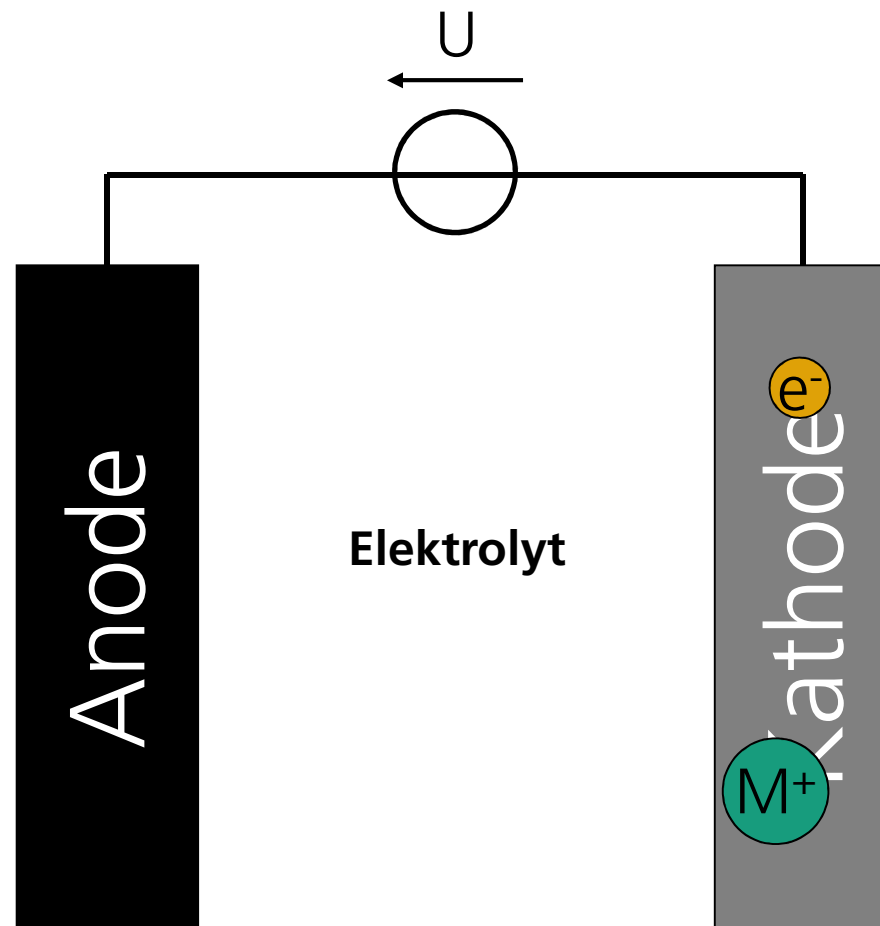
M^+ : meist Li^+ , H^+



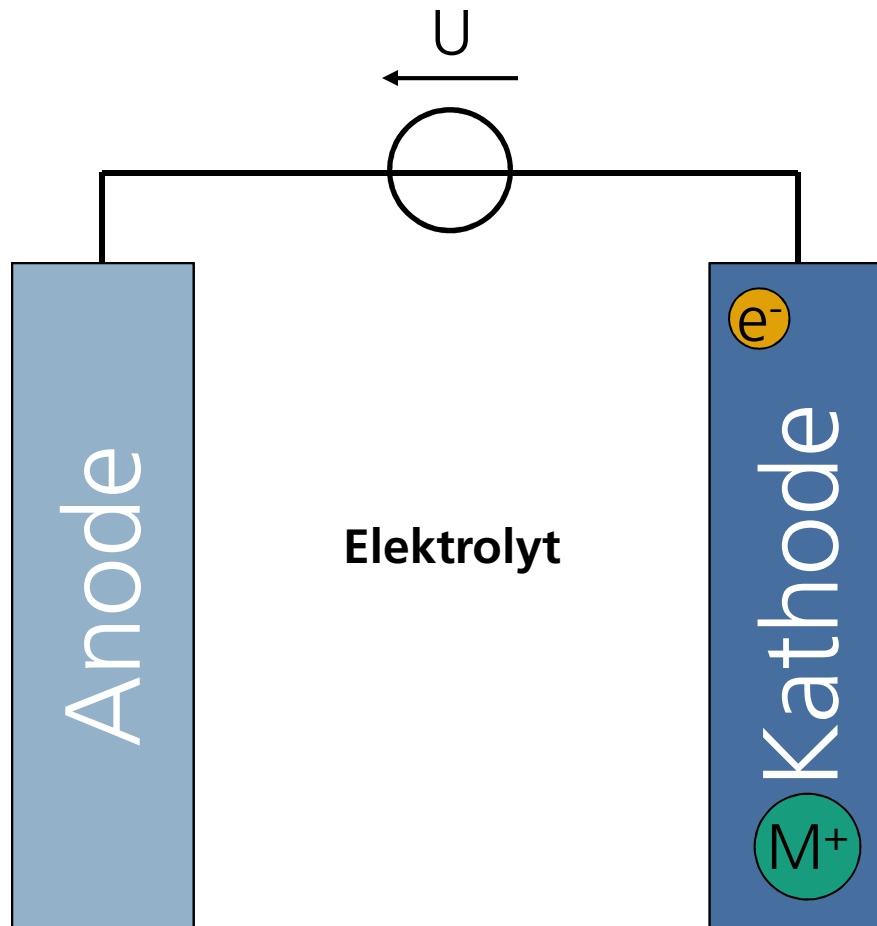
© EControl-Glas GmbH, mit freundlicher Genehmigung

3.03.2014, Hanau

Analogie: Ladevorgang Batterie



Elektrochrome Zelle = Dünnschichtbatterie



Wichtige Parameter

Eigenschaft	Elektrochrome Zelle	Batterie
Energiedichte	Niedrig	Hoch
Spannung	< 2 V	> 5 V
Färbeeffizienz $\eta = \Delta E/Q = \Delta[\log(I_0/I)]/Q$	Hoch Anorg. EC: $\pm 20-80 \text{ cm}^2/\text{C}$ Org. EC: $\pm 100-900 \text{ cm}^2/\text{C}$	-
Ladezeit („Schaltzeit“)	Sekunden – Minuten	Minuten – Stunden
Zyklenfestigkeit	10.000 – 100.000	1.000 – 10.000
Farbvariabilität	Wichtig	egal
Preis	Niedrig	Niedrig

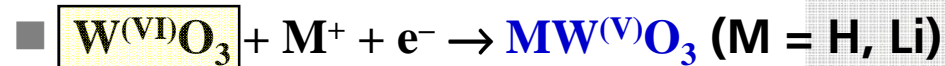
Wirkprinzipien anorganischer Systeme

Farbreaktionen



■ Übergangsmetalloxide

- Reduktion (kathodisch) / Oxidation (anodisch) → Ioneninterkalation → Bildung von Farbzentren (Intervalenz-CT-Übergänge)

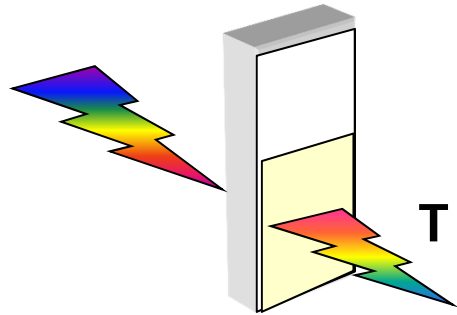


[teils stark vereinfachte Darstellung]

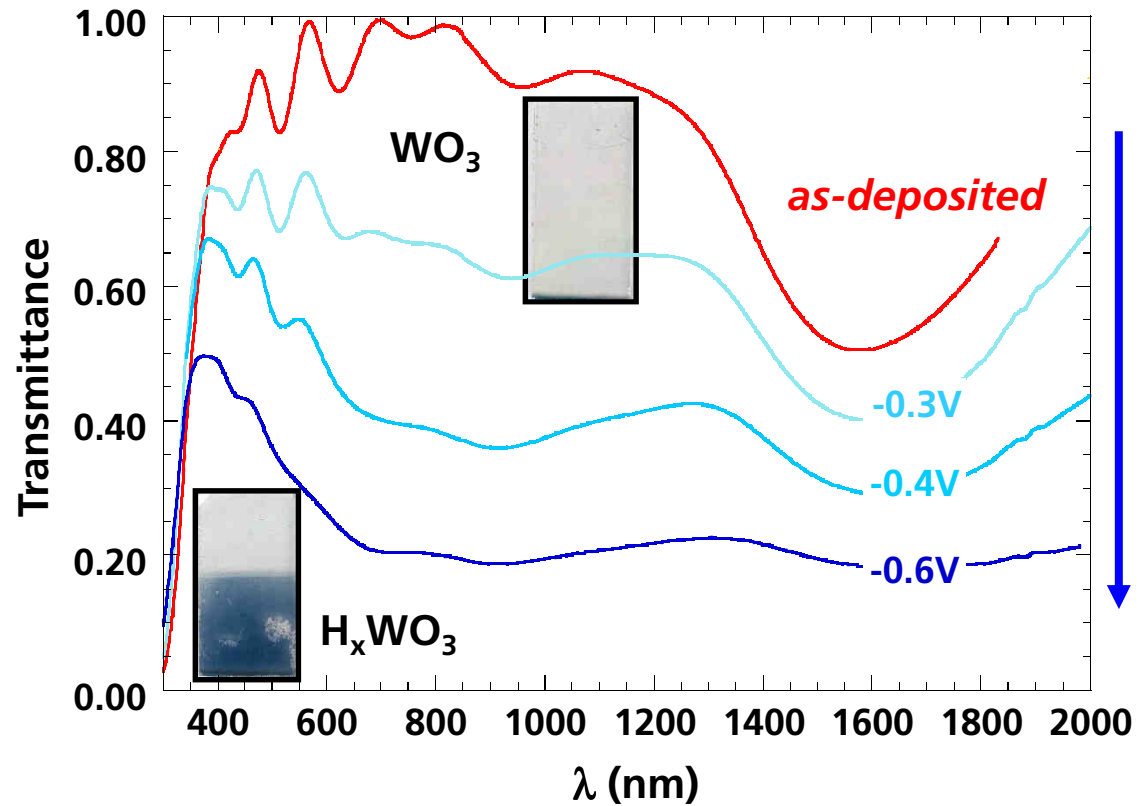
- Abscheidung: Elektrodeposition, CVD, Magnetron-Sputtern (PVD), Sol-Gel, Gepulste Laserabscheidung (PLD), ...

Sekundäre Elektrochrome (sehr schwache Farbreaktion) : Bi_2O_3 , CeO_2 , $LiCoO_2$, $FeO(OH)$
Nutzbar als indifferente Gegenelektroden!

Bsp. Wolframtrioxid (*Pulsed laser deposition*)



$0.7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$ (NIR)
 ↓
 Fast 50 % der solaren Energie



Pt / H₃PO₄ (0.1 M) / WO₃ / FTO, RT, 10⁻¹ mbar

© A. Rougier et al., LRCS-CNRS, Amiens
 Mit freundlicher Genehmigung

Gesputtertes WO_3 in ECONTROL® dimmbarem Glas



© EControl-Glas GmbH, Plauen, mit freundlicher Genehmigung

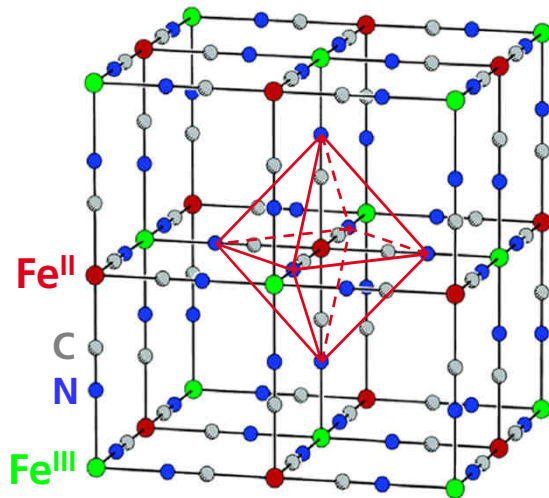


Wirkprinzipien komplexer Systeme

■ Koordinationskomplexe

Everitt's salt

■ Preußisch Blau: $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \leftrightarrow \text{M}_4\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (farblos)



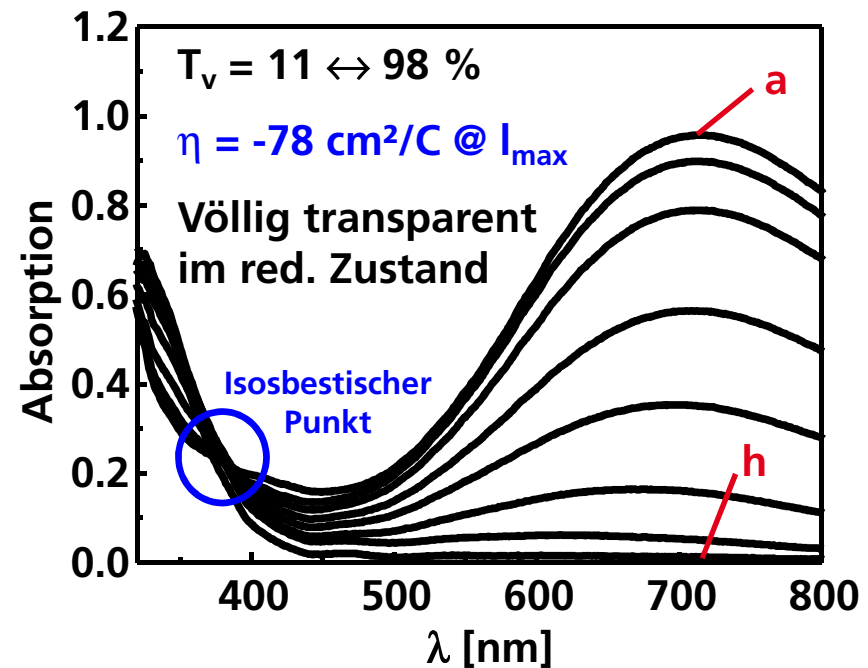
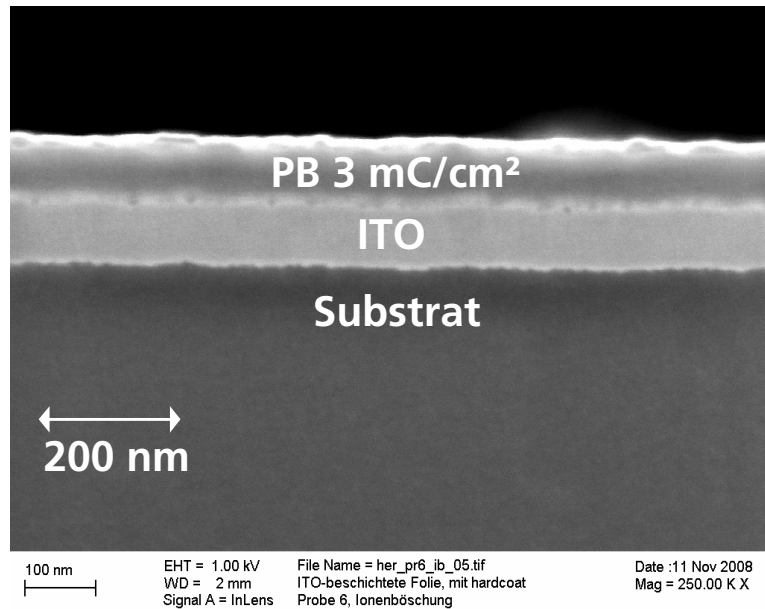
© M.-H. Delville, G. Campet, ICMCB-CNRS, Bordeaux
Mit freundlicher Genehmigung

Komplex	Farbe	
	Reduziert	Oxidiert
CoHCF	Rot-braun	Gelb
InHCF	Farblos	Gelb
PdHCF	Grün	Orange
CoHCF	Grün	Violett
NiHCF	Grau	Gelb
VHCF	Gelb	Blau-grün

(HCF: Hexacyanoferrat)

■ **Abscheidung:** mittels Elektrodeposition oder aus Nanosuspensionen

Bsp. Preußisch Blau (Elektrodeposition)

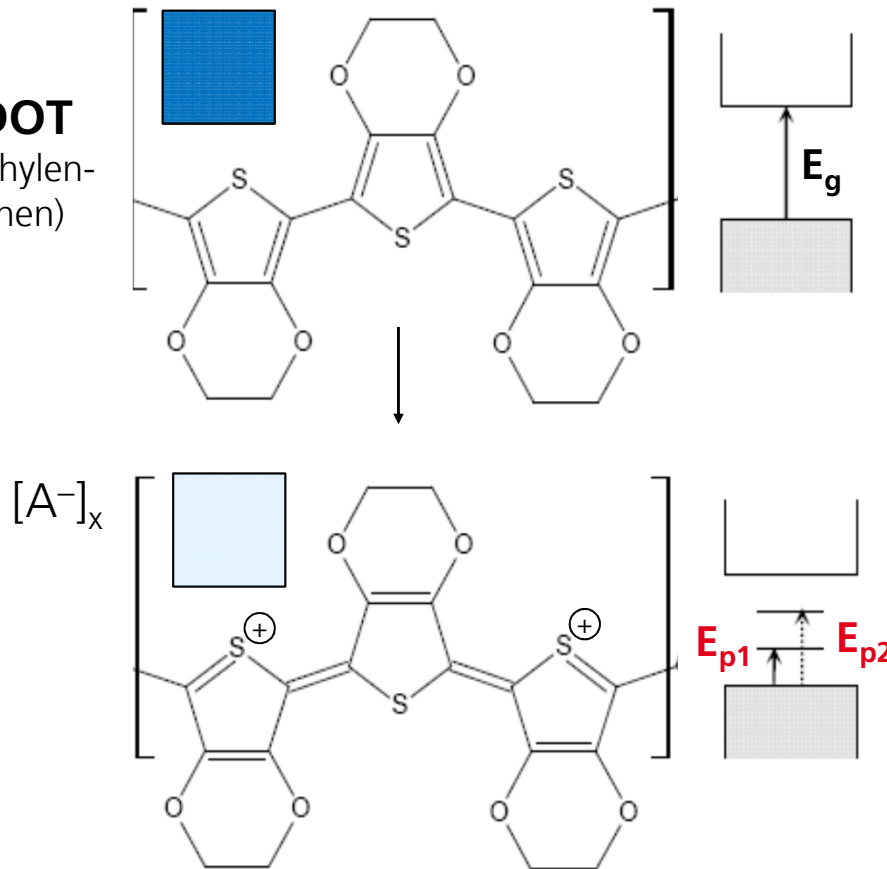


12 mC/cm²
 a) 0.5 V ... h) -1 V vs. Ag⁺/AgCl

© S. Duluard, M.-H. Delville, G. Campet, ICMCB-CNRS, Bordeaux
 Mit freundlicher Genehmigung

Wirkprinzip polymerer Systeme

- **z.B. PEDOT**
Poly(3,4-ethylen-
dioxythiophen)



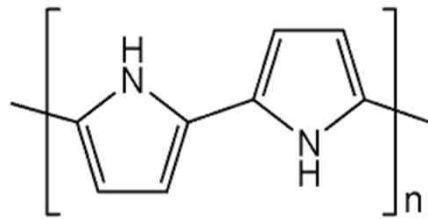
Undotierte,
nichtleitfähige Form
 $\sigma \leq 10^{-5} \text{ S/cm}$

[Polaron]

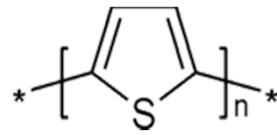
Dotierte, leitfähige
Bipolaron-Form
 $\sigma \leq 10^3 \text{ S/cm}$
(organisches Metall)

- **Abscheidung: Elektropolymerisation, aus Nanosuspensionen, über in-situ chemisch-oxidative Polymerisation**

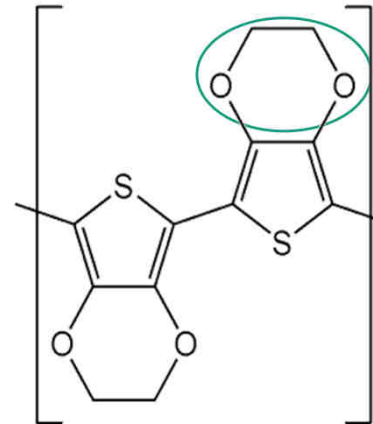
Polymere Systeme



Polypyrrol



Polythiophen



PEDOT



Elektronendonoren,
blocken β -Position

→ geringeres
Oxidationspotential

→ verringerte
Bandlücke

→ Koplanarität, hohe
Konjugationslänge

Hohe Farbvariabilität,

aber häufig keine
hochtransmittiven Zustände!

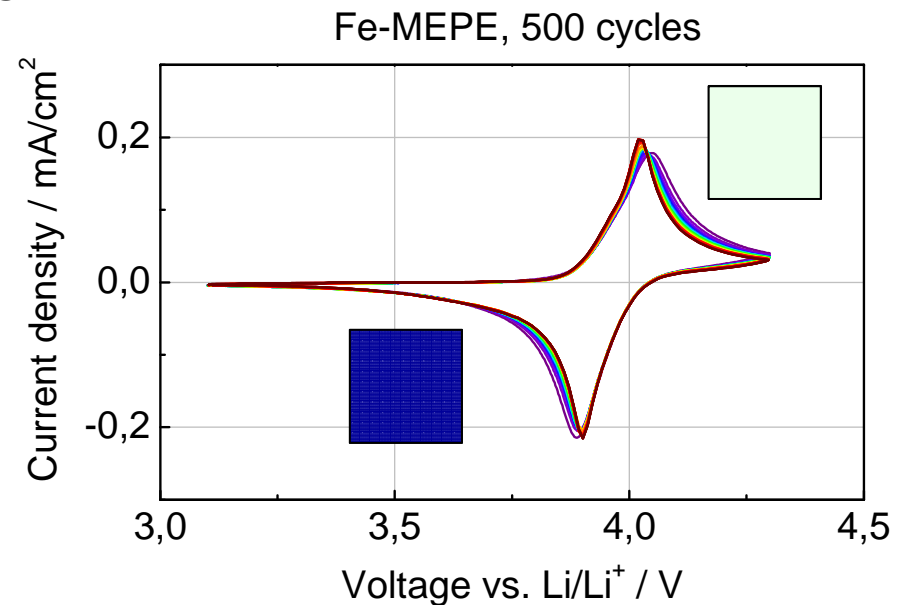
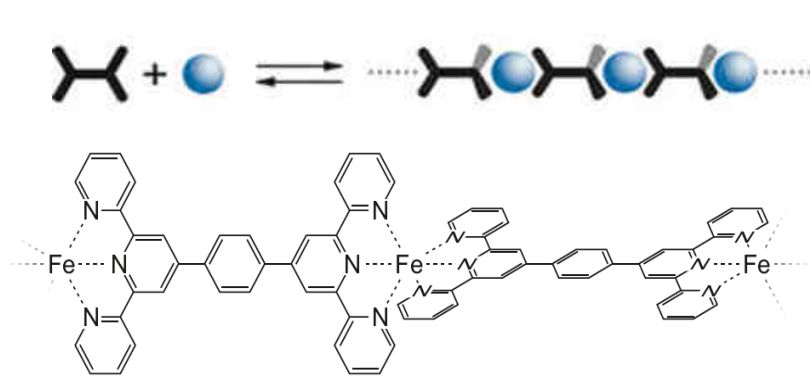
→ Sehr hohe VIS-Transmission

→ $\sigma \leq 1000 \text{ S/cm}$ (dotiert)

→ Rel. hohe therm./photochem. Stabilität

Wirkprinzip von Metallopolymeren

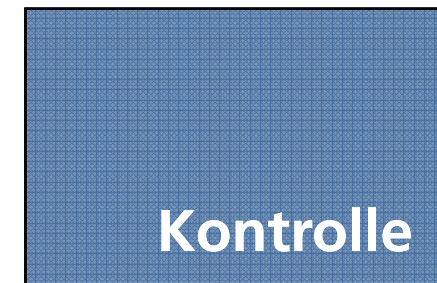
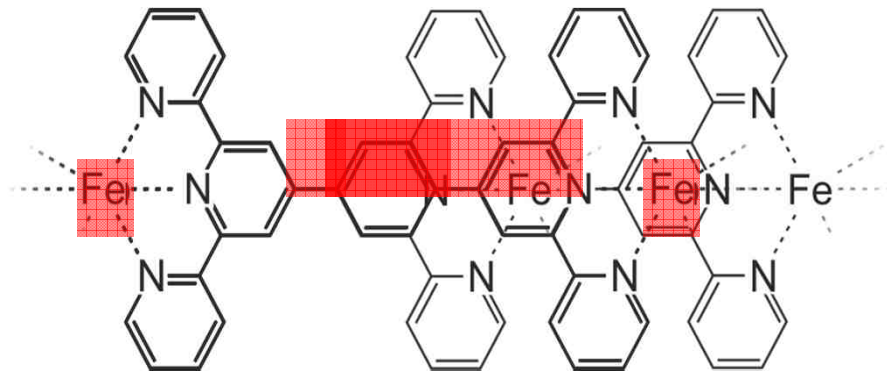
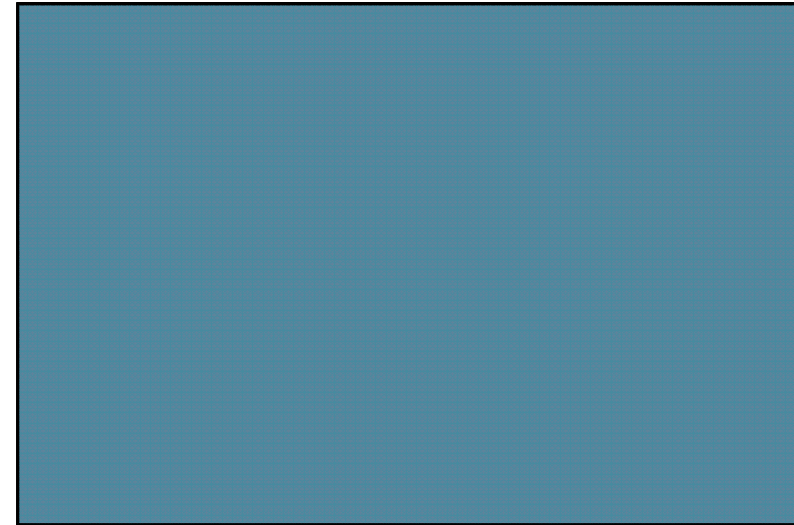
- Einfache Synthese durch Selbstassemblierung
- $[M^{2+}\text{-MEPE}] + A^- \rightleftharpoons A^- [M^{3+}\text{-MEPE}] + e^-$
- Gleichgewicht für $Fe^{2+/3+}$ bei $E \sim 4\text{ V vs. Li/Li}^+$
- Reaktion für $Fe^{2+/3+}$ hochreversibel



Farbvariabilität von Metallo-Polyelektrolyten (MEPE)



Von links nach rechts:
Fe(II), Ru(II) und Co(II) sowie verschiedene Bis-terpyridin-Liganden. Quelle:
Chemische Technologie der Materialsynthese, Univ. Würzburg



Solid-state devices using MEPE

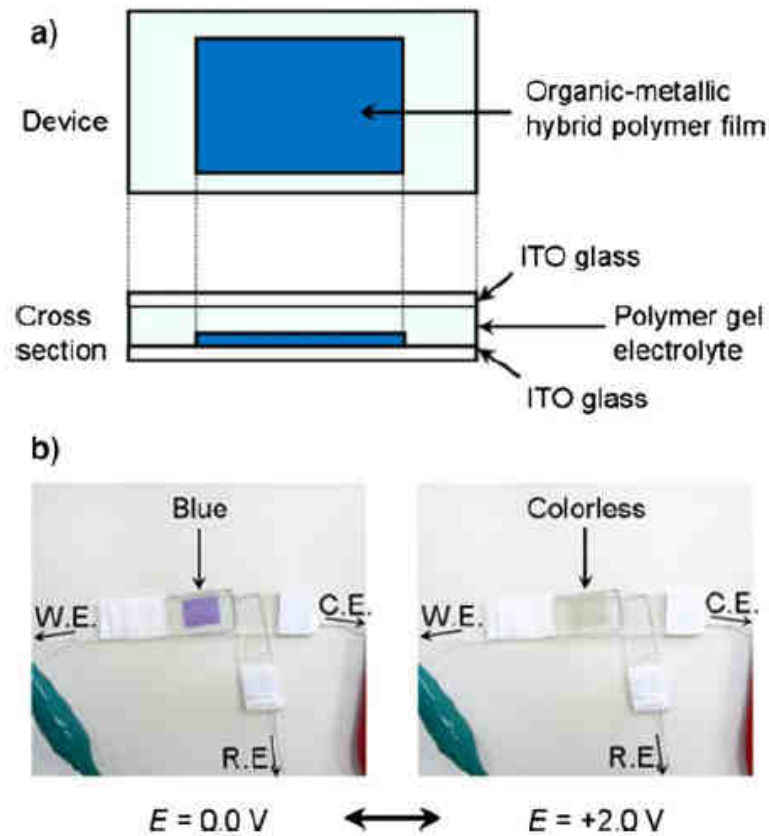


Fig. 2 a Components of an electrochromic solid-state device using a MEPEs film (electrode: ITO; polymer gel electrolyte: polymethylmethacrylate/propylene carbonate/LiClO₄). b Electrochromic behavior of the solid-state device at +3.0 and -3.0 V versus Ag/Ag⁺

Masayoshi Higuchi, Yumeno Akasaka, Taichi Ikeda, Akari Hayashi, Dirk G. Kurth, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2009, 19, 74-78.

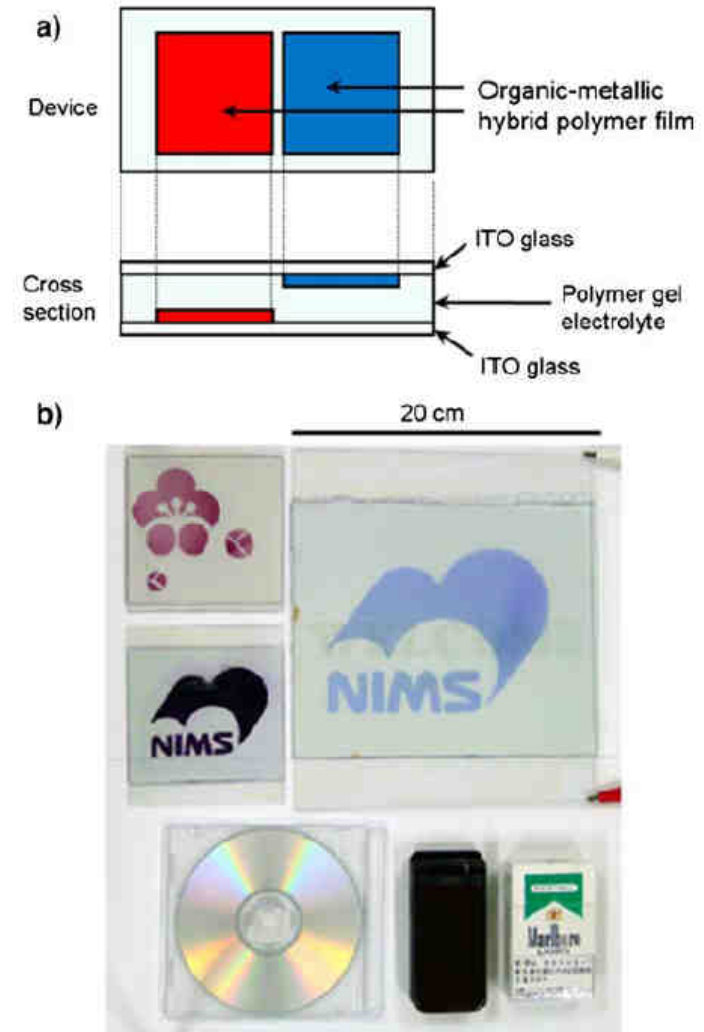


Fig. 3 a Components of an electrochromic solid-state device using two MEPEs films (electrode: ITO; polymer gel electrolyte: polymethylmethacrylate/propylene carbonate/LiClO₄). b 5 and 10 inch size of the electrochromic solid-state devices using Fe(II)-Ru(II)-MEPE and Fe(II)-MEPE

Warum Elektrochromie?



Transmissionsmodulation interessant für viele Anwendungen:

- Intelligenter Licht- und Hitzeschutz:
Brillen, Visiere, Gebäude-, Fahr- & Flugzeugverglasung, Spiegel
- Andere Fenstertypen (Haushaltgeräte...)
- Displays: e-Paper, *Smart labels*, Fälschungsschutz
- Andere (Nischen)Anwendungen (Landwirtschaft, Kleidung...)

Konkurrenztechnologien:

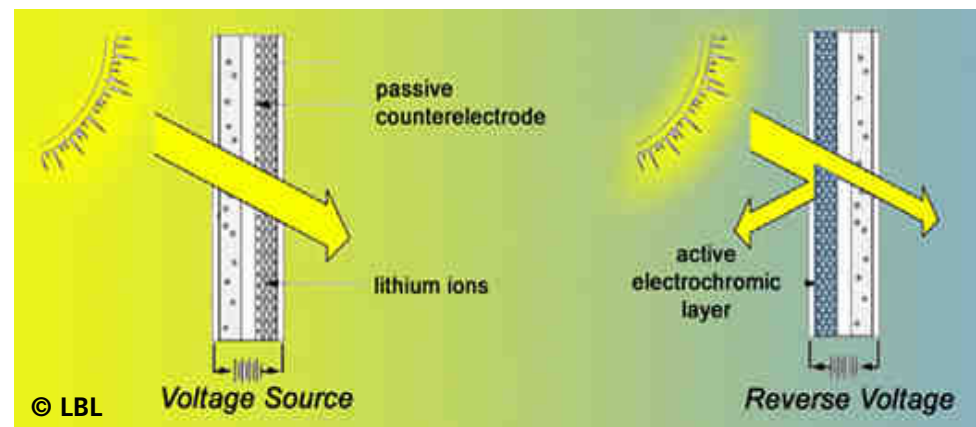
- Photochromie: generell nur begrenzt nutzbar in Innenräumen und bei höheren Temperaturen (inverser T-Effekt)
- Thermochromie: häufig nicht nutzbare Farbumschläge, Opazität
- *Suspended particle devices*, PDLC-Systeme: **Opazität, hohe Betriebsspannungen**

Ultimatives Ziel (Bsp. EC-Verglasung)





- **Solarwärme- & Tageslichtsteuerung zu moderaten Kosten!**
Ziel: 100-250 US\$/m², **Ø derzeit ca. 1000 US\$/m²**
 - Individuelle Gestaltung von Arbeitsplatzumgebungen
 - Verbesserung der Energieeffizienz in Gebäuden*:
Enormes Einsparungspotential (bis 30 %), insbesondere in US und Asien.
 - Verringerung des *Carbon Footprints* der Bevölkerung

*im Vergleich zu herkömmlichen Doppelverglasungen



Wesentliche Vor- und Nachteile der Elektrochromie

- **Memory-Effekt; Energie wird im Idealfall nur beim Schaltvorgang verbraucht (Ausnahme Typ I-Systeme)** 
 - **Farbintensität hängt von Potential und Zeit ab. Stufenlose Regelung der Transmission (Dimming) ist möglich. Immer transparent!**
 - **Kurze Schaltzeiten sind möglich; bei organischen Materialien bis in den sub-Sekundenbereich.**
 - **Niedrige Arbeitsspannungen (üblicherweise wenige V)**
-
- **Kostenintensiver Multilayeraufbau (Faktoren: Abscheidung, Schichtqualität, Haftung, Versiegelung...)** 

EC-Meilensteine

Bildquelle: www.italiancar.net

- 1969: Reversible potentialgesteuerte Einfärbung von WO_3 (Deb)
- 1987: **Gentex NVS®, bisher >100 Mio Stck. weltweit. Umsatz 500 Mio US \$ in 2006 (20 % Marktanteil). Schott-Donnelly, Toyota, Nikon folgen.**
- 1993: EC-Sonnenbrille Nikon; Einführung scheitert (Gewicht, Stromverbrauch).
- 2000: Sage Glass®, 1 x 0.6 m², $\tau_v = 70 \leftrightarrow 4 \%$. Flabeg*, Asahi folgen; NSG, Saint-Gobain, Polytronix mit Konkurrenztechnologien (PDLC)
- 2005: Automobilsonnendach, Saint-Gobain, $\tau_v = 1 \leftrightarrow 16 \%$ / $4 \leftrightarrow 40 \%$
→ nur Nischenmarkt (Ferrari SuperAmerica).
- 2010: Gründung von YNVISIBLE: PEDOT ECDs - „Bringing EC to everyday objects.“
- 2012: ■ Saint-Gobain übernimmt Sage Electrochromics, Inc.
■ View, Inc. startet (Ex-Soladigm)
■ EControl-Glas GmbH: 1,8 x 3 m² & Sonderformate (2500 m² in 2013 ↗)

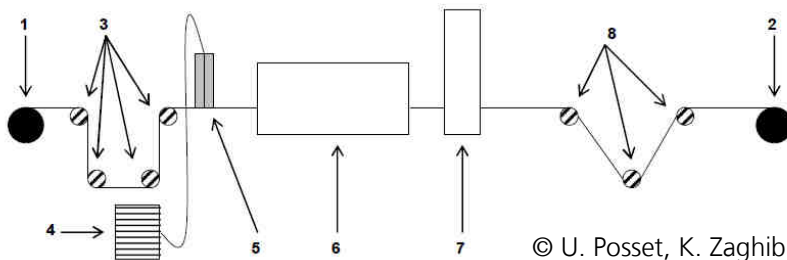
*jetzt EControl-Glas GmbH

Trend: Kunststoffkompatible Technologien

“A current trend is to apply 'smart glass' principles to a flexible film which opens up a whole new world of green, low-cost and commercially viable possibilities”

Thin-film 'smart glass' puts rivals in the shade, European Commission RTD Top Story, 2013.

- **Energieeffizienz (LCA)**
- **Mechanische Flexibilität**
- **Gewicht**
- **Nachrüstbarkeit**
- **Hoher Durchsatz (Produktion)**



(Anwendungsbeispiel)

„If ECDs could be made on plastic substrates they could easily be introduced in the automotive market”

Carl M. Lampert, Star Science, 2003

„Production costs and process simplification are major issues for large area switchables.”

Carl M. Lampert, Star Science, 2004

Trend: Kunststoffkompatible Technologien

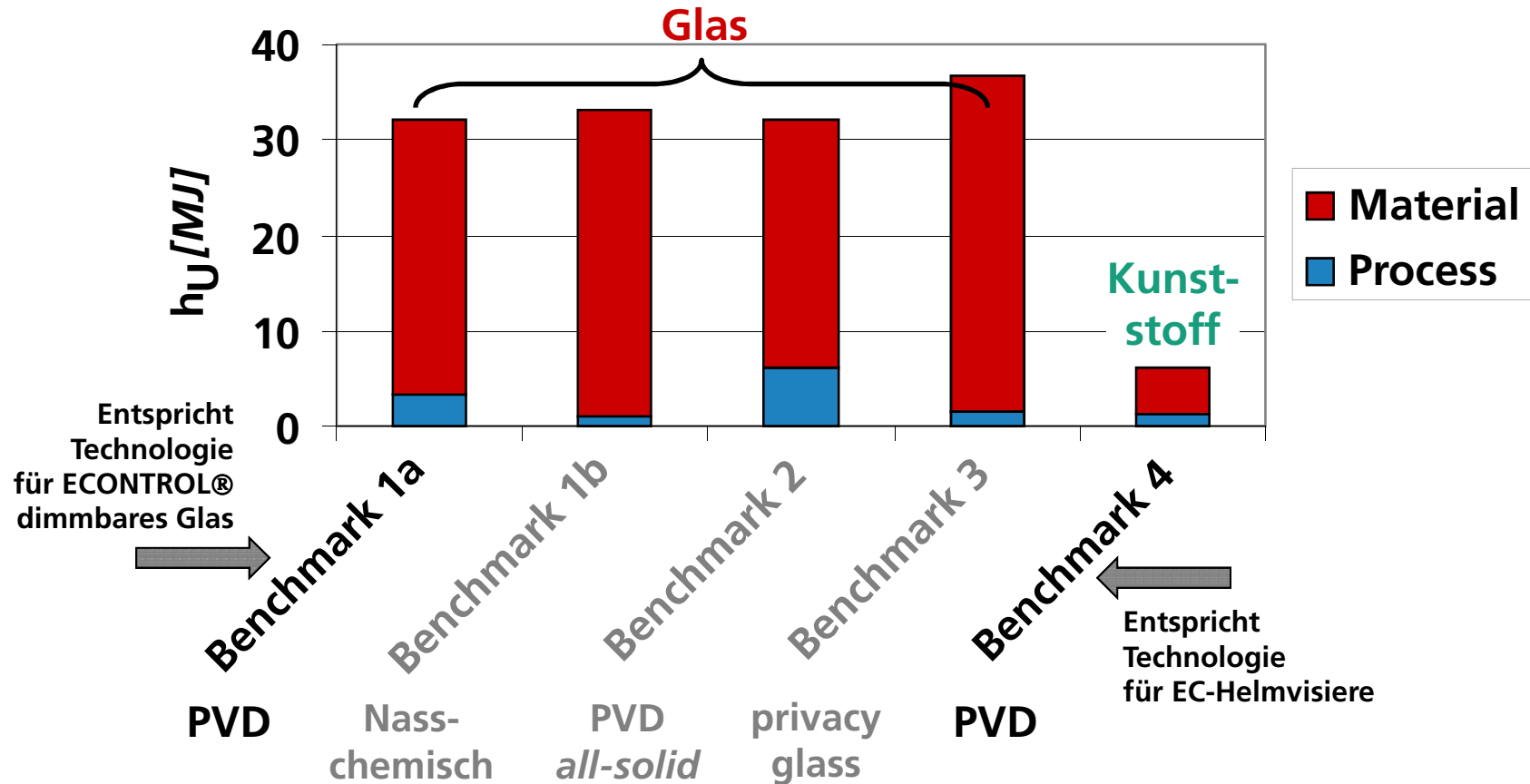
■ Elektrochrome Visiere



- Fa. **Chromogenics**: $[WO_3 \text{ vs. } Ni_xV_yO_z]$ (DC-Magnetron-gesputtert).
 $T = 35 \leftrightarrow 70 \%$ (550 nm) / $\tau \approx 50 \text{ s}$, grau im Dunkelzustand.
- Fa. **Bekaert**: *Roll-to-roll*-Prozess für anorganische monolithische ECDs.
[Entwicklung eingestellt]

Benchmarking: Aufgewendete Primärenergie pro funktioneller Einheit

Primary Energy as Lower Calorific Value (h_U) per Functional Unit ($20 \times 30 \text{ cm}^2$)

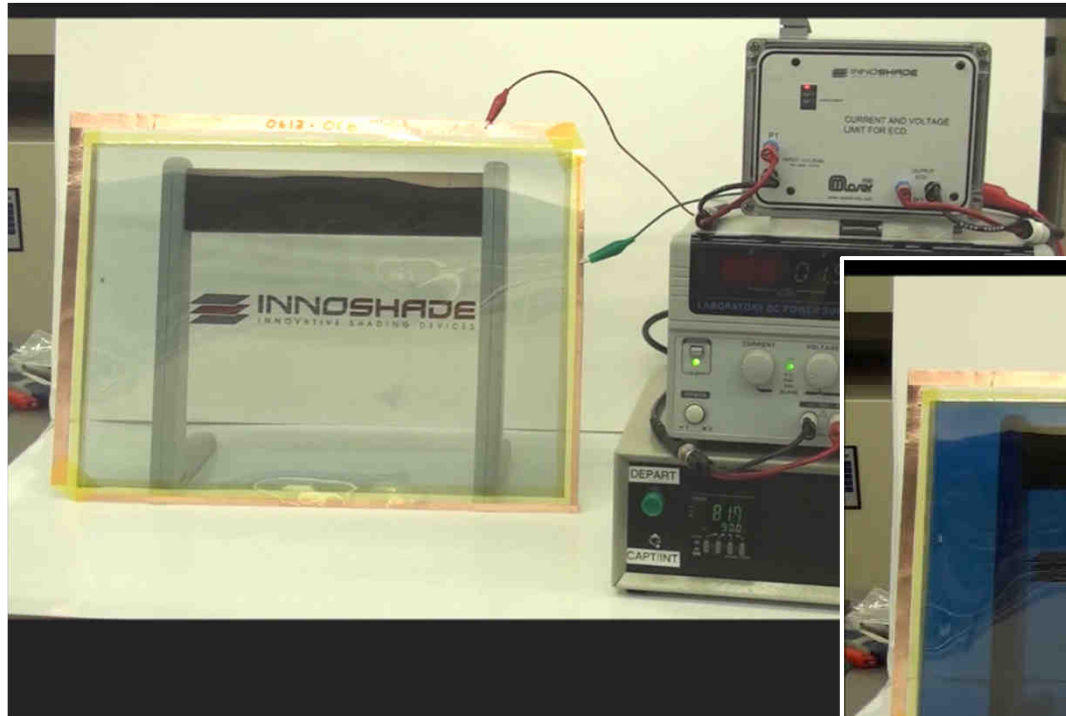


U. Posset, M. Harsch, A. Rougier, B. Herbig, G. Schottner, G. SEXTL, *RSC Advances*, **2012**, 2, 5990–5996

Materials Valley e.V. Workshop Oberflächenbeschichtungen - Aufbau und Funktion, 13.03.2014, Hanau

© Fraunhofer

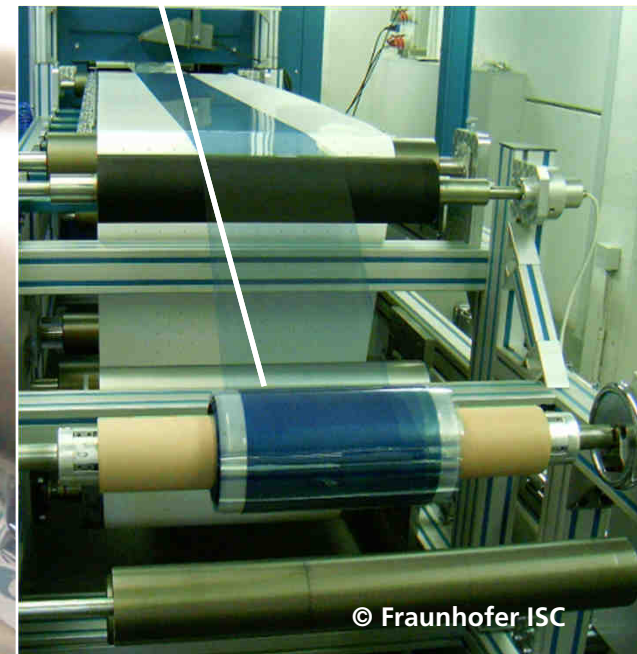
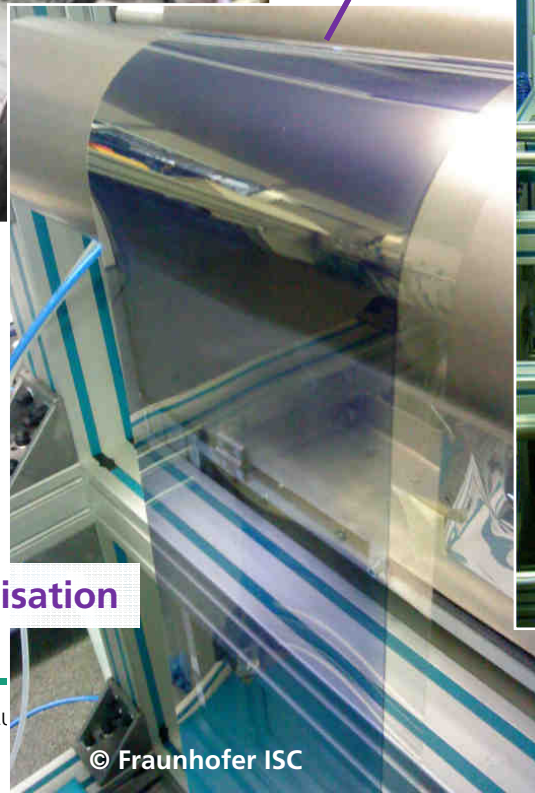
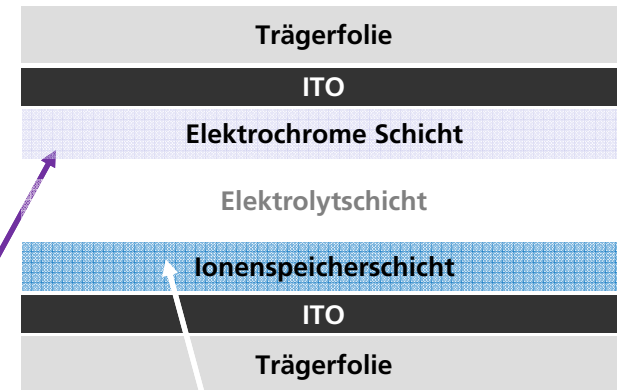
Neue EC-Folientechnologie



**Zyklusstabilität unter
Laborbedingungen: 150.000**

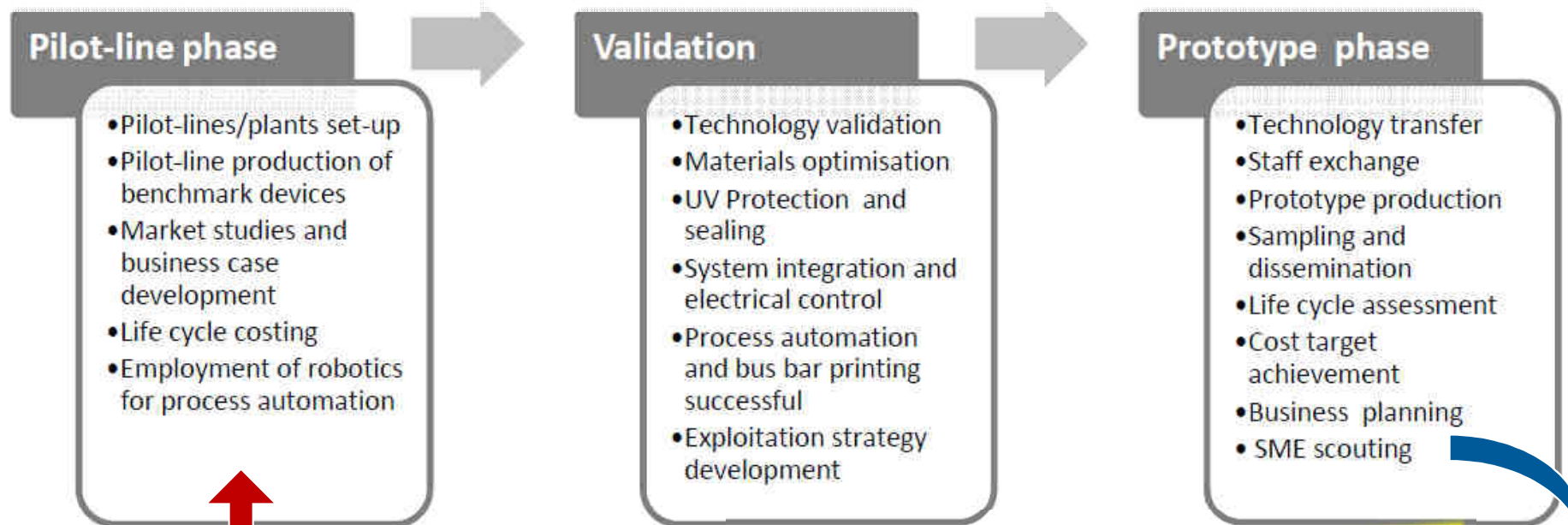
www.youtube.com/watch?v=kGvWHMQntS0

Elektrodenherstellung (R2R)

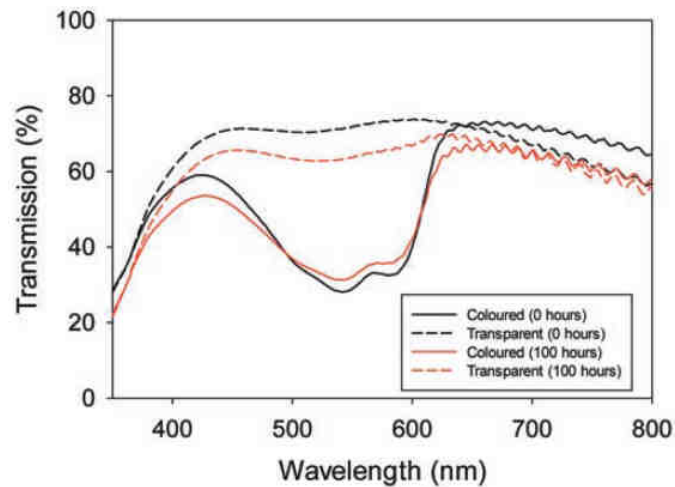


In-situ polymerisation

Industrialisierung



Weitere Trends: Verknüpfung EC-OPV (R2R)



Magenta-farbenes EC Polymer

J. Jensen, H. F. Dam, J. R. Reynolds, A. L. Dyer, F. C. Krebs, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2012**, 50, 536-545.

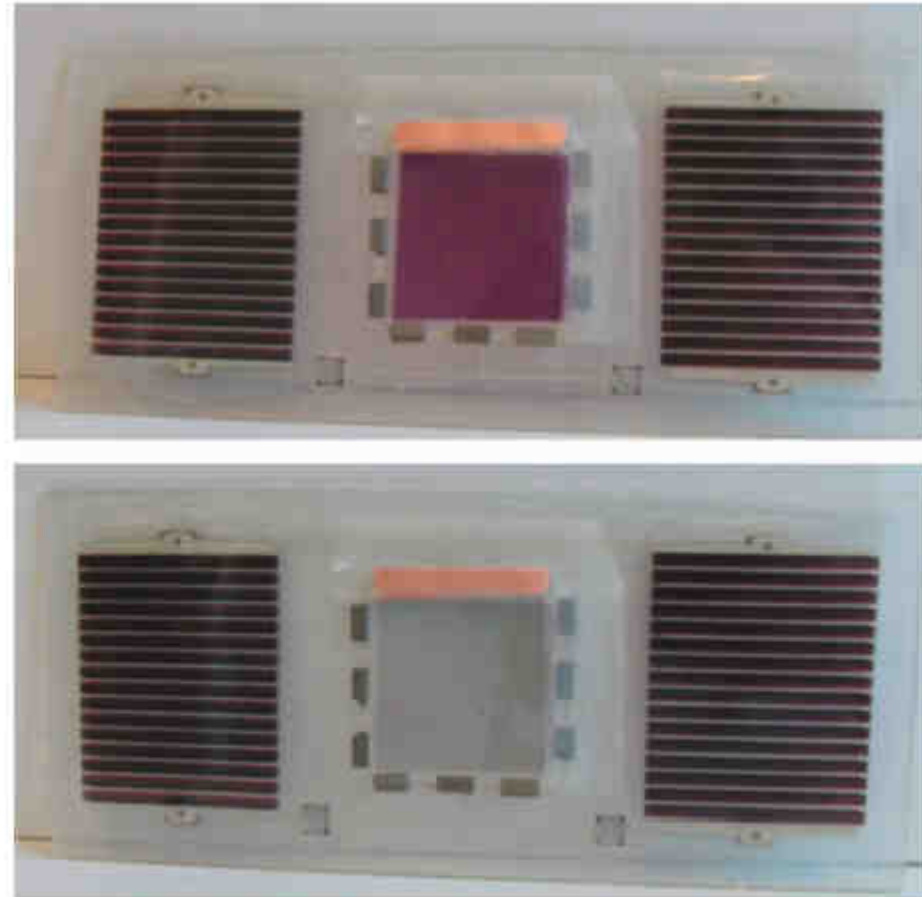
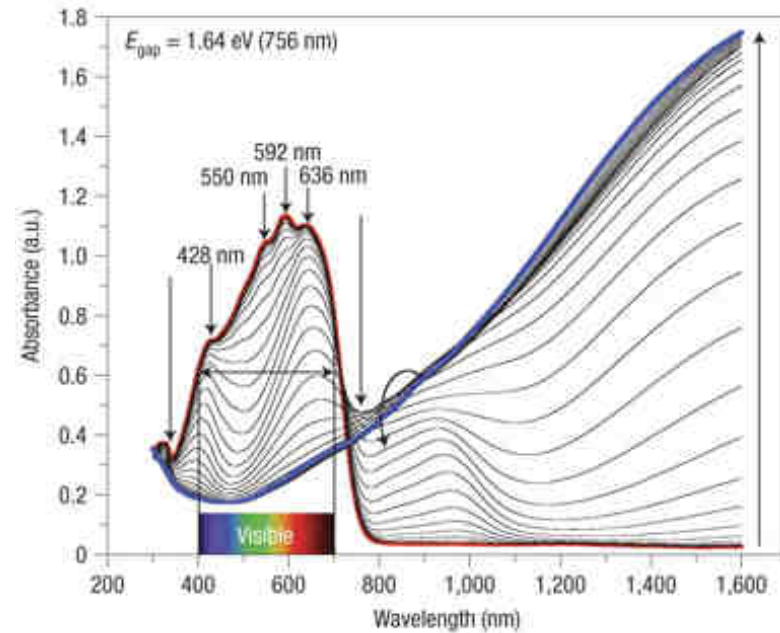
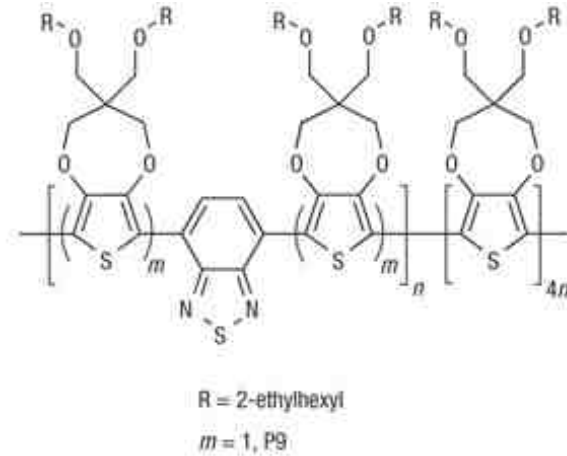
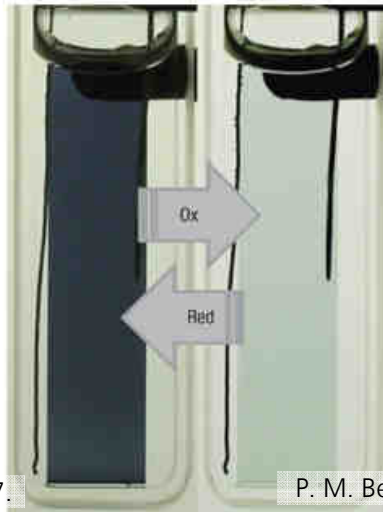


FIGURE 10 Demonstrator device, powered by polymer solar cells (far left and far right), with ECP-Magenta/MCCP ECD in the center. Contact to the ECD is made with printed circuitry from the solar cells to nickel sponges (seen around the periphery of the ECD), and the device is switched by pressing of buttons located at the bottom of the device.

Weitere Trends: Farbneutrale Systeme, Multi-EC



The new black

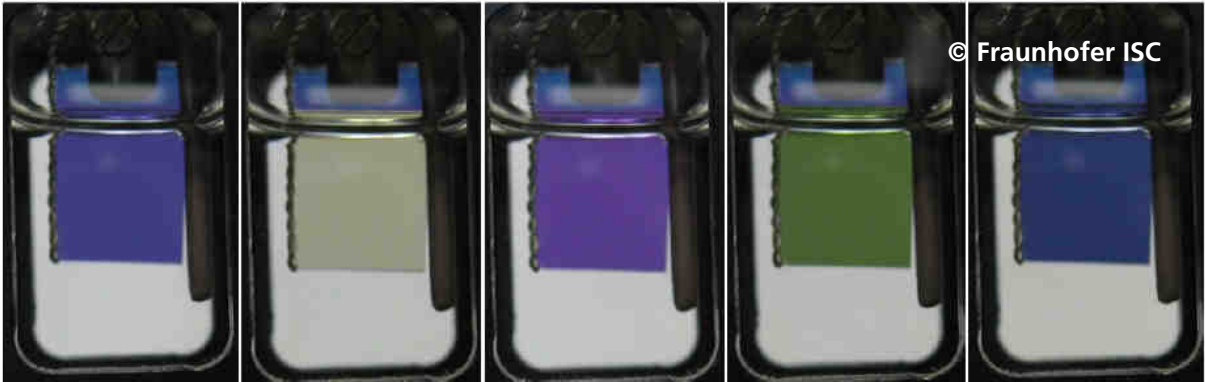


F.C. Krebs, *Nature Materials*, **2008**, 7, 766-767.

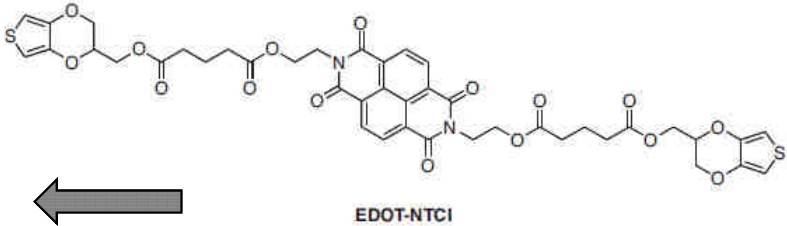
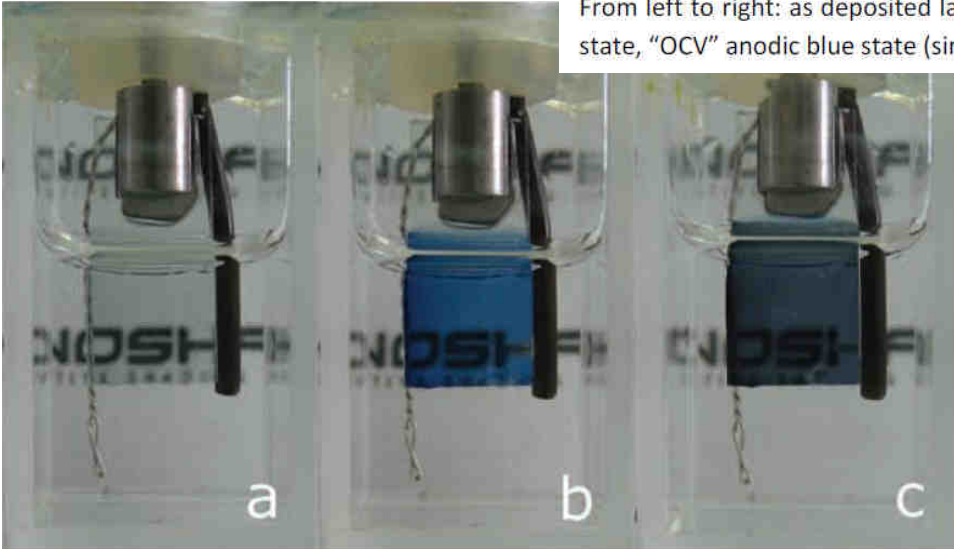
P. M. Beaujuge, S. Ellinger, J. R. Reynolds, *Nature Materials*, **2008**, 7, 795-799.

Weitere Trends: Farbneutrale Systeme, Multi-EC

M. Schott, M. Beck, U. Posset
unveröffentlichte Ergebnisse



From left to right: as deposited layer, colorless oxidized state, "OCV" cathodic purple state, green reduced state, "OCV" anodic blue state (similar to as deposited state).



a) 0.4 V, b) -0.6 V, c) -1.4 V vs. Fc/Fc⁺

M. Sassi, M. M. Salamone, R. Ruffo, C. M. Mari, G. A. Pagani,
L. Beverina, *Advanced Materials*, **2012**, 24, 2004–2008.

**Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!**



Dr. Uwe Posset

Neunerplatz 2
97082 Würzburg

Tel.: +49 931 4100-638 uwe.posset@isc.fraunhofer.de
www.isc.fraunhofer.de



ACKNOWLEDGMENT: The research leading to some of the shown results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7) under grant agreement n° 200431 (INNOSHADE) and n° 604204 (EELICON).

ZAHA HADID ARCHITECTS

Quellenverzeichnis

- D. J. Barclay et al, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 911.
- J. G. H. Mathew et al, J. Non-Cryst. Solids 218 (1997) 342.
- E. Ökzan et al, Solid State Ionics 149 (2002) 139.
- D. Cummins et al, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11449.
- R. D. Rauh et al, Electrochim. Acta 46 (2001) 2023.
- R. J. Mortimer et al, J. Mater. Chem. 15 (2005) 2226.
- N. R. de Tacconi et al, Chem. Mater. 15 (2003) 3046.
- S. Kirchmeyer et al, J. Mater. Chem. 15 (2005) 2077.
- C. M. Lampert, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 76 (2003) 489.
- M. Zinzi, Buildings and Environment 41 (2005) 1262.
- S. Selkowitz, Building Enclosure Science and Technology Conference, Minneapolis, 2008.
- www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Jan/electro-windows.html (2007)
- R. Sullivan et al., Proceedings of Windows Innovations, Toronto, 1995.
- N. Limb, Glass Mag. 50 (2000) 34.
- J. R. Platt, J. Chem. Phys. 34 (1961) 862.
- S. K. Deb, Applied Optics Suppl. 3 (1969) 192.
- P. Letocart, Saint-Gobain, 7th Int. Meeting on Electrochromism (IME-7), Istanbul, 2006.
- Proceedings of the 8th International Meeting on Electrochromism (IME-8), Seoul, 2008.
- A. Rougier et al. Appl. Surf. Science, 153 (1999) 1.
- S. Duluard, B. Ouvrard, A. Cochet, G. Campet, U. Posset, G. Schottner, M.-H. Delville, J. Phys. Chem. B 2010, 114, 7445.
- M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi, D. G. Kurth, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 19, 2009, 74-78.
- Thin-film 'smart glass' puts rivals in the shade, European Commission RTD Top Story, 2013.
- U. Posset, M. Harsch, A. Rougier, B. Herbig, G. Schottner, G. Sextl, RSC Advances, 2012, 2, 5990–5996
- M. Sassi, M. M. Salamone, R. Ruffo, C. M. Mari, G. A. Pagani, L. Beverina, Advanced Materials, 2012, 24, 2004–2008.
- J. Jensen, H. F. Dam, J. R. Reynolds, A. L. Dyer, F. C. Krebs, J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 2012, 50, 536-545.
- F.C. Krebs, Nature Materials, 2008, 7, 766-767.
- P. M. Beaujuge, S. Ellinger, J. R. Reynolds, Nature Materials, 2008, 7, 795-799.

Allg. Literatur und Übersichtsartikel

- [Electrochromism and Electrochromic Devices](#), Monk, Mortimer, and Rosseinsky, Cambridge University Press, 2007
- Handbook of Inorganic Materials, C. G. Granqvist, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- R. J. Mortimer et al, Electrochromic organic and polymeric materials for display applications, Displays 27 (2002) 1.
- P. Nitz, A. Wagner, BINE themeninfo I/2002, FIZ Karlsruhe.
- R. Baetens, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 87-105.

*Guter Einstieg in
die EC-Thematik*