

Neuartige Elektrodenmaterialien auf der Basis von Metallo-Polyelektrolyten und Hybridpolymeren für elektrochrome Fenster

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Marco Schott

aus Karlstadt

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

19. März 2015

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Dirk G. Kurth

2. Gutachter: Prof. Dr. Peer Löbmann

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Dirk G. Kurth

2. Prüfer: Prof. Dr. Peer Löbmann

3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

22. Juli 2015

Doktorurkunde ausgehändigt am

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2010 bis Dezember 2013 am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC unter der Leitung von Prof. Dr. Dirk G. Kurth erstellt.

„Es kommt nicht darauf an, mit dem Kopf durch die Wand zu rennen, sondern mit den Augen die Tür zu finden.“

Werner von Siemens

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Elektrochromie | 3 |
| 2.1.1 | Entwicklungen elektrochromer Elemente | 6 |
| 2.1.2 | Überblick über elektrochrome Materialien | 8 |
| 2.1.3 | Aufbau und Funktionsweise eines elektrochromen Elements (ECDs) | 13 |
| 2.1.4 | Kenngößen für elektrochrome Materialien | 15 |
| 2.1.5 | Elektrochemische Grundlagen | 20 |
| 2.2 | Chemische Aspekte der eingesetzten Gegenelektroden | 23 |
| 2.2.1 | Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und Titanvanadiumoxid ($TiVO_x$) | 23 |
| 2.2.2 | Preußisch Blau (PB) | 24 |
| 2.3 | Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE) | 26 |
| 2.4 | Elektronentransferprozesse in MEPEs | 31 |
| 2.5 | Sol-Gel-Prozess und ORMOCER [®] e | 32 |
| 2.6 | Beschichtungs- und Messmethoden | 36 |
| 2.6.1 | Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren | 36 |
| 2.6.2 | Tauchbeschichtung (<i>dip-coating</i>) | 37 |
| 2.6.3 | Ellipsometrie | 39 |
| 2.6.4 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 41 |
| 3 | Zielsetzung der Arbeit | 43 |
| 4 | Experimenteller Teil | 45 |
| 4.1 | Chemikalienverzeichnis | 45 |
| 4.2 | Synthese der Liganden | 46 |
| 4.3 | Synthese von $Fe(ph-tpy)_2$ | 46 |
| 4.4 | Synthese von Fe-MEPE | 47 |
| 4.5 | Darstellung der verwendeten ORMOCER [®] e | 47 |
| 4.6 | Herstellung der elektrochromen $Fe(ph-tpy)_2$ - und Fe-MEPE-Schichten | 49 |
| 4.6.1 | Herstellung der Beschichtungslösungen | 49 |
| 4.6.2 | Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren | 49 |
| 4.6.3 | Tauchbeschichtung (<i>dip-coating</i>) | 50 |
| 4.7 | Galvanostatische Abscheidung der PB-Schichten | 50 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.8 | Messmethoden | 51 |
| 4.8.1 | Viskosimetrie | 51 |
| 4.8.2 | UV/Vis-Spektroskopie | 51 |
| 4.8.3 | Colorimetrie | 52 |
| 4.8.4 | Messung der diffusen Lichtstreuung (Haze) | 52 |
| 4.8.5 | Ellipsometrie | 52 |
| 4.8.6 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 52 |
| 4.8.7 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)..... | 53 |
| 4.8.8 | Kontaktwinkelmessung | 53 |
| 4.8.9 | Gitterschnitt und Crockmeter | 53 |
| 4.8.10 | Elektrochemische und <i>in-situ</i> spektroelektrochemische Messungen | 55 |
| 4.8.11 | XANES und EXAFS-Messungen | 57 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 59 |
| 5.1 | Eingesetzte Substrate mit TCO-Schicht | 59 |
| 5.2 | Elektrochrome Materialien | 61 |
| 5.2.1 | Fe(ph-tpy) ₂ | 61 |
| 5.2.2 | Fe-MEPE..... | 67 |
| 5.3 | Einbettung der elektrochromen Materialien in eine Polymermatrix | 94 |
| 5.3.1 | Einbettung von Fe(ph-tpy) ₂ in eine ORMOCER [®] -Matrix | 95 |
| 5.3.2 | Einbettung von Fe-MEPE in eine ORMOCER [®] -Matrix..... | 103 |
| 5.4 | Materialien für die Gegenelektrode | 141 |
| 5.4.1 | ITO (<i>indium doped tin oxide</i>)..... | 141 |
| 5.4.2 | Titanvanadiumoxid (TiVO _x) | 144 |
| 5.4.3 | Preußisch Blau (PB) | 146 |
| 5.5 | Elektrochrome Elemente (ECDs) | 153 |
| 5.5.1 | ECD mit ORMOCER [®] /Fe-MEPE und TiVO _x | 154 |
| 5.5.2 | ECD mit ORMOCER [®] /Fe-MEPE und PB..... | 156 |
| 5.5.3 | ECD mit ORMOCER [®] /Fe-MEPE und V ₂ O ₅ | 159 |
| 6 | Zusammenfassung..... | 161 |
| 7 | Summary | 163 |
| 8 | Anhang | 165 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 195 |
| 10 | Publikationen | 203 |

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|--|
| Abb. | Abbildung |
| AIBN | 2,2'-Azodiisobutyronitril |
| AZO | Aluminium doped zinc oxide (Aluminium-dotiertes Zinkoxid, ZnO:Al) |
| BSE | Backscattered electrons (Rückstreuelektronen) |
| CE | Counter electrode (Gegenelektrode) |
| CIE | Commission Internationale de l'Éclairage (Internationale Beleuchtungskommission) |
| CNT | Carbon nanotube |
| CPQ | Cyanophenylparaquat |
| CR | Contrast ratio (Kontrastverhältnis) |
| CT | Charge transfer |
| CV | Cyclovoltammetrie |
| CVD | Chemical vapor deposition |
| DBU | Diazabicycloundecen |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EC | Ethylencarbonat |
| ECD | Electrochromic device (elektrochromes Element) |
| EDOT | 3,4-Ethylendioxythiophen |
| EDX | Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) |
| EMC | Ethylenmethylcarbonat |
| ET | Elektronentransfer |
| ETL | Elektrophoretische Tauchlackierung |
| EXAFS | Extended X-ray absorption fine structure |
| FTO | Fluorine doped tin oxide (Fluor-dotiertes Zinn(IV)-oxid, SnO ₂ :F) |
| HCF | Hexacyanoferrat |
| HOMO | Highest occupied molecular orbital |
| HP | Hauptprodukt |
| HT | Hochtemperaturphase |
| ITO | Indium doped tin oxide (Zinn-dotiertes Indium(III)-oxid, In ₂ O ₃ :Sn) |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------|---|
| IVCT | Intervalence charge transfer |
| LbL | Layer-by-Layer-Verfahren |
| LCD | Liquid crystal display |
| LT | Niedrigtemperaturphase |
| LUMO | Lowest occupied molecular orbital |
| MEPE | Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte |
| MLCT | Metal-to-ligand charge transfer |
| MMCT | Metal-to-metal charge transfer |
| MO | Molekülorbital |
| MV | Methylviologen |
| NIR | Near infrared (nahes Infrarot: 780-1400 nm) |
| NMP | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon |
| OD | Optische Dichte |
| ORMOCER [®] | Organically modified ceramics |
| PANI | Polyanilin |
| PB | Preußisch Blau |
| PC | Propylencarbonat |
| PEDOT | Poly(3,4-ethylendioxythiophen) |
| PEDOP | Poly(3,4-ethylendioxypyrrol) |
| PEI | Polyethylenimin |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PG | Preußisch Grün |
| ph | Phenyl (-C ₆ H ₅) |
| PID | Proportional integral derivative |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PSS | Polystyrolsulfonat |
| PVD | Physical vapor deposition |
| PW | Preußisch Weiß |
| PX | Preußisch Braun |
| RE | Referenzelektrode |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RGB | Grundfarben Rot, Grün, Blau |
| RT | Raumtemperatur (20 °C) |
| R2R | Rolle-zu-Rolle |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|--|
| SE | Sekundärelektronen |
| Tab. | Tabelle |
| TBAP | Tetrabutylammoniumperchlorat |
| TCO | Transparent conducting oxide (Transparent leitfähiges Oxid) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop |
| TFSI | Bis(trifluormethansulfon)imid ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TiVO _x | Titanvanadiumoxid |
| tpy | 2,2':6',2''-Terpyridin |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | Visible (sichtbares Licht) |
| WE | Working electrode (Arbeitslektrode) |
| XAFS | X-ray absorption fine structure |
| XANES | X-ray absorption near edge structure |

Variablenbezeichnungen

Variablenbezeichnungen

| | |
|-------------|--|
| a^* | Farbwert auf der Rot-Grün-Achse |
| a_{Ox} | Aktivität der oxidierten Spezies |
| a_{Red} | Aktivität der reduzierten Spezies |
| A | Ampere |
| Å | Ångström (= 0,1 nm) |
| A_{WE} | Oberfläche der Arbeitselektrode (WE) |
| b^* | Farbwert auf der Gelb-Blau-Achse |
| B | Brückenligand |
| c | Stoffmengenkonzentration / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C | Coulomb / $\text{A} \cdot \text{s}$ |
| CE | Counter electrode (Gegenelektrode) |
| d | Schichtdicke / nm |
| d_K | Dicke der Küvette / cm |
| D_i | Diffusion der elektroaktiven Spezies i / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| D_λ | Relative spektrale Verteilung der Normlichtart D65 |
| E | Potential / V |
| E^0 | Standardpotential / V |
| $E_{1/2}$ | Halbstufenpotential / V |
| E_G | Energielücke |
| E_{pa} | Anodisches Spitzenpotential / V |
| E_{pk} | Kathodisches Spitzenpotential / V |
| F | Faraday-Konstante / $96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| g | Erdanziehungskraft / $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ |
| i | empirische Konstante |
| I | Stromstärke / A |
| I_0 | Intensität des eingestrahnten Lichtes |
| I_{pa} | Anodischer Peakstrom / A |
| I_{pk} | Kathodischer Peakstrom / A |
| I_{trans} | Intensität des transmittierten Lichtes |
| J | Stromdichte / $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ |
| J_i | Ionenfluss der elektroaktiven Spezies i |
| k | Imaginärteil des Brechungsindex |

Variablenbezeichnungen

| | |
|--------------|--|
| k_{ET} | Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers |
| k_{HOP} | Geschwindigkeitskonstante des Hoppingschritts |
| L | Liter |
| L^* | Helligkeitswert |
| M | Molar / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| min | Minuten |
| n | Brechungsindex |
| n_{el} | Anzahl der übertragenen Elektronen |
| N | Newton |
| P | Anzahl der Hoppingschritte |
| ppm | Parts per million (10^{-6}) |
| Q_d | Ladungsdichte / $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
| r | Abstand zwischen e^- -Donor und e^- -Akzeptor |
| R | Ideale Gaskonstante / $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| R^2 | Bestimmtheitsmaß (Determinationskoeffizient) |
| R_p, R_s | Reflexionskoeffizienten |
| s | Sekunden |
| S | Siemens |
| t | Zeit |
| T | Temperatur / $^{\circ}\text{C}$ |
| T_b | Transmission im ungefärbten Zustand / % |
| T_c | Transmission im gefärbten Zustand / % |
| v | Ziehgeschwindigkeit / $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| \bar{v}_i | Beschleunigung der Lösung |
| $V(\lambda)$ | Spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges |
| wt% | Gewichtsprozent |
| β | Materialkonstante, die ein Maß für die Distanzabhängigkeit bei Elektronentransferprozessen darstellt |
| γ | Oberflächenspannung / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ |
| Δ | Phasenverschiebung der elektromagnetischen Feldvektoren bei der Reflexion |
| ΔE | Farbabstand |
| ΔE_p | Abstand zwischen anodischem (E_{pa}) und kathodischem Spitzenpotential (E_{pk}) / V |
| ΔT | Transmissionsunterschied / % |

Variablenbezeichnungen

| | |
|------------------|---|
| $\Delta\lambda$ | Wellenlängenintervall / nm |
| $\Delta\tau_v$ | Visueller Transmissionsunterschied zwischen Dunkel- und Hellzustand |
| ε | Extinktionskoeffizient (Absorptionskoeffizient) / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| η | Färbefeffizienz / $\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ |
| η_v | Visuelle Färbefeffizienz / $\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ |
| λ | Wellenlänge / nm |
| μ | Dynamische Viskosität der Beschichtungslösung / $\text{Pa}\cdot\text{s}$ |
| ν | Scanrate / $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| ρ | Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| σ | Elektrische Leitfähigkeit / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| $\tau(\lambda)$ | Spektraler Transmissionsgrad |
| τ_v | Visuelle Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums (380-780 nm) |
| $\tau_{v,b}$ | Visuelle Transmission im ungefärbten Zustand |
| $\tau_{v,c}$ | Visuelle Transmission im gefärbten Zustand |
| Φ_0 | Einfallswinkel |
| Ψ | Ellipsometrischer Winkel |
| Ω/\square | Ohm/square |

1 Einleitung

Für ein gesundes und angenehmes Raumklima in Gebäuden und Fahrzeugen ist heutzutage immer mehr Energie notwendig, z. B. für Heizung, Klimatisierung, Beleuchtung, etc. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Verminderung des Energieverbrauchs und gleichzeitiger Erhöhung des Komforts bieten chromogene Systeme. Chromogene Materialien verändern ihre Transmissions- oder Reflexionseigenschaften durch externe Stimuli, wie UV-Licht in photochromen Materialien, Temperaturänderungen in thermochromen Materialien, die Einwirkung von oxidierendem oder reduzierendem Gas bei gasochromen Materialien sowie elektrische Spannung bei elektrochromen Materialien. Neben selbstabdunkelnden photochromen Sonnenbrillen sind elektrochrome Materialien unter diesen vier Materialklassen am bekanntesten und in technischen Anwendungen am weitesten verbreitet,^[1] da sie einige Vorteile gegenüber anderen chromogenen Materialien bieten. Beispielsweise benötigen elektrochrome Elemente (ECDs), also Vorrichtungen die auf Basis von elektrochromen Materialien und Systemen aufgebaut sind, geringe Schaltspannungen. Elektrische Energie wird dabei nur während des Schaltprozesses verbraucht. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit verschiedene Farben zu realisieren und hohe visuelle Helltransmissionswerte bei geringer Lichtstreuung zu erreichen.^[2] Die Entwicklung der Elektrochromie geht bis ins 20. Jahrhundert zurück und fand in den letzten Jahren immer größeres Interesse in der Forschung und vereinzelt in kommerziellen Anwendungen. Zunächst wurden elektrochrome Systeme vorwiegend für Displayanwendungen und Informationsdarstellungen entwickelt, jedoch hat sich auf diesem Gebiet die LCD (*liquid crystal display*)-Technologie aufgrund der kürzeren Schaltzeiten und höheren Kontraste durchgesetzt. Vor allem in der Glasindustrie stieg das Interesse an elektrochromen Systemen.^[3] Elektrochrome Elemente können entweder manuell auf Knopfdruck oder automatisch, über integrierte Sensoren gesteuert werden. Mit geeigneten elektrochromen Materialien, die entweder bei Oxidation oder Reduktion einen farblosen, visuell hochtransmissiven Zustand aufweisen, ist es somit möglich, die Tageslichteinstrahlung und den Wärmeeintrag der Sonne durch die gezielte Veränderung der optischen Transmissionsseigenschaften im sichtbaren und/oder im NIR-Bereich zu regulieren. Ein Hauptziel elektrochromer Entwicklungen ist demzufolge, „intelligente Fenster“ zu konzipieren, mittels derer der Energieverbrauch zur Klimatisierung von Räumen vermindert und zusätzlich eine für das menschliche Auge angenehme Lichtgestaltung geschaffen werden kann. Als mögliche Anwendungsgebiete solcher *Smart Windows* sind vor allem der Architektur- und Automobilbereich zu nennen,^[4,5,6] aber auch in Flugzeugen und Eisenbahnen ist eine Anwendung denkbar und sinnvoll. Bedenkt man, dass die weltweite Produktion von Flachglas mehrere Billionen Quadratmeter pro Jahr beträgt, ist der potenzielle Markt für *Smart Windows* enorm.

Konventionelle Sonnenschutzgläser bewirken die Absorption oder Reflexion von Sonnenenergie und haben einen geringen Lichtdurchlässigkeitswert. Im Gegensatz zu solchen statischen Sonnenschutzgläsern ermöglichen elektrochrome Verglasungen mit reversibel schaltbarer Licht- und Energiedurchlässigkeit eine Anpassung an die jeweilige Situation. Somit könnten in Gebäuden und Fahrzeugen im Sommer die Kosten für Klimatisierung und

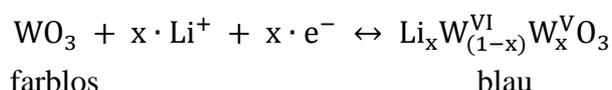
Einleitung

im Winter die Heizungskosten reduziert werden.^[7] Von Vorteil ist dabei, dass auch im Dunkelzustand im Allgemeinen eine ausreichende Tageslichtausleuchtung gegeben ist und die Durchsicht erhalten bleibt. Durch den Einsatz von elektrochromen Fenstern könnte eine deutliche Reduktion des jährliche elektrischen Energieverbrauchs in Gebäuden um schätzungsweise 30 % erzielt werden.^[8] Obwohl das Phänomen der Elektrochromie bei vielen Verbindungen unterschiedlichster Materialklassen beobachtbar ist, ist gesputtertes Wolfram(VI)oxid (WO_3) bisher das bekannteste elektrochrome Material, das für großflächige Gebäudeverglasungen verwendet wird und Marktreife erlangt hat. Mit Ausnahme der Viologen-basierten Technologien von Gentex (USA), die vor allem in automatisch abblendenden Automobilrückspiegel eingesetzt werden, besteht der Nachteil der bisherigen elektrochromen Fenster, wie z. B. von EControl-Glas (Deutschland), SAGE Electrochromics (USA), Saint-Gobain Sekurit (Frankreich) oder ChromoGenics (Schweden), darin, dass sie einen hohen Energieverbrauch und geringe Färbefeffizienzen haben. Somit besteht die Herausforderung darin, neuartige elektrochrome Elemente mit geringen Kosten, hohen Färbefeffizienzen und langer Lebensdauer in praxistauglichen Größen herzustellen. Eine hohe UV- und Temperaturbeständigkeit zwischen -20 und 80 °C ist dabei essenziell, da elektrochromes Glas vor allem für Architekturanwendungen eine hohe Lebensdauer von mindestens 20 Jahren aufweisen sollten, was einer Zyklenzahl von mehr als 100.000 Zyklen entspricht.^[9]

2 Grundlagen

2.1 Elektrochromie

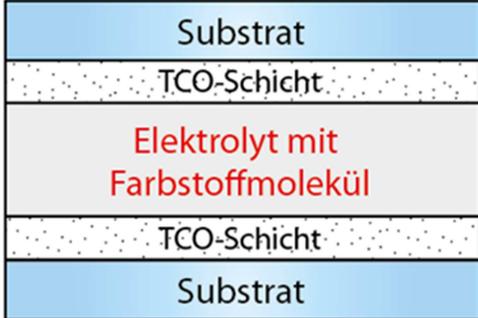
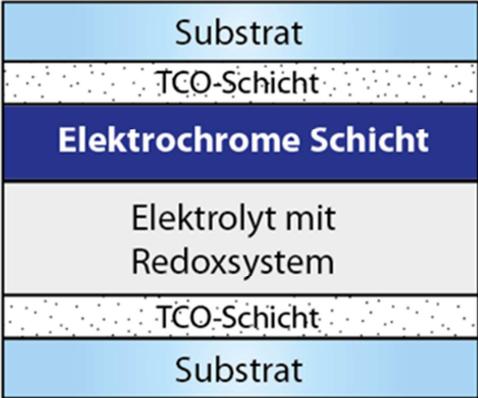
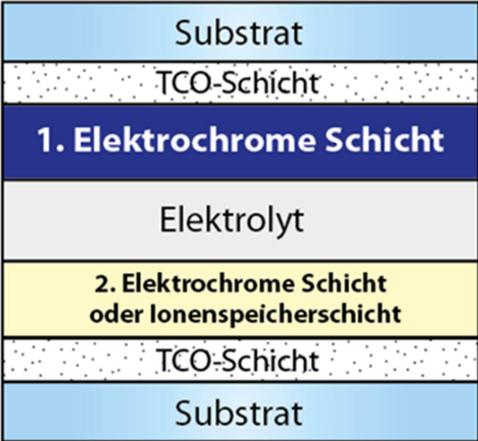
Unter Elektrochromie versteht man eine reversible und meist visuelle Änderung der Transmission (und/oder Reflexion), die durch eine Redoxreaktion erzeugt wird. Die Farbänderung tritt normalerweise zwischen einem farbigen und einem hochtransmissiven (idealerweise transparent-farblosen) Zustand oder zwischen zwei gefärbten Zuständen auf. Für den Fall, dass ein Material mehr als zwei Redoxzustände hat und somit mehrere Farbwechsel möglich sind, spricht man auch von Polyelektrochromie.^[10] Die Elektrochromie wurde erstmals im Jahre 1961 von J. R. Platt erwähnt.^[11] S. K. Deb zeigte 1969 die reversible Farbänderung von WO₃-Schichten durch UV-Strahlung oder elektrische Spannung.^[12,13] WO₃ ist bis heute das bekannteste und am meisten untersuchte elektrochrome Material. Dünne Schichten von amorphem und polykristallinem WO₃ können z. B. mittels Verdampfen im Vakuum, Sputtertechniken oder Sol-Gel-Methoden hergestellt werden. Für den Einfärbe- und Entfärbeprozess wird in der Literatur meist ein Modell vorgeschlagen, das die gleichzeitige Einlagerung von Elektronen und Kationen in die elektrochrome WO₃-Schicht beschreibt.^[14,15] Das im oxidierten Zustand weitgehend farblose oder blassgelbe WO₃ färbt sich durch elektrochemische Reduktion und Interkalation eines ladungsneutralisierenden Kations (H⁺, Li⁺ oder K⁺) blau ein und entfärbt sich bei der Umkehrung dieses Vorgangs wieder. Nachfolgende Gleichung beschreibt diesen Vorgang von Li⁺-Kationen o. ä.^[16]



Die intensive blaue Farbe kommt durch einen *Intervallence Charge Transfer* (IVCT) zwischen benachbarten W^{VI} und W^V-Zentren zustande.^[1] Bei höheren Anteilen von W^V entsteht bei Wolframoxid eine irreversible, metallisch glänzende rot-braune Färbung („Wolframbronze“). Basierend auf der Löslichkeit jedes Redoxzustandes gibt es drei einfache Typen von elektrochromen Materialien und folglich drei grundlegende Typen von elektrochromen Elementen.

Grundlagen

Tab. 2-1. Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Typen von elektrochromen Elementen (ECDs) und entsprechende Anwendungsbeispiele.

| Typ I | Beispiele |
|---|---|
|  | $\text{MV}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{MV}^{+\cdot}(\text{aq})$ <p>farblos blau</p> |
| Typ II | |
|  | $\text{CPQ}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} + \text{X}^{-} \leftrightarrow [\text{CPQ}^{+\cdot} \text{X}^{-}]$ <p>(solid) grün</p> <p>farblos</p> |
| Typ III | |
|  | <p><u>1. Elektrochrome Schicht:</u></p> $\text{WO}_3 + x \cdot \text{Li}^{+} + x \cdot \text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$ <p>blau farblos</p> <p><u>2. Elektrochrome Schicht oder Ionenspeicherschicht:</u></p> $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + x \cdot \text{Li}^{+} + x \cdot \text{e}^{-}$ <p>hellgrau gelb</p> $\text{LiCeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_2 + x \cdot \text{Li}^{+} + x \cdot \text{e}^{-}$ |

Grundlagen

Materialien vom Typ I sind sowohl im reduzierten als auch im oxidierten Zustand im Elektrolyten gelöst. 4,4'-Bipyridinium-Salze (Viologene), wie z. B. Methylviologene (MV), werden am häufigsten für Typ I-Systeme verwendet, aber auch andere organische Farbstoffe zeigen elektrochrome Eigenschaften. Um die Färbung aufrechtzuerhalten, ist ein konstanter Stromfluss notwendig. Ein Typ II-Element enthält lösliche elektrochrome Verbindungen, die während der Farbreaktion eine feste Schicht auf einer Elektrodenoberfläche bilden. Hierzu zählen beispielsweise länger-kettige Viologen-Systeme, wie 1,1'-Bis-Cyanophenyl-4,4'-Bipyridinium-Salze (Cyanophenylparaquat, CPQ),^[17] Benzyl- oder Heptylviologene. Bei elektrochromen Elementen vom Typ III sind die Materialien für die erste und zweite elektrochrome Schicht sowie der Ionenspeicherschicht als dünner Film auf Elektrodenoberflächen abgeschieden und können geschaltet werden. Hierzu zählen anorganische und polymere elektrochrome Materialien wie Übergangsmetalloxide, Preußisch Blau, leitfähige Polymere, etc.^[18] Die möglichen Anwendungen dieser drei Typen von elektrochromen Elementen sind vielfältig.^[19,20] Neben dem bereits erwähnten Einsatz als *Smart Windows* in Architektur- oder Fahrzeugverglasungen ist auch der Einsatz in automatisch abblendenden Rückspiegeln, Sonnenbrillen,^[21] Displays,^[22,23] Textilien^[24] und schaltbaren Farbfiltern für die Photonik^[25] interessant. Aber auch für einen Einsatz im militärischen Bereich werden elektrochrome Elemente in Betracht gezogen, beispielsweise als intelligente Verkleidung für militärische Objekte, die im sichtbaren und infraroten Spektralbereich schaltet, um dadurch die Aufklärung zu erschweren. Die entsprechenden industriellen Anforderungen für einige mögliche Anwendungen von ECDs sind in Tab. 2-2 gegeben.^[26]

Tab. 2-2. Industrielle Anforderungen für elektrochrome Elemente.

*Der Memory-Effekt ist die Zeit, die ein elektrochromes Material ohne Stromzufuhr seinen Redoxzustand aufrechterhält.

| | Architekturverglasung | Display | Spiegel |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------|
| Größe | $10^4 - 10^8 \text{ cm}^2$ | $1 - 50 \text{ cm}^2$ | 150 cm^2 |
| Schaltzeit | $10 - 10^4 \text{ s}$ | $0,1 - 10 \text{ s}$ | $1 - 10 \text{ s}$ |
| Zyklusstabilität | 10^5 | $10^6 - 10^8$ | 10^5 |
| Lebensdauer | > 20 Jahre | > 5 Jahre | > 5 Jahre |
| Thermische Stabilität | -20 bis 80 °C | 0 bis 50 °C | -40 bis 80 °C |
| Spektralbereich | 350 - 2000 nm | 400 - 700 nm | 400 - 700 nm |
| Memory-Effekt* | > 10^4 bis 0 s | > 10^4 s | > 10^4 bis < 5 s |

Einen Überblick über die bisherigen elektrochromen Entwicklungen gibt das nachfolgende Kapitel.

2.1.1 Entwicklungen elektrochromer Elemente

Die Markteinführung von elektrochromen *Smart Windows* wird von der Glas- und Beschichtungsindustrie schon seit Jahrzehnten forciert, aber nur wenige Produkte werden bis heute auch kommerziell vertrieben. Die erste elektrochrome Verglasung auf Basis von WO_3 und IrO_x wurde 1985 vom französischen Glashersteller Saint-Gobain Sekurit eingeführt. Die Produktion wurde 1995 aufgrund der geringen Lebensdauer wieder eingestellt.^[27] Im Jahre 1987 industrialisierte die Gentex Corporation (USA) das erste kommerziell erfolgreiche, elektrochrome Produkt, einen automatisch abblendenden Automobilrückspiegel auf Basis einer proprietären Mischung aus Viologen(en) und Redoxpromotern.^[28] Der Aufbau entspricht einem elektrochromen Element des Typs I. Dabei misst eine integrierte Photozelle die relative Lichtintensität und erzeugt ein elektrisches Signal zur Steuerung der Lichttransmission der elektrochromen Schichten. Ein weiterer Hersteller von elektrochromen Rückspiegeln waren Magna Donnelly und Schott, die im Gegensatz zur Gentex-Technologie gesputterte WO_3 -Schichten als farbgebende Komponente und einen festen Polymerelektrolyten einsetzten, um somit ein Auslaufen bei Glasbruch zu vermeiden. In diesen elektrochromen Elementen des Typs II ist jeweils ein Redoxsystem im Elektrolyten gelöst, was dazu führt, dass sich die abgedunkelten Spiegel ohne Anlegen von Spannung wieder aufhellen. Weiterhin entwickelte die Gentex-PPG Aerospace die weltweit ersten elektrochromen Flugzeugkabinenfenster (Markenname: „AlteosTM Interactive Window Systems“), die seit 2009 im Boeing 787 Dreamliner eingesetzt werden. Die Technologie basiert auf einem transparenten Flüssigkeitsfilm, der zwischen zwei TCO-beschichteten Flachglasscheiben liegt und dessen Farbe und Transparenz stufenlos reguliert werden kann.^[29] Dadurch bleibt die Sicht der Passagiere nach draußen selbst dann noch erhalten, wenn der Sonnenschutz im gefärbten Zustand maximal aktiviert ist. Im Automobilbereich entwickelte Saint-Gobain Sekurit ein elektrochromes Sonnenschutzdach für den Ferrari Super America, wegen der geringen Helltransmission ein Nischenprodukt mit begrenzter Anwendungsbreite. Elektrochrome Fenster für Gebäudeverglasungen wurden hauptsächlich auf WO_3 -basierten Systemen entwickelt. Neben SAGE Electrochromics, die mit Saint-Gobain Sekurit 2010 zunächst ein Joint Venture eingingen und später von Saint-Gobain übernommen wurden, sowie Guardian Industries Corporation, View, Inc. (ursprünglich Soladigm) und Heliotrope Technologies in den USA werden elektrochrome Fenster von EControl-Glas, der Flachglas MarkenKreis GmbH und dem Technologietransferunternehmen Gesimat in Deutschland angeboten. Während Gesimat als Gegenelektrode das anodisch färbende Preußisch Blau und als Elektrolyt eine ionenleitende PVB-Folie einsetzen,^[30] verwendet die EControl-Glas GmbH eine Ionenspeicherschicht aus Mischoxiden als Gegenelektrode und einen proprietären Polymerelektrolyten.^[31] Die elektrochromen Schichten werden dabei bei Gesimat mittels elektrochemischer Abscheidung, bei EControl-Glas über Sputterverfahren hergestellt. Das Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) entwickelte blau und grau färbende, elektrochrome Fenster auf Basis von WO_3 ^[32] bzw. Nioboxid-Schichten, die mittels Sol-Gel-Technologie hergestellt wurden.^[33] Als Gegenelektrode wurde hier eine nicht färbende Ionenspeicherschicht aus $(\text{CeO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ und als Elektrolyt ein anorganisch-organisches Kompositmaterial eingesetzt. Die Färbefizienz dieser Fenster betragen lediglich $36 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$

bzw. $27 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Ein weiterer, am INM entwickelter Prototyp einer braun färbenden ECD mit NiO-TiO_2 als Arbeitselektrode zeigte jedoch nach einigen tausend Schaltzyklen deutliche Verluste im Transmissionshub.^[34]

In all diesen Entwicklungen wurden und werden elektrochrome Dünnschichten auf transparenten, leitfähigen Glassubstrate eingesetzt, deren Schichtherstellung und Assemblierung teuer sind und eine weitreichende Marktdurchdringung bisher verhinderten. Daher ist eine kostengünstige Produktion von elektrochromen Elementen entscheidend, um die Technologie nicht nur in Nischenmärkten zu etablieren. Eine Alternative zu elektrochromem Glas wurde von ChromoGenics AB in Schweden entwickelt, die ein Rolle-zu-Rolle (R2R)-Verfahren für die Herstellung von Polyester-basierten elektrochromen Folien einsetzen. Die elektrochrome Folie ist aus elektrochromen bzw. ionenspeichernden Schichten aus WO_3 und NiO_x -und einem laminierbaren, wahrscheinlich acrylatbasierten Elektrolyten aufgebaut.^[35] Solche flexiblen elektrochromen Elemente können den Weg zu neuen Anwendungen, wie elektrochromen Visieren in Motorradhelmen, Displays, Sonnenbrillen, oder Warnanzeigen im Lebensmittelbereich öffnen. Ein Beispiel ist ein von Siemens entwickeltes, flexibles elektrochromes Display, welches jedoch nie Marktreife erlangt hat. Auch bieten elektrochrome Folienelemente die Perspektive des Einsatzes in gewölbten Verglasungen. So arbeitet z. B. ChromoGenics an einer Verwertung ihrer Technologie im Architekturbereich. In Zukunft wird die Herausforderung für einen breiteren Einsatz von ECDs vor allem darin liegen, die Kosten zu reduzieren, die Lebensdauer zu erhöhen und die bei simultaner elektrochemischer, thermischer und photochemischer Belastung naturgemäß auftretenden Degradationsprobleme zu lösen.

Andere bereits auf dem Markt verfügbaren Systeme, deren Transmission elektrisch gesteuert werden kann, sind Systeme aus Flüssigkristallen, PDLC- (*polymer dispersed liquid crystal*) Devices sowie NCAP- (*encapsulated liquid crystals*), oder SPD- (*suspended particle device*) Devices.^[36] Die Funktionsweise beruht auf dem Effekt, dass gelöste Partikel bei Anlegen einer elektrischen Spannung im Hochvoltbereich ihre Orientierung und folglich auch die optischen Eigenschaften ändern. Die Schaltgeschwindigkeiten liegen im Bereich von Millisekunden- bis wenigen Sekunden. Ein Nachteil dieser Systeme im Vergleich zu elektrochromen Systemen ist aber, dass sie im spannungslosen Zustand opak bzw. gefärbt sind, was zu hohen Betriebskosten führt, und die Transmission im Hellzustand gering ist.^[19] Folglich werden Flüssigkristall- und SPD-Devices vor allem in Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen für ästhetische Zwecke sowie zum Schutz der Privatsphäre eingesetzt. Großflächige Flüssigkristallsysteme sind bereits kommerziell erhältlich, wie z. B. von Saint-Gobain Glass (PRIVA-LITE[®]), Smartglass International, Ltd. (LC SmartGlass[™]) oder DM Display Co., Ltd. SPD-Systeme sind beispielsweise von Research Frontiers Inc. (SPD-SmartGlass[™]) erhältlich, die diese Technologie entwickelt und patentiert haben.^[37]

2.1.2 Überblick über elektrochrome Materialien

Es gibt eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen, die elektrochrome Eigenschaften aufweisen und meist in Form von dünnen Schichten Verwendung finden.^[18,38,1] Prinzipiell können elektrochrome Substanzen in drei Gruppen unterteilt werden: Kathodisch färbende Verbindungen, bei denen die Reduktion (Ionen- und/oder Elektroneneinbau) zur Einfärbung führt, anodisch färbende Verbindungen, bei denen die Oxidation (Ionen- und/oder Elektronenausbau) zur Einfärbung führt und Materialien, die sowohl bei kathodischer, als auch anodischer Schaltung eine Färbung aufweisen sind. Als Materialklassen sind vor allem Übergangsmetalloxide, Metall-Komplexe, Viologene und leitfähige konjugierte Polymere zu nennen, auf die nachfolgend näher eingegangen wird. Erstere lassen sich über verschiedenste Methoden, wie beispielsweise Verdampfen im Vakuum, Sputtern, Sprühbeschichtung, Elektrodeposition, CVD (*chemical vapor deposition*) oder Sol-Gel-Techniken zu elektrochrome Schichten verarbeiten, die üblicherweise hohe chemische und mechanische Beständigkeit besitzen. Einen Überblick über elektrochrome Übergangsmetalloxide gibt Tab. 2-3.^[18]

Tab. 2-3. Elektrochrome Übergangsmetalloxide und ihre Farbzustände.

| | | Oxidierter Zustand | Reduzierter Zustand | Referenzen |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|-------------------|
| Kathodisch färbend | MnO ₂ | gelb | braun | [39] |
| | MoO ₃ | farblos | blau | [40] |
| | Nb ₂ O ₅ | farblos | grau-braun (amorph) blau (kristallin) | [41,42] |
| | TiO ₂ | farblos | blau-grau | [43] |
| | V ₂ O ₅ | gelb | hellgrau/braun | [44] |
| | WO ₃ | farblos | blau | [45,46] |
| Anodisch färbend | FeO | schwarz | farblos | [47] |
| | CoO | tiefblau | blau | [48] |
| | IrO _x | blau-grau | farblos | [49] |
| | NiO _x | braun-schwarz | farblos oder leicht grünlich | [50,51,34] |
| | RhO ₂ | grün | gelb | [49] |

Aber auch eine Vielzahl anorganischer nicht-oxidischer Verbindungen, von denen das wohl wichtigste das synthetische Farbpigment Preußisch Blau (PB) darstellt, kann elektrochemisch zwischen unterschiedlichen Farbzuständen geschaltet werden.

Grundlagen

Tab. 2-4. Elektrochrome Eigenschaften bekannter anorganischer nicht-oxidischer Materialien.

| | | Oxidierter Zustand | Reduzierter Zustand | Referenzen |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|------------|
| Kathodisch färbend | Metalle (Ag, Bi, Zn) | farblos (in Lösung) | schwarz (Elektrodeposition) | [52] |
| | Fulleren C ₆₀ | farblos/hellbraun | dunkelbraun | |
| Anodisch färbend | PB (FeHCF) | blau | farblos | [53] |
| | InHCF | gelb | farblos | [54] |
| Kathodisch und anodisch färbend | CoHCF | violett | grün | [55] |
| | CuHCF | gelb | rot-braun | [56] |
| | NiHCF | gelb | grün | [55] |
| | PdHCF | gelb-grün | leicht gelblich | [57] |
| | VHCF | grün | gelb | [58] |

Die Färbefeffizienzen von anorganischen elektrochromen Materialien sind relativ gering, wodurch elektrochrome Fenster auf dieser Materialbasis einen höheren Eintrag an elektrischer Energie benötigen, um den geforderten optischen Kontrast zu erreichen. Für die Schaltkinetik spielt generell auch die Porosität der anorganischen Materialien eine große Rolle. Da es sich bei WO₃ und PB um kathodisch bzw. anodisch färbende Materialien handelt, können sie zusammen in einem elektrochromen Element verwendet werden, das von blau nach farblos schaltet. Ein erster Prototyp dieses Systems wurde von der Firma Gesimat in Deutschland entwickelt.^[30]

Auch Metall-Komplexe wie Hexacyanoferrate oder Phthalocyanine sind interessant für elektrochrome Anwendungen, da sie eine intensive Färbung und Redoxaktivität aufweisen, ohne ihre Struktur und Zusammensetzung während des Redoxvorgangs zu ändern. Chromogene Eigenschaften können durch *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT), *Intervalence Charge Transfer* (IVCT), *Intraligand Excitation* oder elektronische Übergänge (z. B. d-d-Übergänge) im sichtbaren Bereich entstehen. Da diese Übergänge Valenzelektronen betreffen, sind die chromogenen Eigenschaften durch Reduktion oder Oxidation bedingt.

Neue, interessante Kandidaten für ECDs sind Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe und vor allem polymere Materialien basierend auf Metall-Komplexen mit mehrzähligen Chelatliganden wie Bipyridin, Terpyridin, Porphyrin oder Tetra-2-pyridyl-1,4-pyrazin (TPPZ), da diese Liganden sowohl chemisch als auch thermisch stabil sind und hohe Bindungskonstanten haben, die zur Ausbildung von makromolekularen Assemblagen führen.^[59] Bipyridin-Komplexe der allgemeinen Formel [M(bipy)₃]²⁺ (M = Fe (rot), Ru (orange), Os (grün); bipy = 2, 2'-Bipyridin) zeigen eine intensive MLCT-Bande, die bei Oxidation des Metall-Ions zu M³⁺ zurückgeht. Durch reduktive Elektropolymerisation geeigneter Komplexe mit Vinyl- oder Halogen-substituierten Pyridyl-Liganden lassen sich elektrochrome Filme herstellen. Die elektrochemische Reduktion erzeugt Radikale, die über die Knüpfung von C-C-Bindungen Oligomere bilden. Diese sind ab einer bestimmten Größe unlöslich und können demnach als dünner Film auf einer Elektroden-Oberfläche abgeschieden werden. Im Gegenzug ist auch die oxidative Elektropolymerisation mit

entsprechend substituierten Liganden möglich, beispielsweise mit Amino- oder Hydroxy-Gruppen funktionalisierten tpy-Liganden (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin).^[60] Eine weitere Methode stellt die Herstellung von elektrochromen Filmen durch Tropfbeschichtung (*drop-casting*) von löslichen Metallo-Polymeren mit tpy-Liganden dar.^[61,62] Das Ruthenium-basierte Metallo-Polymer zeigt polyelektrochrome Eigenschaften. Durch Oxidation tritt eine reversible Farbänderung von rot über orange nach hellgrün auf. Neben elektrochromen Metall-Komplexen, die im sichtbaren Bereich schalten, gibt es auch einige Verbindungen, die eine starke Absorptionsbande im NIR-Bereich zeigen und folglich für spezielle Anwendungen eingesetzt werden können.^[63,64,65]

Weiterhin sind eine Vielzahl von elektrochromen organischen Verbindungen bekannt, die beispielweise Bipyridinium-Systeme (Viologene),^[66] Carbazole,^[67] Quinone,^[68] Thiazine^[69] oder Diphenylamine^[70] enthalten. Das bekannteste Beispiel ist wohl das Methylviologen, das drei Oxidationszustände besitzt. Bei der Reduktion entsteht ein blau gefärbtes Radikalkation. Die intensive Farbe kommt durch die Konjugation des ungepaarten Elektrons zustande. Bei weiterer Reduktion entsteht eine neutrale Verbindung, die nur leicht gefärbt ist. Durch unterschiedliche Reste an den Stickstoffatomen können die Farben des Radikalkations variiert werden. Beispielsweise ergeben Alkylgruppen eine intensive blau-violette Farbe und Phenylgruppen eine grüne Farbe.^[71]

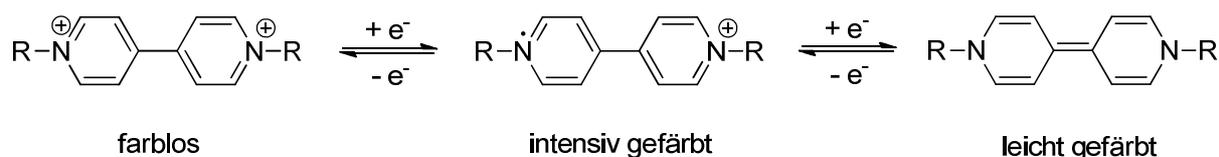


Abb. 2-1. Elektrochromes Verhalten von 1,1'-disubstituierten 4,4'-Bipyridinium-Salzen (Viologenen) (R = Alkyl, Phenyl, etc.).

Eine weitere Klasse von organischen Verbindungen mit elektrochromen Eigenschaften sind die elektrisch leitfähigen Polymere, auch „organische Metalle“ genannt. Durch chemische und elektrochemische Polymerisation von verschiedenen organischen, aromatischen Molekülen, wie z. B. Aniline, Pyrrole, Thiophene, Furane, Carbazole sind elektrochrome Polymere zugänglich.^[18] Einige Beispiele sind in Tab. 2-5 zusammengestellt.

Grundlagen

Tab. 2-5. Elektrochrome Eigenschaften einiger konjugiert leitfähiger Polymere.

| | | Oxidierter Zustand | Reduzierter Zustand | Referenzen |
|--|---------------------------------------|---|--------------------------|------------|
| Kathodisch färbend | Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) | hellblau | dunkelblau | [72,73,74] |
| | Poly(3,4-ethylendioxypyrrol) (PEDOP) | farblos | rot | [73] |
| Anodisch färbend | Polyanilin (PANI) | grün (Emeraldine Salz) blau (Emeraldine Base) blau-violett (Penigranilin) | farblos (Leucomeraldine) | [75,76,77] |
| | Polypyrrol | blau-violett | gelb-grün | [78] |
| Kathodisch und anodisch färbend | Polythiophen | blau | rot | [79] |

Die wohl bekanntesten Beispiele elektrochromer Polymere sind Polyanilin (PANI), das mehrere Oxidationszustände besitzt, und Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT). Die elektrische Leitfähigkeit dieser π -konjugierten Polymere lässt sich mit Hilfe des Bändermodells erklären.^[80] Die Energielücke E_G zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO \rightarrow Valenzband) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO \rightarrow Leitungsband) bestimmt die elektronischen Eigenschaften dieser π -konjugierten Polymere, die sich durch entsprechende Dotierung, aber auch über die molekulare Struktur der monomeren Einheiten verändern lassen. In ihrem oxidierten, elektrisch leitfähigen Zustand sind die Polymere mit Anionen dotiert (p-Dotierung \rightarrow Lochleiter) und haben eine delokalisierte π -Elektronen Bandstruktur. Die dadurch erzeugten positiven Ladungsträger (Polaronen, Bipolaronen) können bei angelegter elektrischer Spannung entlang der Polymerkette wandern und erhöhen die elektrische Leitfähigkeit. Durch Reduktion der Polymere wird wieder der undotierte, elektrisch isolierende Zustand erreicht. Die Dotierung mit Kationen (n-Dotierung) führt generell zu weniger stabilen Formen.

Als Vorteile von elektrochromen Polymeren gegenüber anorganischen Materialien lassen sich vor allem die bessere Prozessierbarkeit, mehr mögliche Farbvariationen, eine höhere Färbefizienz sowie kürzere Schaltzeiten anführen. Insbesondere durch den bei Polymeren möglichen Einsatz nasschemischer Beschichtungsmethoden könnten die Kosten für die Herstellung elektrochromer Schichten deutlich gesenkt werden. Nachteilig wirkt sich

Grundlagen

allerdings häufig die geringe Temperatur- und UV-Stabilität der leitfähigen Polymere aus.^[10] Zudem haben die meisten elektrochromen Polymere keinen farblosen Zustand. Aber durch entsprechende Änderung der Polymer-Struktur können auch die optischen Eigenschaften gezielt verändert werden. Dies wurde an unterschiedlichen PEDOT-Systemen untersucht. PEDOT wird beispielsweise durch oxidative Polymerisation von Ethylendioxythiophen mit Eisen(III)-Tosylat als Oxidationsmittel durchgeführt.^[81] Nach der Polymerisation liegt das Polymer bereits in seiner dotierten, leitfähigen Form (elektrischen Leitfähigkeit $\sigma \leq 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) vor und ist hellblau gefärbt. Bei der Reduktion und gleichzeitiger Deinterkalation der Anionen entsteht der neutrale, nichtleitfähige Zustand, in dem PEDOT dunkelblau gefärbt ist.^[82]

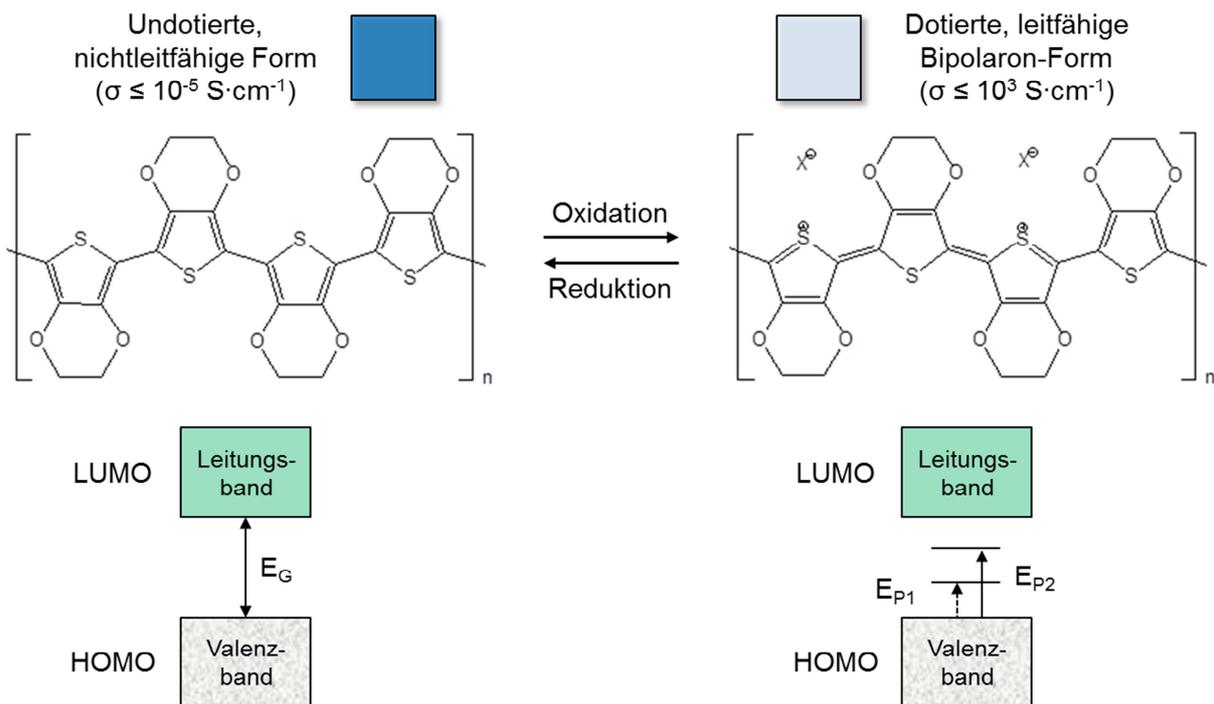


Abb. 2-2. Elektrochrome Eigenschaften von PEDOT.

Die Energielücke E_G zwischen dem HOMO und LUMO (siehe Abb. 2-2) beträgt bei PEDOT etwa 1,6 bis 1,7 eV und lässt sich durch Veränderung des Polymerrückgrats oder durch die Einführung von Elektronendonator- sowie Elektronenakzeptorgruppen variieren, wodurch unterschiedliche Farbzustände erreicht werden können.^[83,84] Beispielsweise konnte durch ein Naphthalindiimid funktionalisiertes EDOT-Monomer, das durch Elektropolymerisation als dünner Film auf FTO-Glas aufgebracht werden kann, eine reversible Farbänderung von grau nach farblos erzielt werden.^[74]

2.1.3 Aufbau und Funktionsweise eines elektrochromen Elements (ECDs)

Der Aufbau eines elektrochromen Elements entspricht dem einer Dünnschichtbatterie bzw. eines Akkumulators. Abb. 2-3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines elektrochromen Elements mit fünf funktionellen Schichten.

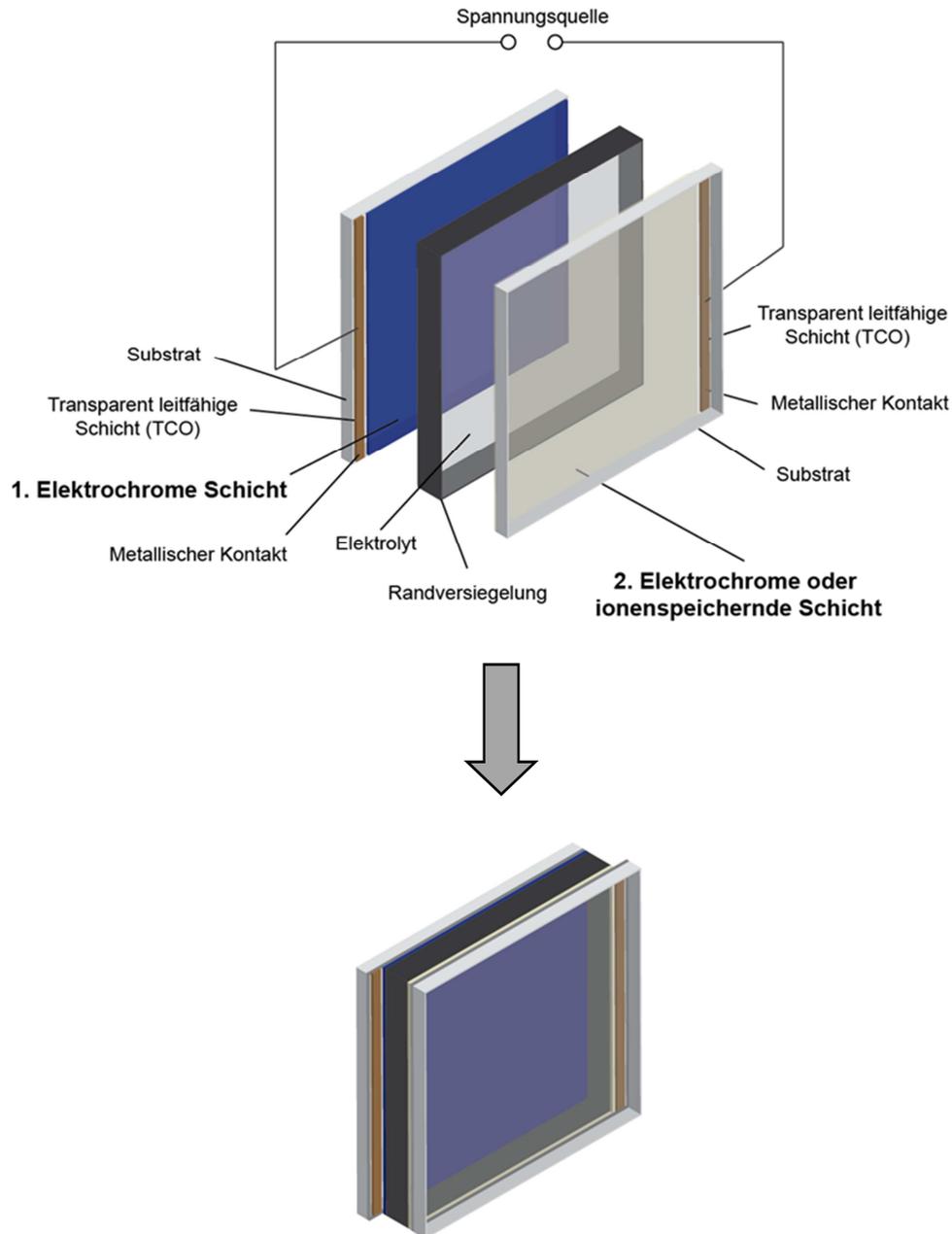


Abb. 2-3. Schematischer Aufbau einer elektrochromen Zelle mit fünf funktionellen Schichten (oben) und assembliertes elektrochromes Element (ECD) mit Randversiegelung und Kontakten (unten).

Als lichtdurchlässige Substrate können sowohl Gläser als auch Folien verwendet werden, auf die eine transparente, leitfähige Oxidschicht (TCO) aufgebracht ist.^[85] Daneben werden auch Metallstrukturen („grids“),^[86] Graphene^[87] oder leitfähige Polymerschichten^[88] für diesen Zweck in Betracht gezogen. TCO-Schichten zeigen jedoch bis heute das günstigste Eigenschaftsprofil für einen Einsatz in ECDs. Die gängigsten TCO-Materialien sind vor allem ITO (*indium doped tin oxide*) und FTO (*fluorine doped tin oxide*), aber auch AZO (*aluminium doped zinc oxide*). Im Gegensatz zu ITO, das industriell mittels Vakuum-Sputterverfahren (PVD, *physical vapor deposition*) auf Glas und Kunststoffsubstraten abgeschieden wird, werden FTO-Schichten über ein pyrolytisches Sprühverfahren direkt auf dem noch heißen Floatglas erzeugt.^[89] Für großflächige elektrochrome Fenster sollte der Flächenwiderstand der TCO-Schicht möglichst klein sein. FTO-Glas ist mit einem Flächenwiderstand von $\leq 15 \Omega/\square$ kommerziell erhältlich, was in großflächigen Anwendungen Schaltzeiten im Minutenbereich erlaubt. Wird der Flächenwiderstand zu hoch, resultieren ohmsche Spannungsabfälle über die Fläche. Eine gleichmäßige Ein- und Entfärbung ist dann nur noch bei geringen Stromdichten (und somit langen Schaltzeiten) zu gewährleisten. Auf den TCO-Schichten werden Kontakte aufgebracht, die zu einer Spannungsquelle bzw. einem Controller führen, der zur Steuerung der elektrochromen Zelle dienen. Die elektrochromen Materialien werden gewöhnlich in Form dünner Schichten auf die TCO-Schichten abgeschieden, so dass zwei Halbzellenkomponenten entstehen, die durch einen ionenleitenden, aber elektrisch isolierenden Elektrolyten verbunden („assembliert“) werden. Nach außen hin wird die Zelle noch durch einen Randverbund versiegelt, um vor allem den Elektrolyten vor Feuchtigkeit zu schützen. Die erste elektrochrome Schicht, welche üblicherweise die größte Färbefizienz besitzt und folglich größtenteils für die Farbgebung verantwortlich ist, wird im Allgemeinen als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) bezeichnet. Als Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) kann eine zweite elektrochrome und/oder ionenspeichernde Schicht verwendet werden. Bei einer Ionenspeicherschicht sollte die Transmissionsänderung bei der Interkalation und Deinterkalation von Ionen möglichst gering ausfallen („farblich indifferente Gegenelektrode“). Bei der Verwendung von zwei elektrochromen Materialien muss die eine Schicht kathodisch und die andere anodisch einfärben, anderenfalls sind nur geringe optische Kontraste möglich, da sich die Gegenelektrode in diesem Fall immer einfärbt, wenn sich die Arbeitselektrode entfärbt und *vice versa*. Die Funktionsweise von elektrochromen Elementen mit einer kathodisch färbenden Arbeitselektrode wird in Abb. 2-4 veranschaulicht.

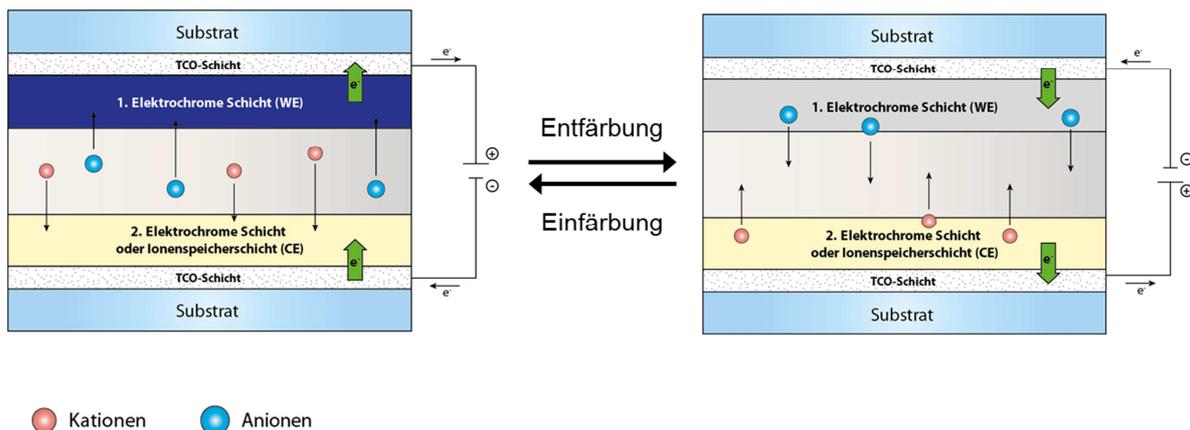


Abb. 2-4. Schematische Darstellung der Funktionsweise eines elektrochromen Elements (ECDs) mit einer kathodisch färbenden Arbeitselektrode (WE) und einer zweiten elektrochromen Schicht oder Ionenspeicherschicht als Gegenelektrode (CE).

Durch Anlegen einer Gleichspannung an die elektrochemische Zelle können die elektrochromen Schichten wechselseitig oxidiert bzw. reduziert werden, wodurch entweder eine Ein- oder Entfärbung des elektrochromen Elements resultiert. Gleichzeitig findet ein Ladungstransport durch den Elektrolyten statt und die Ionen werden zur Ladungskompensation in die jeweils gegenüberliegende Schicht interkaliert. Dieser Prozess ist reversibel und durch Spannungsumkehr lässt sich die Zelle wieder einfärben und die Ionen werden deinterkaliert. Das System kann folglich von einem gefärbten in einen farblosen Zustand oder umgekehrt wechseln. Die Ionenleitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten sollte für elektrochrome Anwendungen idealerweise größer als $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sein, da sie sich anderenfalls stark auf die Schaltgeschwindigkeit auswirken kann. Als Kationen werden häufig H^+ , Li^+ , K^+ oder Na^+ verwendet, da sie einen kleinen Ionenradius besitzen und somit schneller in die elektrochrome Schicht interkalieren können. Die elektrische Leitfähigkeit dagegen sollte möglichst klein sein ($\sigma < 10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), um die Selbstentladung in der Zelle zu minimieren und die jeweiligen Farbzustände lange aufrechtzuerhalten (Memory-Effekt). Es können prinzipiell sowohl feste als auch flüssige Elektrolyte zum Einsatz kommen, wobei sich feste oder zumindest gelförmige Elektrolyte aufgrund der geringeren Gefahr des Auslaufens bei Beschädigung der Zelle für praktische Anwendungen besser eignen. Man unterscheidet vier Gruppen von Elektrolyten: Flüssigelektrolyte, Polymerelektrolyte, Festkörperelektrolyte und Kompositelektrolyte.

2.1.4 Kenngrößen für elektrochrome Materialien

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von elektrochromen Materialien gibt es einige Kenngrößen, wie die Farbe ($L^*a^*b^*$ -Werte), der Haze, die optische Dichte, das Kontrastverhältnis, die Färbefizienz, der Memory-Effekt (Selbstentladung), die Schaltzeit, die thermische Stabilität und die Zyklenfestigkeit, die hier kurz erklärt werden sollen. Die

einzelnen Parameter werden der Einfachheit halber am Beispiel eines zwischen einem farbigen und einem farblosen Zustand schaltbaren Materials erläutert.

Die Farbe von elektrochromen Schichten wird durch Farbmessungen nach DIN 5033 bestimmt. Das verwendete Farbsystem ist gewöhnlich das CIE-Lab-System. Die erhaltenen Daten können in ein Koordinatensystem eingetragen werden, welches den Weiß- und Schwarzanteil sowie vier Farbtöne wiedergibt.^[90]

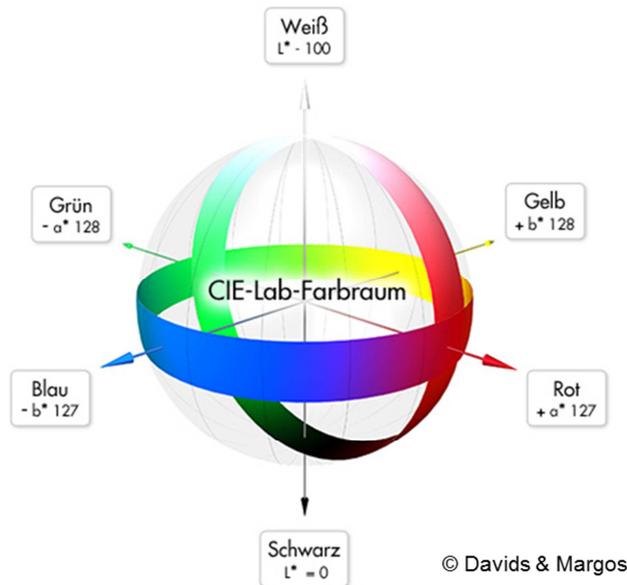


Abb. 2-5. L*a*b*-Farbraum nach DIN 5033.^[91]

L* beschreibt die Helligkeit und geht von L* = 0 (Schwarz) bis L* = 100 (Weiß). Die a*-Werte stellen den Farbwert auf der Rot-Grün-Achse dar, der von -128 (Grün) bis +127 (Rot) geht. Die b*-Werte beschreiben die Gelb-Blau-Achse und gehen von -127 (Blau) bis +128 (Gelb). Der Farbkreis ist folglich durch die Ebene a*/b* definiert und die gesuchte Farbe kann im Farbraum exakt ermittelt werden. An den Rändern des Farbkreises liegen die bunten Farben und in der Mitte befindet sich Grau. Der Farbabstand ΔE ist ein Maß für die Homogenität einer Schicht und kann als euklidischer Abstand zwischen zwei Farborten bestimmt werden.^[92]

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

Liegen die ΔE -Werte zwischen 0 und 1, ist kaum ein Farbunterschied zu erkennen und der Farbeindruck der Schicht wirkt gleichmäßig. Erst bei ΔE -Werten größer als 1 ist ein merklicher Farbunterschied zu erkennen.

Die relative Trübung von Schichten, die durch Materialfehler in der Oberfläche oder aufgrund der Schichtstruktur hervorgerufen wird, kann mit Hilfe von Messungen der diffusen Lichtstreuung (Haze) nach DIN 52 347 bestimmt werden. Dabei wird ein gerichteter weißer Lichtstrahl durch die zu messende Probe und eine nachfolgende Hohlkugel gesendet. Der nichtgestreute Lichtanteil passiert die Hohlkugel und wird nicht vom Detektor aufgenommen,

der nur das gestreute Licht misst. Das Verhältnis von gestreutem Licht zum gesamten Durchlicht wird in Prozent Trübung angegeben und als Haze bezeichnet. Der rückgestreute Anteil wird nicht berücksichtigt. Liegen die Haze-Werte unter 1 % weisen elektrochrome Schichten visuell eine hohe Transparenz ohne jegliche Trübung auf.

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie kann die Absorption von chromophoren Verbindungen gemessen werden, indem Licht im ultravioletten (200-350 nm) bzw. sichtbaren Spektralbereich (350-800 nm) eingestrahlt und die Abschwächung detektiert wird. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlichten Lichtes I_0 und der des transmittierten Lichtes I_{trans} :

$$-\log \frac{I_{\text{trans}}}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d_K$$

Die stoffspezifische Konstante ε bezeichnet den dekadischen Extinktionskoeffizienten (auch Absorptionskoeffizienten) bei der Wellenlänge λ , c die Konzentration der Lösung und d_K die Dicke der Küvette bzw. der Probe. Bei elektrochromen Materialien spricht man meistens von der **optischen Dichte OD** oder Extinktion, die ein Maß für die Stärke der Absorption ist:

$$\text{OD} = -\log \frac{I_{\text{trans}}}{I_0}$$

Die Intensität des Farbwechsels in einem elektrochromen Element wird als **Kontrastverhältnis CR** (*contrast ratio*) bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\text{CR} = \frac{T_b}{T_c}$$

Dabei stellen T_b und T_c die Transmission im ungefärbten bzw. gefärbten Zustand dar. Das Kontrastverhältnis wird bei einer bestimmten Wellenlänge angegeben, gewöhnlich bei λ_{max} . Für einige Anwendungen kann es auch sinnvoll sein, den Kontrast über einen Wellenlängenbereich anzugeben. Der Transmissionsunterschied zwischen dem gefärbten und dem ungefärbten Zustand kann durch die **Änderung der optischen Dichte ΔOD** ausgedrückt werden:

$$\Delta\text{OD} = \log \frac{T_b}{T_c}$$

Das Verhältnis der Änderung der optischen Dichte (ΔOD) zur Ladungsdichte (Q_d) ergibt die **Färbeeffizienz η** (*colouration efficiency*):

$$\eta = \frac{\log \frac{T_b}{T_c}}{Q_d} = \frac{\Delta\text{OD}}{Q_d}$$

η wird normalerweise bei einer bestimmten Wellenlänge, λ_{max} , bestimmt und ist positiv für kathodisch und negativ für anodisch färbende Materialien. Die Einheit ist $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Die Färbeeffizienz von organischen Materialien ist meist größer als die anorganischer

Elektrochrome. Sie hängt zudem stark von der Herstellungsmethode ab. Bei WO_3 kann der η -Wert zwischen 20 und $120 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ variieren und dementsprechend verändert sich auch die Schaltzeit von Millisekunden bis zu einigen Sekunden.^[38] Je nach Herstellungsmethode können unterschiedliche Mikrostrukturen in den elektrochromen Schichten vorherrschen, die die Ionendiffusion durch die Schicht und folglich die Schaltgeschwindigkeit beeinflussen. Eine weitere optische Kenngröße, die besonders für Gebäudeverglasungen relevant ist, ist der **Lichttransmissionsgrad** τ_v im sichtbaren Bereich des Spektrums (380-780 nm). Dieser wird gemäß der europäischen Norm DIN EN 410 nach folgender Formel berechnet:^[93]

$$\tau_v = \frac{\sum_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_\lambda \cdot \tau(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_\lambda \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda}$$

mit D_λ = relative spektrale Verteilung der Normlichtart D65, $\tau(\lambda)$ = spektraler Transmissionsgrad, $V(\lambda)$ = spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges und $\Delta\lambda$ = Wellenlängenintervall.

Die Intensität der Normlichtart D65 entspricht der Sonneneinstrahlung an einem Sommertag in Nord- und Westeuropa, wie sie in Abb. 2-6 aufgetragen ist. Betrachtet man das Spektrum des sichtbaren Lichts, ist die Empfindlichkeit des menschlichen Auges im grün-gelben Spektralbereich um 550 nm am höchsten.

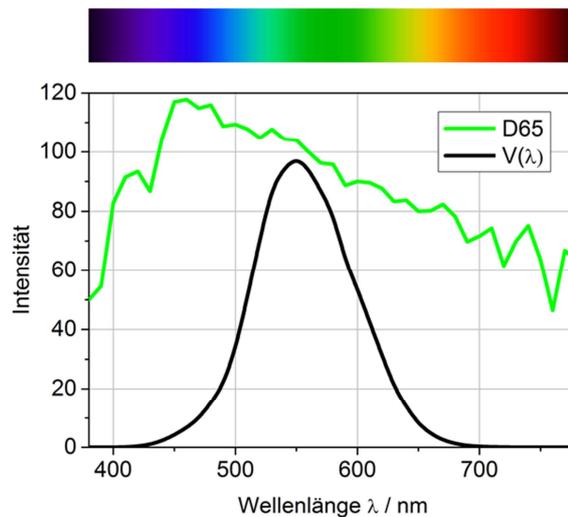


Abb. 2-6. Spektrale Intensität der Normlichtart D65 und normierte spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)$.

Aus den visuellen Transmissionswerten im gefärbten ($\tau_{v,c}$) und im ungefärbten Zustand ($\tau_{v,b}$) lässt sich folglich ein Wert für die **visuelle Färbefeffizienz** η_v ermitteln:

$$\eta_v = \frac{\log \frac{\tau_{v,b}}{\tau_{v,c}}}{Q_d}$$

Eine weitere Größe ist die **Schaltzeit**, also die Zeit, die für den Färbe- und Entfärbeprozess eines elektrochromen Materials benötigt wird. Diese hängt von vielen Faktoren ab, wie beispielsweise der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten, der Ionendiffusion in die (und in der) elektrochrome(n) Schicht, der angelegten Spannung, der Schichtdicken, sowie der Zusammensetzung und Mikrostrukturen der Schichten. Bei organischen Polymeren sind kurze Schaltzeiten möglich. Die Schaltzeit ist zudem abhängig von der jeweiligen Anwendung. In Displays oder bei Sonnenbrillen sollten die Schaltzeiten möglichst kurz sein, wohingegen im Architekturbereich längere Schaltzeiten geduldet oder gar gewünscht werden.^[18]

Die **Stabilität** von elektrochromen Materialien oder Elementen ist gewöhnlich eng verbunden mit der elektrochemischen Beständigkeit der einzelnen Komponenten, da eine Degradation der redoxaktiven Materialien oder ablaufende elektrochemische Nebenreaktionen üblicherweise auch mit einem Verlust des elektrochromen Kontrastes einhergehen (Ladungsverlust). Obwohl bereits über Materialien mit einer Zyklenfestigkeit von über 10^6 berichtet wurde, beziehen sich diese Angaben meist auf Halbzellenmessungen unter Laborbedingungen. Die Stabilität (die die Zyklenfestigkeit, UV-Stabilität und thermische Beständigkeit subsummieren soll) stellt in der Tat ein großes, wenn nicht das größte Problem bei vielen Anwendungen der Elektrochemie dar. Wichtig für die Erreichung größtmöglicher Stabilität sind in jedem Fall defektfreie Schichten, eine genaue Ausbalancierung der Arbeits- und Gegenelektroden, der einwandfreie Aufbau der elektrochromen Elemente sowie ein effektiver Schutz gegen eindringende Feuchtigkeit (Verkapselung).

Als **Memory-Effekt** wird jene Zeit bezeichnet, für die ein elektrochromes Material oder Element seinen jeweiligen Zustand aufrechterhält, wenn der Stromkreis unterbrochen, die Elektrode oder das Element also stromlos geschaltet wird (*open circuit*). In elektrochromen Systemen des Typs I, in denen die Materialien in Lösung vorliegen, entlädt und entfärbt sich das System sofort nach Unterbrechung des Stromkreises diffusionskontrolliert. Im Gegensatz dazu kann bei elektrochromen Systemen des Typs III, in denen die elektrochromen Materialien als feste Schichten vorliegen, ein Memory-Effekt von mehreren Stunden oder Tagen erreicht werden. Der Selbstentladung kann durch kurze Spannungspulse entgegengewirkt werden, um den Ladungszustand aufrechtzuerhalten.

Auch äußere Einflüsse wie Temperaturwechsel oder UV-Strahlung spielen bei industriellen Anwendungen eine große Rolle. Aufgrund der Tatsache, dass elektrochromen Elementen stark unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sein können (von -30 °C in Polargebieten bis $+80\text{ °C}$ bei starker Sonneneinstrahlung in tropischen Gebieten) sind nur wenige elektrochrome Zusammensetzungen für praktische Anwendungen wirklich geeignet. Darüber hinaus hat die Temperatur großen Einfluss auf die Schaltgeschwindigkeit. Starke UV-Exposition kann zu einer Schädigung der funktionellen Schichten ggf. insbesondere auch der Polymerelektrolyte führen, z.B. durch Nachvernetzung, Vergilbung oder Depolymerisation.

2.1.5 Elektrochemische Grundlagen

Durch elektrochemische Messungen können Vorgänge an der Phasengrenzfläche zwischen einer Elektrode und einem ionenleitenden Elektrolyten untersucht werden. Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV), einer potentiodynamischen Methode, lassen sich elektrochemische Prozesse aufklären, wodurch Aussagen über die Thermodynamik und die Kinetik von Redoxprozessen und deren Reversibilität getroffen werden können. Auch zusätzlich auftretende, elektrochemische Reaktionen können ggf. nachgewiesen werden. Durch Anlegen einer Dreiecksspannung an der Arbeitselektrode und Messen des daraus resultierenden Stroms wird eine Strom-Spannungs-Kurve aufgezeichnet. Die lineare Änderung des Potentials wird als Vorschubgeschwindigkeit oder Scanrate v bezeichnet und in der Einheit $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben.

$$v = \left| \frac{dE}{dt} \right|$$

Durch Variation der Scanrate lassen sich schnelle und langsame Elektrodenprozesse differenzieren. Ein Potentiostat regelt dabei ständig den Stromfluss, der durch den Potentialunterschied zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode sowie dem tatsächlichen Potentialunterschied entsteht. Der gemessene Strom setzt sich aus einem faradayschen und einem kapazitiven Anteil zusammen. Der faradaysche Strom entsteht durch einen heterogenen Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode, wohingegen der kapazitive Strom durch Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt erzeugt wird. Der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode wird durch die Butler-Volmer Gleichung beschrieben. Ist die Geschwindigkeit des Ladungstrfers so groß, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, kann die Butler-Volmer-Gleichung durch die Nernst-Gleichung ersetzt werden. Der Stromfluss wird ausschließlich durch den geschwindigkeitsbestimmenden Massentransport von Ionen kontrolliert. Durch diesen entsteht gleichzeitig auch eine Ladungsverschiebung, d.h. eine elektrische Potentialdifferenz baut sich auf. Die Nernst-Planck-Gleichung beschreibt den Ionenfluss J_i in einer elektrochemischen Zelle unter Berücksichtigung von Diffusionsbewegungen und der Bewegung, die durch Ladungsunterschiede verursacht wird.

$$J_i = \underbrace{-\frac{n_{\text{el}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot c_i \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)}_{\text{Migration}} \underbrace{+ c_i \cdot \bar{v}_i}_{\text{Konvektion}} \underbrace{- D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right)}_{\text{Diffusion}}$$

mit n_{el} = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faraday-Konstante, R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur, c_i = Konzentration der elektroaktiven Spezies i , $\left(\frac{d\Phi}{dx} \right)$ = Stärke des elektrischen Feldes in x -Richtung, \bar{v}_i = Beschleunigung der Lösung, D_i = Diffusion der elektroaktiven Spezies i ; $\left(\frac{dc_i}{dx} \right)$ = Konzentrationsänderung der elektroaktiven Spezies i pro zurückgelegter Wegstrecke.

Grundlagen

Der erste Term beschreibt die Migration, d.h. die Ionenbewegung bei Anlegen eines elektrischen Feldes. Der zweite Term, die Konvektion, beschreibt die physikalischen Strömungen der Elektrolytlösung, die bei festen Elektrolyten vernachlässigt werden kann. Der dritte und wichtigste Term für den Massentransport in elektrochromen Materialien ist die Diffusion, die den Fick'schen Gesetzen folgt. Ein typisches Cyclovoltammogramm des Redoxprozesses von Fe-MEPE ist in Abb. 2-7 zu sehen.

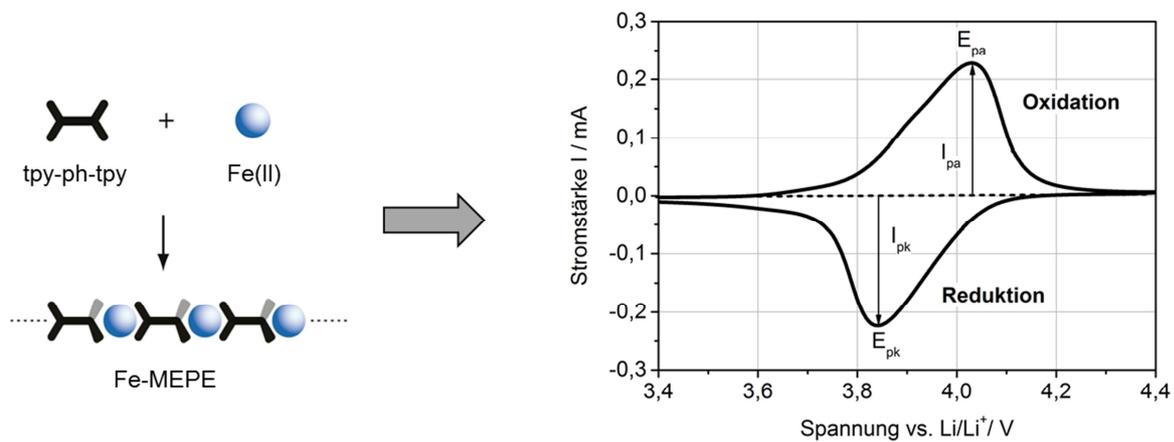
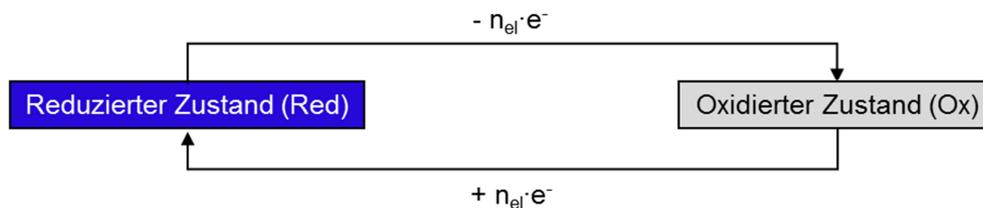


Abb. 2-7. Charakteristisches Cyclovoltammogramm einer elektrochromen Fe-MEPE-Schicht auf FTO beschichtetem Glas. Fe-MEPE sind Metallo-Polyelektrolyte, die aus 1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (tpy-ph-tpy) und Fe(OAc)₂ bestehen. Die Acetat-Gegenionen werden in der Darstellung vernachlässigt.

E_{pa} und E_{pk} werden als anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential bezeichnet. Die anodischen Peakströme I_{pa} bei der Oxidation sind laut Definition der IUPAC positiv, die kathodischen Peakströme I_{pk} bei der Reduktion negativ.^[94] Die Fläche des Oxidations- und Reduktionspeak ist ein Maß für die Ladungsdichte der elektrochromen Schicht. Das Potential E einer einfachen Elektrodenreaktion der Form



im Gleichgewichtszustand kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung bestimmt werden.^[95]

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n_{el} \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

mit E = Standardpotential der Elektrode, E⁰ = Standardpotential, R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur, n_{el} = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faraday-Konstante, a_{Ox} und a_{Red} = Aktivitäten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.

Da keine absoluten Elektrodenpotentiale gemessen werden können, wird das Potential der Arbeitselektrode normalerweise auf eine Referenzelektrode bezogen, wie beispielsweise eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/Ag^+) oder Lithium (Li/Li^+). Da bei CV-Messungen der Massentransport des elektroaktiven Materials durch Diffusion zustande kommt, wird der Elektrolytlösung ein Leitsalz zugesetzt, um Migrationsströme zu vermeiden und eine ausreichende Leitfähigkeit sicherzustellen. In wässrigen Lösungen werden normalerweise Natrium- oder Kalium-Salze, in organischen Lösungen Tetraalkylammonium- oder Lithium-Salze eingesetzt. Der Grund für die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel liegt daran, dass sich in wässrigen Lösungen um die Ionen eine Hydrathülle ausbildet, die umso größer ist, je kleiner die Ionen sind. Kleine Ionen, wie beispielsweise Li^+ , bilden ein stärkeres elektrisches Feld aus und können folglich mehr Wasserdipole anlagern. Dadurch wird die Beweglichkeit der Li^+ -Ionen in wässrigen Elektrolyten und folglich die Leitfähigkeit durch die Hydrathülle im Vergleich zu den größeren Na^+ - oder K^+ -Ionen deutlich verringert werden. Bei den großen Tetraalkylammonium-Ionen hingegen spielt die Hydratation keine ausschlaggebende Rolle mehr für die Ionenbeweglichkeit.^[96] Bei vollständig reversiblen Redoxprozessen ohne angekoppelte chemische Reaktion sind die Flächen des Oxidations- und Reduktionspeaks gleich groß und die Peakpotentiale unabhängig von der Scanrate v . Die anodischen und kathodischen Peakströme sind proportional zur Wurzel aus v und der Quotient $I_{pc}/I_{pa} = 1$ unabhängig von der Scangeschwindigkeit. Die Form der Peaks ist für reversible Systeme durch die Nernst-Kinetik vorgegeben und abhängig vom Konzentrationsverhältnis der oxidierten und reduzierten Spezies vor der Elektrode. Der Abstand zwischen anodischem (E_{pa}) und kathodischem Spitzenpotential (E_{pk}) beträgt im reversiblen Fall bei RT:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n_{el} \cdot F} = \frac{57 \text{ mV}}{n_{el}}$$

mit R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur, n_{el} = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faraday- Konstante.

Aus den anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen eines Redoxprozesses lässt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bestimmen, das eine gute Näherung für E_0 darstellt.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2}$$

Die Stromstärke I_p am Maximum der Redoxpeaks für einen reversiblen, diffusionskontrollierten Prozess wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung bestimmt.^[97]

$$I_p = 0,4463 \cdot n_{el} \cdot F \sqrt{\frac{n_{el} \cdot F \cdot D_i}{R \cdot T}} \cdot A_{WE} \cdot c \cdot \sqrt{v}$$

mit D = Diffusion der elektroaktiven Spezies i , A_{WE} = Oberfläche der Arbeitselektrode, c = Konzentration des elektroaktiven Spezies, v = Scanrate.

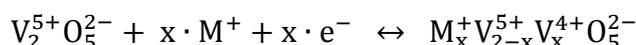
Während bei einem reversiblen Einelektronenprozess $\Delta E_p = 57$ mV beträgt, ist die Differenz bei quasi-reversiblen Prozessen größer und nimmt mit steigender Scanrate weiter zu. Bei irreversiblen Reaktionen wird der Reduktionspeak mit der Zeit kleiner oder verschwindet bei schnellen Reaktionen komplett. Dies ist z.B. der Fall, wenn die elektrochemisch erzeugte Spezies instabil ist.^[98] Eine weitere Methode zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften stellt das galvanostatische Laden und Entladen der aktiven Schicht dar. Hierbei wird im Vergleich zu den CV-Messungen ein Strom zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben und die Spannung in einem vorgegebenen Bereich variiert. Aus den Lade- und Entladekurven kann die Coulomb-Effizienz (= Verhältnis der Ladungsdichte nach dem Entladen zur Ladungsdichte nach dem Laden der elektrochromen Schicht) des Materials ermittelt werden. Bei vollständig reversiblen Prozessen liegt die Coulomb-Effizienz bei 100 %.

2.2 Chemische Aspekte der eingesetzten Gegenelektroden

Da die Gegenelektrode als Ionenspeicher für die elektrochrome Schicht dient, sollte sie so beschaffen sein, dass sie möglichst viel Ladung reversibel speichern kann und ein komplementäres Schaltverhalten zu dem der Arbeitselektrode aufweist bzw. dauerhaft transparent bleibt. Deshalb sollte die Ladungsdichte der Gegenelektrode die der Arbeitselektrode übersteigen, um zu gewährleisten, dass die beim Schaltvorgang entstehende Ladung der Arbeitselektrode auch nach eventuell stattfindenden Formierungsvorgängen noch vollständig kompensiert werden kann. Die Oxidations- und Reduktionspotentiale sollten nahe beieinander liegen, um hohe Zellspannungen zu vermeiden. Zudem sollte eine ausreichende chemische Stabilität in den eingesetzten Elektrolyten vorhanden sein. Viele bisher untersuchten Systeme sind Übergangsmetallmischoxide, die binäre Oxide mit guten optischen und elektrochemischen Eigenschaften zu vereinen suchen.^[31] In der vorliegenden Arbeit wurden zwei potenziell für eine elektrochrome Zelle mit Fe-MEPE als elektrochrome Arbeitselektrode geeignete Gegenelektroden untersucht, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.1 Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und Titanvanadiumoxid ($TiVO_x$)

Ein bekanntes Material für die Verwendung als Gegenelektrode ist Titanvanadiumoxid ($TiVO_x$), ein Mischsystem aus Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und Titandioxid (TiO_2).^[99] Reine V_2O_5 -Schichten können kleine Alkalimetall-Ionen wie beispielsweise Li^+ oder Na^+ interkalieren, wobei V^{5+} teilweise zu V^{4+} reduziert wird:



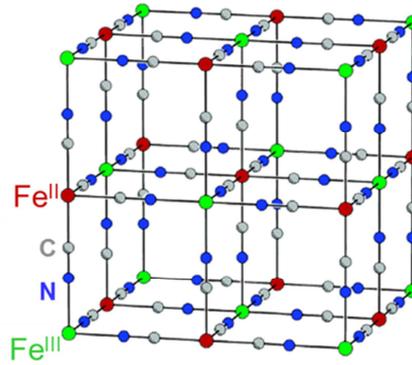
Die partielle Reduktion führt zu einer strukturellen Änderung von α -V₂O₅ zu δ -V₂O₅, was die Zyklenstabilität limitiert. V₂O₅ besitzt eine hohe Ladungsdichte und ändert seine Farbe von gelb nach hellgrau/braun bei Ionen-Interkalation.^[44] Durch die Beimischung von TiO₂ wird die Zyklenstabilität deutlich verbessert.^[100] Die Änderung der Transmission vom interkalierten zum deinterkalierten Zustand fällt im Vergleich zu reinen V₂O₅-Schichten bei den TiVO_x-Schichten sehr schwach aus. Im Gegensatz zu Vanadiumpentoxid weist das TiVO_x-Mischsystem kein kathodisches elektrochromes Verhalten bei Wellenlängen größer als 840 nm auf. Bei der Interkalation von Metall-Ionen ist lediglich eine leichte Farbänderung von hellgelb nach hellbraun zu beobachten.^[101] TiVO_x-Schichten zeigen im Gegensatz zu reinen V₂O₅-Schichten somit nur einen schwachen elektrochromen Effekt und stellen ein gutes Beispiel eines optisch indifferenten Ionenspeichermaterials dar.

2.2.2 Preußisch Blau (PB)

Eine weitere, für einen Einsatz als Gegenelektrodenmaterial in elektrochromen Vorrichtungen interessante Verbindung ist Preußisch Blau (PB), das auch unter dem Namen Berliner Blau bekannt ist. PB gilt als älteste synthetisch hergestellte Koordinationsverbindung,^[102] über deren elektrochromen Eigenschaften erstmals V. D. Neff im Jahre 1978 berichtet hat.^[53] Seitdem besteht großes Interesse an Preußisch Blau im Hinblick auf seine Anwendung als elektrochromes Material. In PB liegt Eisen in den Oxidationsstufen 2+ und 3+ vor. Hergestellt wird es aus einer Lösung aus Eisen(III)-Salz und Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz) oder einer Lösung aus Eisen(II)-Salz und Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz). Bei Zugabe überschüssiger Eisen(III)-Ionen bildet sich ein blauer Niederschlag, der als „unlösliches“ PB mit der Formel Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)₆]₃ bezeichnet wird.^[103]



Die Kristallstruktur von PB ist nahezu ideal kubisch, die Eisenzentren sind dabei über das grundlegende Strukturelement Fe^{II}-C-N-Fe^{III} verknüpft. Der Abstand zwischen den Fe-Ionen beträgt etwa 0,5 nm.^[104] Das low-spin-Eisen(II) ist oktaedrisch von den C-Atomen, das high-spin-Eisen(III) oktaedrisch von den N-Atomen koordiniert. In die bestehenden würfelförmigen Hohlräume können sich unterschiedliche Mengen Wasser einlagern. PB ist folglich eine gemischtvalente Komplexverbindung mit der Formel Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)₆]₃ · x H₂O (x = 14-16).^[105]



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

Abb. 2-8. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von PB.

Die intensive blaue Farbe kommt durch einen *Metal-to-Metal Charge Transfer* (MMCT) von Fe(II) nach Fe(III) zustande, der bei gemischtvalenten Komplexen auch als *Intervalence Charge Transfer* (ICVT) bezeichnet wird.^[106] Die breite Absorptionsbande hat ein Maximum bei etwa 680 nm und erstreckt sich bis tief in den NIR-Bereich; die Energie langwelligeren roten Lichts ist ausreichend um den Elektronenübergang vom *low-spin* Zustand des Fe(II) in den *high-spin* Zustand des Fe(III) anzuregen.^[107]

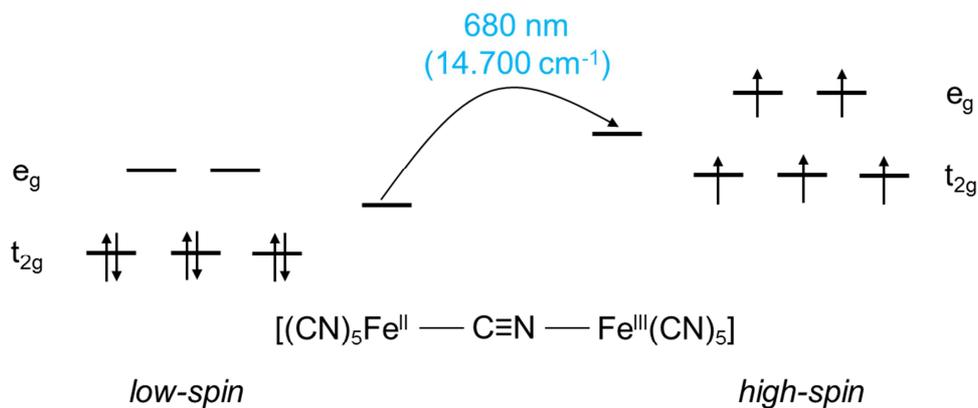
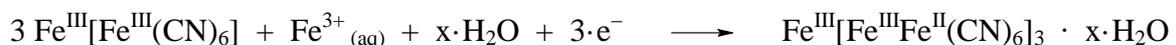


Abb. 2-9. Intervalence Charge Transfer (IVCT)-Übergang bei 680 nm von Fe(II) nach Fe(III).

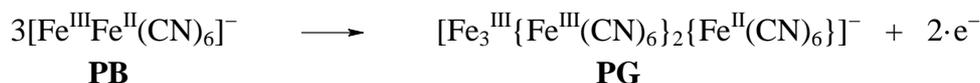
PB-Schichten können mittels elektrochemischer Abscheidung („Elektrodeposition“) hergestellt werden. In einer wässrigen Lösung aus Eisen(III)- und Hexacyanoferrat(III)-Ionen liegt ein chemisches Gleichgewicht mit einem löslichen, braun-gelben Komplex vor. Der grundlegende Elektronentransfer-Prozess bei der Abscheidung von PB ist die Reduktion dieses Komplexes gemäß folgender Gleichung.^[108]



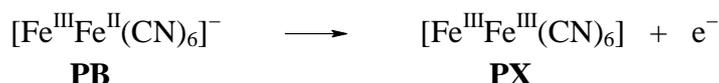
Die Reduktion von PB führt zu Preußisch Weiß (PW), auch „Everitts Salz“ genannt, das in Form eines dünnen Films vollkommen farblos ist.^[38,27]



Durch eine partielle elektrochemische Oxidation lässt sich Preußisch Grün (PG) erzeugen.



Die vollständig oxidierte Form wird als Preußisch Braun (PX) bezeichnet.



Während die Redoxreaktion von PB zu PW vollständig reversibel verläuft, wird PB bei der Oxidation zu PG und PX nach einigen Schaltzyklen irreversibel zerstört. In einer elektrochromen Zelle kann PB in Verbindung mit WO_3 eingesetzt werden, da beide Materialien komplementäres Schaltverhalten aufweisen.^[30] Die Arbeiten von Duek et al. beschäftigen sich mit der Kombination aus PB und dem leitfähigen Polymer Polyanilin in ECDs, wodurch eine Farbänderung von dunkelblau nach hellgrün möglich ist.^[109] Um weitere Farben zu realisieren, sind PB-Analoga als elektrochrome Materialien interessant, wie beispielsweise Ni-HCF (gelb) oder Co-HCF (rot), die in Form von Nanopartikeln dispergierbar sind und in Form dünner Filme auf Substrate aufgebracht werden können.^[110] Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit elektrochromen Zellen aus PB und dem Polymer Poly[3,4-(ethylendioxy)thiophen] (PEDOT).^[111,112] Die Arbeitselektrode, ein dünner Film aus chemisch polymerisiertem PEDOT, wird durch Schleuderbeschichtung (*spin-coating*) hergestellt. Die Gegenelektrode besteht aus galvanostatisch abgeschiedenem PB. Solche Glas- oder Folien-basierten elektrochromen Zellen zeigen über 20.000 Zyklen stabile Farbwechsel von dunkelblau nach hellblau. In den Arbeiten von Chen et al. wird die Kombination von anderen leitfähigen Polymeren mit PB untersucht.^[113]

2.3 Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE)

Metallo-supramolekulare Materialien, die auch Koordinationspolymere oder Metallo-Polymere genannt werden, wurden in den letzten Jahren immer interessanter für elektrochrome Anwendungen.^[114,115,116] Zur Herstellung solcher Metallo-Polymere werden Metall-Ionen mit organischen Liganden zu linearen Makromolekülen umgesetzt. Zu den Koordinationspolymeren zählen sog. metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE), die durch Metall-Ionen-induzierten Selbstaufbau (*self-assembly*) aus homotopen Bis-Terpyridin-Liganden entstehen. Als Gegenionen zu den Metall(II)-Ionen werden häufig Acetate verwendet. Es bilden sich je nach Ligand starre oder flexible Polymer-Ketten, in denen das Metall-Ion pseudo-oktaedrisch koordiniert ist.^[117,118] Die Terpyridin-Liganden haben einen

Durchmesser von etwa 1,2 nm und der Abstand der Metall-Ionen entlang der Polymer-Kette beträgt ungefähr 1,55 nm. Die Flexibilität der Koordinationspolymere hängt von der Länge und Größe der Spacer-Gruppe ab, die die Terpyridin-Gruppen verbindet. Im vorliegenden Fall sind dies entweder ein oder zwei in para-Stellung verknüpfte Phenyl-Ringe.^[119]

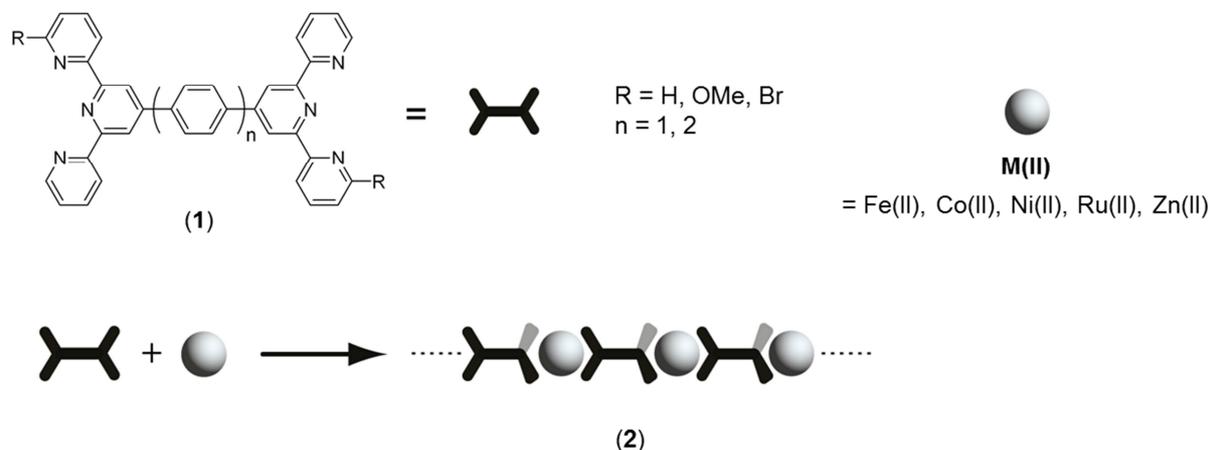


Abb. 2-10. Bildung metallo-supramolekularer Polyelektrolyte (MEPE) (2) durch den Selbstaufbau (*self-assembly*) von Metall(II)-Ionen und Bis-Terpyridin-Liganden (1). Die Acetat-Gegenionen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt. Wiedergabe nach Lit.^[120] mit Genehmigung von American Chemical Society.

In Lösung liegen die Polymerketten in einem dynamischen Gleichgewicht vor, das durch Parameter wie Konzentration, Stöchiometrie von Metall zu Ligand und Temperatur beeinflusst werden kann. Bei einer 1:1 Stöchiometrie von Metall zu Ligand bilden sich im Allgemeinen die längsten Fe-MEPE-Ketten in Lösung aus, aber auch die Konzentration, Temperatur und der pH-Wert haben Einfluss auf die Kettenlänge. Bereits geringe Abweichungen von der 1:1-Stöchiometrie führen zu deutlichen Kettenverkürzungen.^[121] Aufgrund des Chelat-Effektes besitzen Terpyridine gegenüber Übergangsmetallen der Oxidationsstufe +2 große Komplexbildungskonstanten, wodurch sich Makromoleküle ausbilden können.^[122] Aufgrund der dynamischen Struktur der MEPE in Lösung ist eine detaillierte Charakterisierung nicht möglich, da die üblichen Charakterisierungsmethoden für Polymere bei diesen Systemen nicht angewandt werden können. Durch Elektronenbeugung und molekularer Modellierung von Fe-MEPE-Nanokristallen konnte die Struktur einer monoklinen Elementarzelle (Symmetriegruppe $P2_1/c$, $a = 10,4 \text{ \AA}$, $b = 10,7 \text{ \AA}$, $c = 34,0 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$, $\rho = 1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $Z = 4$) aufgezeigt werden.^[123] MEPE finden Verwendung in Amphiphil-Komplexen,^[124] Layer-by-Layer (LbL) Schichten^[125] und Langmuir-Blodgett-Schichten^[126]. Sie besitzen zudem flüssigkristalline, magnetische, elektrorheologische sowie elektrochrome Eigenschaften.^[127] Die charakteristische Lichtabsorption der Fe-MEPE kommt durch einen *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT) zustande.^[128] Dabei wird ein Elektron von dem Fe-Zentrum auf den Bis-Terpyridin-Liganden übertragen. In der Molekülorbital (MO)-Theorie entspricht dies der Anhebung eines Elektrons aus einem besetzten MO des Metalls in ein unbesetztes MO des Liganden gleicher Symmetrie. Durch Variation der Liganden und Metall-Ionen lassen sich unterschiedliche

Grundlagen

Metallo-Polyelektrolyte herstellen (siehe Abb. 2-10). So können verschiedene Metall-Ionen wie Fe(II), Co(II), Ni(II) oder Zn(II) für die Polymerisation eingesetzt und die Farbe der MEPE variiert werden.

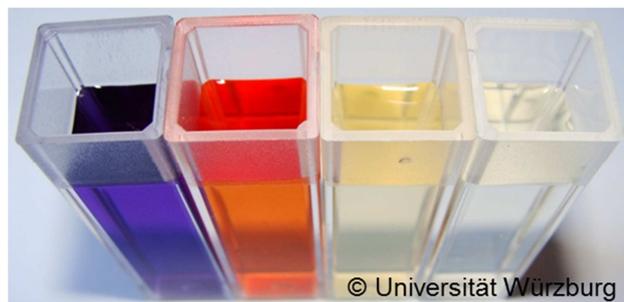


Abb. 2-11. MEPE mit verschiedenen Metall-Zentren in MeOH gelöst (von links nach rechts: Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)).

Die Struktur des Liganden zeigt einen Einfluss auf die Lage und Form der MLCT-Bande von Fe-MEPE. Sowohl die Substituenten am Ligandengerüst, als auch die Länge und Natur der Spacer-Gruppe führen zu veränderten elektronischen Verhältnissen im Polymer und folglich zu verschiedenen Farben (Tab. 2-6). Beispielweise wird bei tpy-basierten MEPE durch die Verlängerung der Spacer-Gruppe von einer zu zwei Phenyl-Einheiten in Lösung eine geringe Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen beobachtet (hypsochrom). Die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe (-Br) in Position 5 eines der äußeren Pyridin-Ringe resultiert dagegen in einer Rotverschiebung der MLCT-Bande zu längeren Wellenlängen (bathochrom) sowie einer asymmetrischen Form der Bande.^[120,129]

Tab. 2-6. Einfluss der Substituenten und Spacer-Gruppen auf die Lage des Maximums der MLCT-Bande bei λ_{\max} und die Farbe von verschiedenen Fe-MEPE in MeOH (0,25 mM). Wiedergabe nach Lit.^[129] mit Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

| MEPE | Ligand | Maximum der MLCT-Bande λ_{\max} / nm | Farbe |
|-----------|--------|--|-------|
| FeL1-MEPE | | 586 | |
| FeL2-MEPE | | 584 | |

Grundlagen

| | | | |
|------------------|--|-----|--|
| FeL3-MEPE | | 585 | |
| FeL4-MEPE | | 586 | |
| FeL5-MEPE | | 614 | |

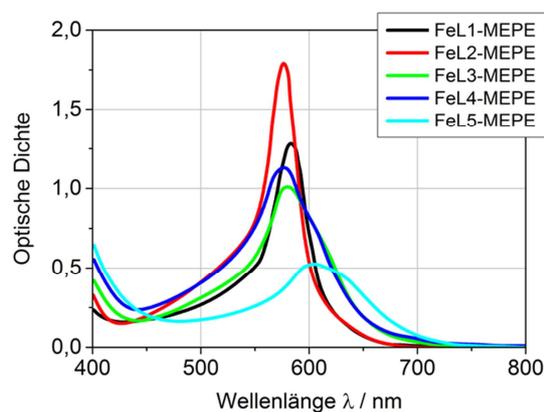


Abb. 2-12. UV-Vis-Spektren von verschiedenen Fe -MEPE in MeOH (0.25 mM). Wiedergabe nach Lit. ^[120] mit Genehmigung von American Chemical Society.

Folglich hat nicht nur die Lage des Maximums der MLCT-Bande bei λ_{\max} sondern auch die Form der Bande im sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 780 nm (siehe Abb. 2-12) einen Einfluss auf die Farbe verschiedener Fe-MEPE-Systeme in Lösung. Die Löslichkeit von tpy-basierten Koordinationspolymeren hängt von den Gegenionen ab. Zum Beispiel sind MEPE mit Acetat- oder Gluconat-Gegenionen gut löslich in Wasser und kurzkettigen Alkoholen (MeOH, EtOH, Iso-Propanol, 2-Butoxyethanol), wohingegen MEPE mit Sulfat-, Chlorid- oder Bromid-Gegenionen unlöslich in diesen Lösemitteln sind.^[130] Am Beispiel von Ru-MEPE-Schichten konnte durch Variation der Gegenionen gezeigt werden, dass die Größe und Ladungsdichte der Gegenionen Einfluss auf die elektrochromen Eigenschaften der Metallo-Polymere haben. Die Polymere mit „weichen“ Ionen, d. h. Ionen mit großem Radius und geringer Ladungsdichte, wie z. B. TFSI⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻, oder PF₆⁻, zeigen ein reversibles Redoxverhalten.^[131] Eine im Hinblick auf neutrale Tönungen in ECDs und RGB-

Displayanwendungen interessante Grünfärbung eines metallo-supramolekularen Polymers lässt sich durch Cu als Metall-Zentrum und einen Bis-Phenanthrolin-Liganden erreichen.^[132]

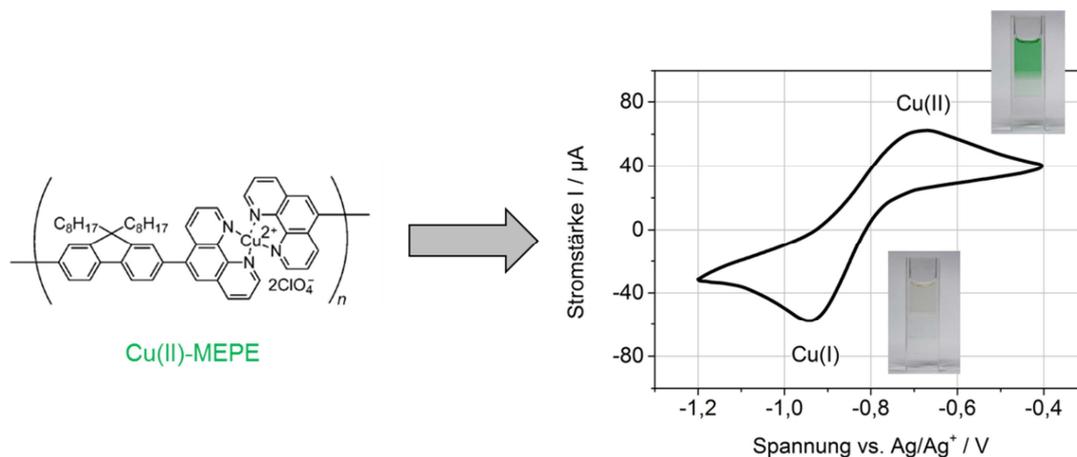


Abb. 2-13. Struktur, Cyclovoltammogramm bei einer Scanrate von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und Farbänderung eines Cu(II)-MEPE. Als Gegelektrode wurde ein Pt-Draht und als Elektrolyt 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril verwendet. Wiedergabe nach Lit. ^[132] mit Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Wie Abb. 2-13 zeigt, ist eine reversible Farbänderung des Cu-Komplexes in Lösung von grün zu farblos bei einer Spannung von etwa -1.0 V vs. Ag/Ag^+ erkennbar.^[132]

Die Synthese mehrfarbiger elektrochromer MEPE ist mit zwei verschiedenen Metall-Ionen wie beispielsweise Fe(II) und Co(II)^[133] oder Fe(II) und Ru(II)^[134] möglich. Abhängig vom angelegten Potential sind Farbwechsel dünner Fe/Co-MEPE- und Fe/Ru-MEPE-Filme von rot-violett (0 V) über blau (0,6 V) nach farblos (1,0 V) bzw. von violett (0 V) über orange (0,9 V) nach hellgrün (1,2 V) beobachtbar. Die Fe/Ru-Mischpolymere zeigen zudem kurze Schaltzeiten (wenige s) und weisen hohe Färbereffizienzen und Zyklenstabilitäten > 10.000 Zyklen auf.

Neueste Arbeiten von Chen et al. beschreiben ein elektrochromes Cu-MEPE mit Cu(I) als Metall-Ion und 1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol als Ligand. Aufgrund der MLCT-Bande bei 580 nm erscheint das Cu-MEPE blau-violett. Mittels Tropfbeschichtung auf ITO-Glas wurden dünne Filme hergestellt. Durch Oxidation von Cu(I) nach Cu(II) bei einer Spannung von 0,81 V vs. Ag/Ag^+ verschwindet die MLCT-Bande und das Cu-MEPE wird farblos. Die Färbereffizienz dieses kathodisch färbenden Cu-MEPE beträgt $260 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ bei 580 nm. Mit Polyanilin-Kohlenstoffnanoröhren (PANI-CNT) als Ionenspeichermaterial und einem Flüssigelektrolyten wurde das Cu-MEPE in einem elektrochromen Element eingesetzt. Der erzielte reversible Farbwechsel von leicht blau-violett (0 V) nach gelblich ($-1,5 \text{ V}$) zeigte sich stabil über 1500 Zyklen. Die Transmissionänderung ΔT bei 580 nm betrug dabei etwa 20 % und die Schaltzeit weniger als 0,5 s.^[135]

Durch die Möglichkeit, elektrochemische und farbgebende Eigenschaften in MEPE sowohl durch das Metall als auch durch die Wahl des Liganden zu variieren, sind diese Materialien interessant für elektrochrome Anwendungen.

2.4 Elektronentransferprozesse in MEPEs

Elektronentransferprozesse, bei denen von einem Elektronendonator ein Elektron auf einen Elektronenakzeptor übertragen wird, spielen in einer Vielzahl physikalischer, biologischer und chemischer Vorgänge eine wichtige Rolle. Mit Hilfe der Marcus-Theorie kann der Elektronentransfer (ET) durch einen Einstufenprozess beschrieben werden.^[136] Für den Elektronentransfer, wie er z. B. in Bisterpyridin-verbrückten Donor-Akzeptor-Systemen wie Fe-MEPE auftreten kann, sind prinzipiell zwei unterschiedliche Mechanismen möglich: der Superexchange und der Hopping-Mechanismus (siehe Abb. 2-14). Dabei haben sowohl die Größe als auch die energetischen Lage des Brückenliganden entscheidenden Einfluss auf den Elektronentransfer.^[137]

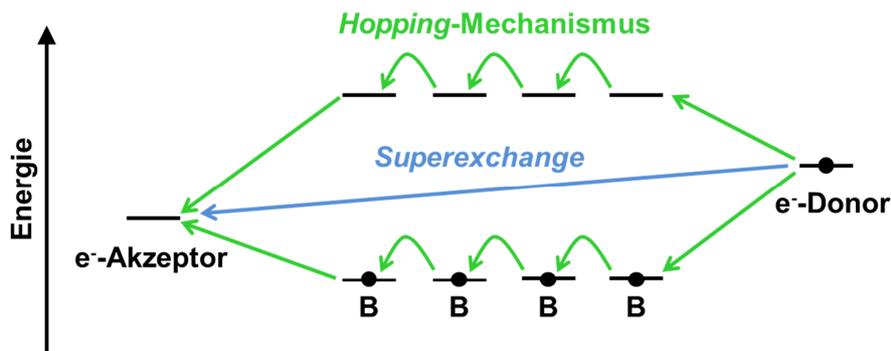


Abb. 2-14. Schematische Darstellung des Elektronentransfers von einem Donor zu einem Akzeptor, die über einen Brückenliganden (B) miteinander verknüpft sind, nach dem *Superexchange*- und dem *Hopping*-Mechanismus. Wiedergabe nach Lit.^[138] mit Genehmigung von Elsevier.

Beim *Superexchange*-Mechanismus, der bei Abständen < 1 nm auftritt, wird das Elektron durch einen Tunnelprozess direkt vom Donor zum Akzeptor übertragen. Dabei hängt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers k_{ET} exponentiell von der Distanz zwischen Donor und Akzeptor ab (Marcus-Levich-Jortner-Gleichung).^[139]

$$k_{ET} \sim e^{-\beta \cdot r}$$

mit k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers, β = Materialkonstante, die ein Maß für die Distanzabhängigkeit darstellt und r = Abstand zwischen Donor und Akzeptor.

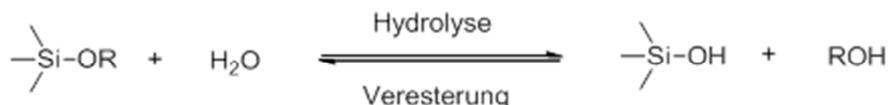
Beim Transport von Elektronen über große Distanzen (*long-range* ET) liegt möglicherweise ein *Hopping*-Mechanismus vor, bei dem das übertragene Elektron über mehrere Schritte vom Donor auf den Akzeptor übergeht. Dabei wird das übertragene Elektron für kurze Zeit im Liganden lokalisiert.^[138,140] Die Geschwindigkeit des Elektronentransports beim Hopping-Mechanismus hängt gemäß nachfolgender Formel wesentlich von der Anzahl der einzelnen Hoppingschritte ab und die Distanz zwischen Donor und Akzeptor hat im Vergleich zum *Superexchange*-Mechanismus einen geringeren Einfluss.^[141]

$$k_{\text{ET}} \sim k_{\text{HOP}} \cdot P^i$$

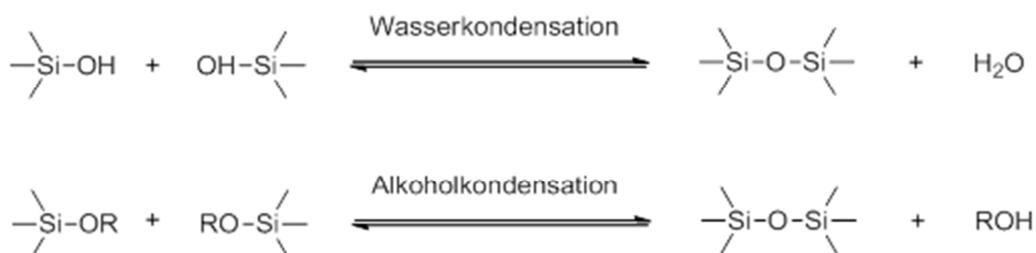
mit k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers, k_{HOP} = Geschwindigkeitskonstante des Hoppingschritts, P = Anzahl der Hoppingschritte, i = empirische Konstante ($1 \leq i \leq 2$).

2.5 Sol-Gel-Prozess und ORMOCER®e

Die Sol-Gel-Technik ist eine Methode für die Entwicklung von funktionellen Materialien, die die Beschichtung von unterschiedlichsten Substratoberflächen durch Variation der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials ermöglicht.^[142] Als Sol-Gel-Prozess wird im Allgemeinen die Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden in Lösung zu anorganischen glasartigen Polymerstrukturen bezeichnet.^[143] Häufig werden Siliciumalkoxide als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Gläsern und (Glas-)Keramiken verwendet. Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses lassen sich grundsätzlich Materialien mit spezifischen Eigenschaften gewinnen. Chemisch gesehen wird eine dreidimensional quervernetzte, anorganische Matrix (Gel) aus einer kolloidalen Dispersion (Sol) über eine Polykondensationsreaktion gebildet. Der Prozess kann in zwei elementare Schritte eingeteilt werden. Zuerst wird durch säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse eine Alkoxygruppe durch nukleophilen Angriff von Wasser abgespalten und es entsteht ein Silanol:



R bezeichnet dabei üblicherweise eine Alkylgruppe ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$). Abhängig von der Menge an Wasser und Katalysator verläuft die Reaktion vollständig oder unvollständig. Durch die Rückreaktion der Hydrolyse, die Veresterung der Silanolgruppen, wird die Konzentration an oligomeren Zwischenstufen im Sol in erheblichem Ausmaß kontrolliert. Nach der Hydrolyse erfolgt die Kondensationsreaktion, bei der mit einem zweiten Molekül Siloxanbindungen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) unter der Bildung der Nebenprodukte Wasser oder Alkohol entstehen. Die Kondensation beginnt häufig schon bevor die Hydrolyse beendet ist, d. h. beide Teilreaktionen überlagern sich, was zu komplexen Reaktionskinetiken führen kann.^[144]



Aus Silanen mit zwei hydrolysestabilen Si-C-Bindungen können neben linearen Ketten auch Ringstrukturen gebildet werden, vor allem Dreiringe (cyclische Trisiloxane) und Vierringe (cyclische Tetrasiloxane). Durch die Verwendung von Trialkoxysilanen können zudem polyedrische Siloxan-Netzwerke entstehen. Eine weitere Modifizierung des anorganischen Netzwerks kann durch chemische Vorstufen („Precursor“) erzielt werden, die andere oxidbildende Metalle, wie z. B. Aluminium, Titan, Zinn oder Zirkonium enthalten und während der Synthese zugesetzt werden. Neben dem anorganischen Netzwerk können diese Precursor auch organische Strukturelemente besitzen, die sowohl funktionelle als auch polymerisierbare Gruppen enthalten können (Abb. 2-15). Man spricht in diesem Fall von anorganisch-organischen Hybridpolymeren. So lässt sich beispielsweise durch die Einbettung einer polymerisierbaren Gruppe neben dem anorganischen Netzwerk zusätzlich ein organisches Netzwerk durch redoxchemische, photochemische oder thermische Polymerisation ausbilden. Durch die Vielzahl an Variationsmöglichkeiten der anorganischen und organischen Bestandteile sowie der Spacer-Gruppe lassen sich die Materialeigenschaften solcher Hybridpolymere den Anforderungen entsprechend verändern.^[145] Das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) hat einen speziellen Typ anorganisch-organischer Hybridpolymere entwickelt, die auch als ORMOCER[®] (**OR**ganically **MO**dified **CER**amics) bezeichnet werden (eingetragenes Warenzeichen der Fraunhofer-Gesellschaft). Hybridpolymere lassen sich in zwei Klassen unterteilen: Organische Farbstoffe oder Polymere, die beispielsweise in anorganische Materialien eingebettet sind oder anorganische Partikel enthalten, gehören zu den Klasse I-Hybridmaterialien. Sie besitzen nur schwache Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Wechselwirkungen. ORMOCER[®] hingegen weisen kovalente Bindungen zwischen den anorganischen und organischen Strukturelementen auf und werden folglich als Klasse II-Hybridmaterialien bezeichnet.^[146]

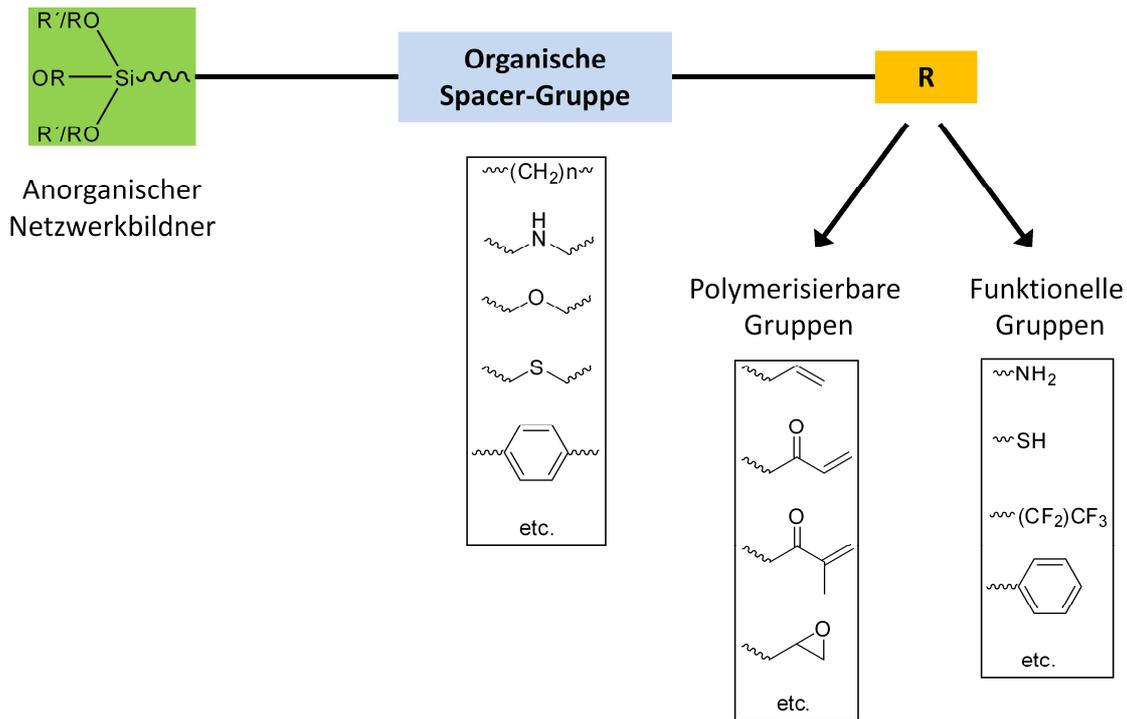


Abb. 2-15. Schematische Darstellung der möglichen Molekularstrukturen von ORMOCER®-en. Die Schlangelinien bezeichnen Verknüpfungen der Strukturelemente oder zusätzliche Alkyl-Reste.

Die meist farblosen ORMOCER®-e besitzen eine homogene, amorphe Struktur und lassen sich im ausgehärteten Zustand nicht mehr verformen (duroplastisches Verhalten).^[147] Weiterhin haben sie interessante optische Eigenschaften.^[148] Beispielsweise können homogene Schichten im μm -Bereich mit einer hohen Transparenz und einer über einen weiten Bereich einstellbaren Brechzahl hergestellt werden. Durch eine Dotierung mit organischen Molekülen, wie z. B. Farbstoffen, lassen sich funktionelle Eigenschaften integrieren. Zudem lassen sich definierte Mikrostrukturen in ORMOCER®-en durch photolithographische oder laserinduzierte Verfahren erzeugen.^[149] Neben einer hohen chemischen sowie Temperatur- und UV-Beständigkeit zeigen ORMOCER®-e gute Adhäsionseigenschaften auf vielen Substraten und sind im Vergleich zu rein organischen Polymeren in der Regel härter und abriebbeständiger. Des Weiteren sind sie generell gute Isolatoren und schrumpfen nur geringfügig während der organischen Vernetzung.^[150] Dieses Eigenschaftsprofil macht die ORMOCER®-e auch als Einbettungsmaterial für elektrochrome Verbindungen interessant. ORMOCER®-e besitzen aufgrund ihrer vielfältigen Variationsmöglichkeiten eine hohe Anwendungsbreite. Meist werden sie wegen ihrer guten Filmbildungseigenschaften als Beschichtungsmaterialien in Betracht gezogen, so z. B. für mechanische Schutzschichten, Antireflexschichten, Korrosionsschutzschichten, Barrierschichten, Passivierungsschichten sowie photochrome und dekorative Schichten.^[148] Durch die Kombination anorganischer SiO_x -Schichten mit hochvernetzten ORMOCER®-e können Schichten mit guten Barriereigenschaften für die Verkapselung von organischen Solarzellen hergestellt werden.^[151] In Form von lighthärtenden Harzen werden ORMOCER®-e auch als dentale Füllungsmaterialien mit hervorragender Biokompatibilität eingesetzt (Admira®, VOCO GmbH).^[148] Im Bereich der Elektrochromie

wurde der Sol-Gel- Prozess bisher für die Herstellung anorganischer elektrochromer Schichten herangezogen.^[152,153] Durch Mischen verschiedener Salze und Alkoxidvorstufen in Lösungsmitteln können Sole mit reinen, gemischten oder dotierten Oxiden hergestellt und diese über verschiedene nasschemische Beschichtungsmethoden, die in Kapitel 2.6 näher beschrieben werden, verarbeitet werden. Der Sol-Gel-Prozess erlaubt es zudem, die Mikrostrukturen der abgeschiedenen Materialien im Hinblick auf die Kinetik, Stabilität, Färbefizienz und Ladungsspeicherung von elektrochromen Elektroden zu kontrollieren.^[154] In einer alternativen, am Fraunhofer ISC mit internationalen Partnern entwickelten, polymerbasierten Technologie werden u. a. spezielle Sol-Gel-Precursor eingesetzt, um die Reaktionskinetik und Haftungseigenschaften von elektrochromen PEDOT-Systemen zu kontrollieren. Gewöhnlich zeigen leitfähige Polymere eine geringe Adhäsion auf TCO-Schichten, was zu einer Delamination führen kann. Um diese zu verbessern, werden Organoalkoxysilane als Additive und/oder silylierte EDOT-Monomere eingesetzt, die durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ein Polysiloxan-Netzwerk ausbilden (siehe Abb. 2-16).^[154]

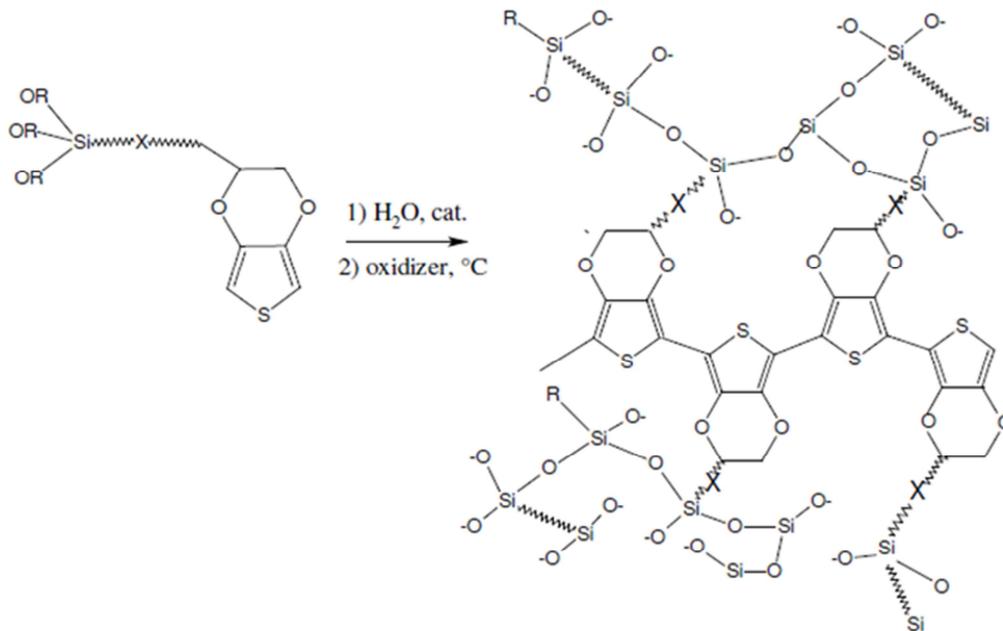


Abb. 2-16. Bildung eines Hybridpolymers aus einem silylierten EDOT-Monomer durch den Sol-Gel-Prozess.^[83]

2.6 Beschichtungs- und Messmethoden

Für die Herstellung elektrochromer Dünnschichten stehen verschiedene nasschemische Methoden zur Verfügung. Neben dem Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren (*layer-by-layer self assembly*) sind die Schleuderbeschichtung (*spin-coating*), bei der das zu beschichtende Material durch die Zentrifugalkraft auf dem Substrat verteilt wird, sowie die Sprüh (*spray-coating*) und Tauchbeschichtung (*dip-coating*) interessant.^[155] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird neben dem LbL-Verfahren vor allem das Tauchbeschichtungsverfahren zur Herstellung der Arbeitselektrode verwendet.

2.6.1 Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren

Das LbL-Verfahren ist eine einfache und kostengünstige Beschichtungsmethode, die sich besonders für die Herstellung funktioneller Dünnschichten eignet. Es basiert auf der sequentiellen Abscheidung entgegengesetzt geladener Verbindungen auf einem Substrat bzw. Trägermaterial. Ein Vorteil des LbL-Verfahrens gegenüber anderen Beschichtungsmethoden ist, dass eine Vielzahl an Molekülen mit unterschiedlichen Ionenladungen eingesetzt werden können und die Abscheidung aus wässrigen Lösungen möglich ist. Dazu zählen Materialien wie elektroaktive Polymere, Nanopartikel, Dendrimere, Proteine, DNA und Quantenpunkte (*quantum dots*).^[156] Für die Abscheidung elektrochromer Dünnschichten mittels LbL eignen sich vor allem konjugierte Polyelektrolyte wie Polythiophen-Derivate^[157] oder Polyanilin,^[158] kolloidale Lösungen mit PB-Nanopartikeln^[159] oder Polymere mit redoxaktiven Viologen^[160] verwendet werden. Auch Metall-Komplexe mit Terpyridin-Substituenten sind für die Herstellung elektrochromer LbL-Schichten geeignet.^[161,162] Besonders mit Metallo-Polyelektrolyten, wie beispielsweise Fe-MEPE, lassen sich homogene und defektfreie Dünnschichten über das LbL-Verfahren herstellen, da sie positiv geladene Ionen enthalten und somit gut mit negativ geladenen Polyelektrolyten wechselwirken können (Abb. 2-17).^[125] Die Dicke einer mittels LbL-Verfahren abgeschiedenen Fe-MEPE-Monolage beträgt etwa 1,7 nm.^[163] Durch den Metall-Ionen induzierten Selbstaufbau bei MEPE können nicht nur lineare Ketten mit Bis-Terpyridin-Liganden sondern auch verzweigte Ketten mit polytopen Liganden entstehen, die ein Netzwerk ausbilden können. Die optischen Eigenschaften von LbL-Multilagen lassen sich über die Anzahl der abgeschiedenen Einzelschichten genau einstellen, da die Dicke mit der Anzahl der Einzelschichten ansteigt.^[164] Eine Erhöhung der optischen Dichte und der Langzeitstabilität von LbL-assemblierten MEPE-Schichten ist durch eine zusätzliche TiO₂-Nanopartikel-Schicht, in die die MEPE eingebracht werden können, möglich.^[165] In den meisten Fällen werden die Schichten alternierend aufgebracht, begünstigt durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den elektroaktiven Komponenten und den nicht aktiven, entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten.^[166] Um zu gewährleisten, dass die Polyelektrolyt-Lösungen nicht miteinander in Kontakt kommen, ist nach jedem Einzelschritt ein Waschvorgang notwendig.

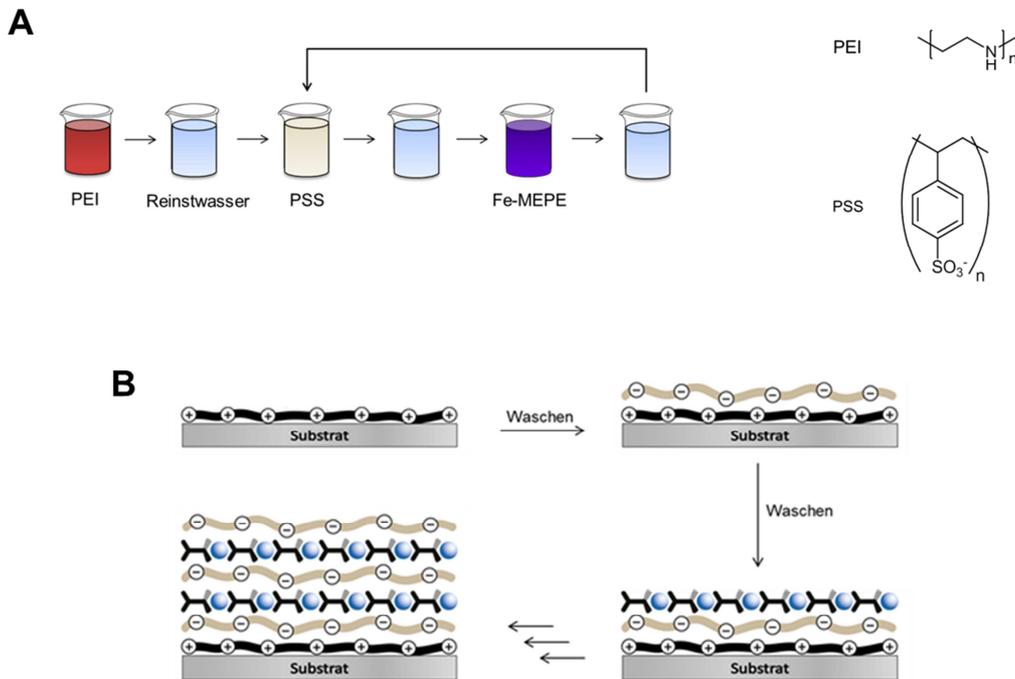


Abb. 2-17. Schematische Darstellung des LbL-Verfahrens von Polystyrolsulfonat (PSS)- und Fe-MEPE-Schichten sowie einer Polyethylenimin (PEI)-Grundschrift.

Der Nachteil des LbL-Verfahrens ist, dass für die Abscheidung eines Films mit hoher Schichtdicke viele Einzelschritte notwendig sind, was sehr zeitaufwendig ist. Deshalb ist für die Herstellung elektrochromer Schichten das Tauchbeschichtungsverfahren, das nachfolgend beschrieben wird, besser geeignet.

2.6.2 Tauchbeschichtung (*dip-coating*)

Die Tauchbeschichtung ist eine nasschemische Beschichtungsmethode, die industriell angewandt wird, z. B. für Sol-Gel-Schichten (vgl. Kap. 2.5) als Korrosionsschutz, im Bereich der Architekturverglasung oder optischer Filter. Unterschiedlichste Substrate, wie beispielsweise Metalle, Glas oder Kunststofffolien, können hierüber beschichtet werden. Beim Tauchbeschichtungsverfahren wird das Substrat in eine Beschichtungslösung eingetaucht und nach einer üblicherweise kurzen Verweilzeit in der Lösung mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit herausgezogen. Dabei verdampft das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und der Nassfilm wird auf der Oberfläche fixiert (Abb. 2-18). Danach erfolgt die Aushärtung des Films, die gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen im Ofen durchgeführt wird.^[167,168] Je nach eingesetzter Chemie können die Schichten auch lichtgehärtet werden.

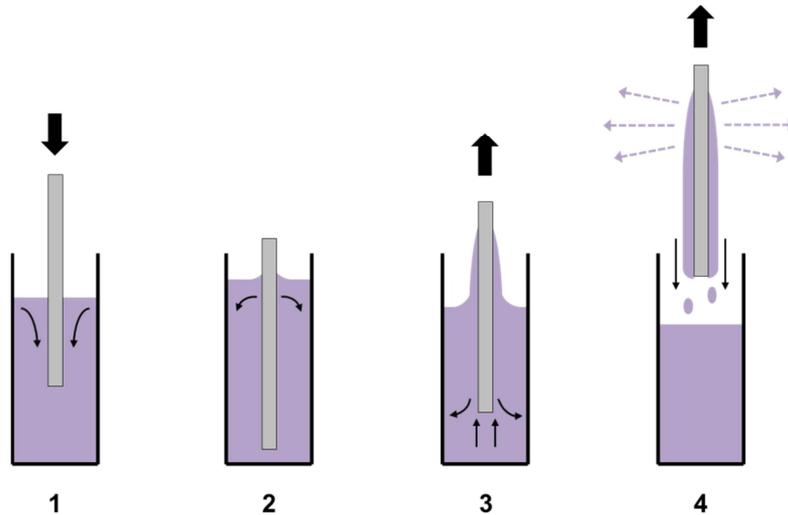


Abb. 2-18. Schematische Darstellung der einzelnen Schritte beim Tauchbeschichtungsprozess. 1 = Eintauchen des Substrats in die Beschichtungslösung, 2 = kurze Verweilzeit in der Lösung, 3 = Herausziehen mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit, 4 = Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Schichtdicke wird von der Geschwindigkeit und der Viskosität der Beschichtungslösung bestimmt. Nach Landau und Levich gelten folgende Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke d , der dynamischen Viskosität der Beschichtungslösung μ , der Ziehgeschwindigkeit v , der Oberflächenspannung γ , der Dichte ρ und der Erdanziehungskraft g .^[169]

$$d = 0,94 (\mu \cdot v)^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma^{-\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{-\frac{1}{2}}$$

Wenn der Beschichtungsprozess bei konstanter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Viskosität durchgeführt wird, hängt die Schichtdicke nur von der Ziehgeschwindigkeit ab und nimmt mit etwa $2/3 \cdot v$ zu. Diese Zusammenhänge sind nur in einem idealisierten kontinuierlichen Prozess gültig. Sie beziehen sich auf den Fall, dass ein newtonsches Verhalten der Beschichtungslösung vorliegt und die Verdunstung des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann.

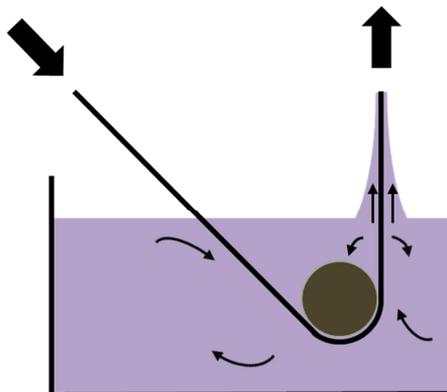


Abb. 2-19. Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Tauchbeschichtungsprozesses.

Die Vorteile des Tauchbeschichtungsverfahrens gegenüber anderen Methoden, wie beispielsweise der Schleuder- oder Sprühbeschichtung, sind, dass mit geringem technischen Aufwand großflächige Substrate gleichmäßig beschichtet werden können und der Verbrauch an Beschichtungslösung gering ist (kein *Overspray*, kein überschüssiges Material). Darüber hinaus sind die Schichtdicken kontrolliert über die Tauchzieh-Parameter wie z. B. die Ziehgeschwindigkeit oder die Viskosität der Beschichtungslösung einzustellen. Zudem lassen sich neben planaren Substraten auch gewölbte Oberflächen beschichten, was für die Anwendung elektrochromer Schichten in vielen Bereichen wichtig ist (Sonnenbrillen, Visiere, gewölbte Fensterscheiben in Gebäuden, Flug- und Fahrzeugen). Nachteile stellen das hohe benötigte Volumen an Lösung im Tauchgefäß und die doppelseitige Beschichtung der Substrate dar.

2.6.3 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein optisches Messverfahren zur Charakterisierung von dünnen Schichten. Es lassen sich Schichtdicken, Brechungsindizes sowie Absorptionen als Funktion der Wellenlänge mittels spektraler Ellipsometrie bestimmen.^[170] Voraussetzung ist aber, dass das Substrat reflektierend ist und eine transparente Schicht ($< 5 \mu\text{m}$) vorliegt. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustands von linear polarisiertem Licht einer Xe-Lampe nach erfolgter Reflexion (und Transmission) an Schicht- und Substratoberflächen bestimmt. Dies erfolgt durch die Messung der beiden ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bei unterschiedlichen Einfallswinkeln Φ_0 .^[171] Da es sich bei den untersuchten Proben um ein Dreischichtsystem handelt (vgl. Abb. 2-20), kann der Lichtstrahl, der die elektrochrome Schicht (n_1) durchdringt, nochmals an der zweiten Grenzfläche zwischen elektrochromer und TCO-Schicht (n_2) und der dritten Grenzfläche zwischen TCO-Schicht und Substrat (n_s) reflektiert werden und zurück zur Probenoberfläche laufen. Die Reflexion an der zweiten Grenzfläche wird folglich von der ersten Schicht mit n_1 beeinflusst.

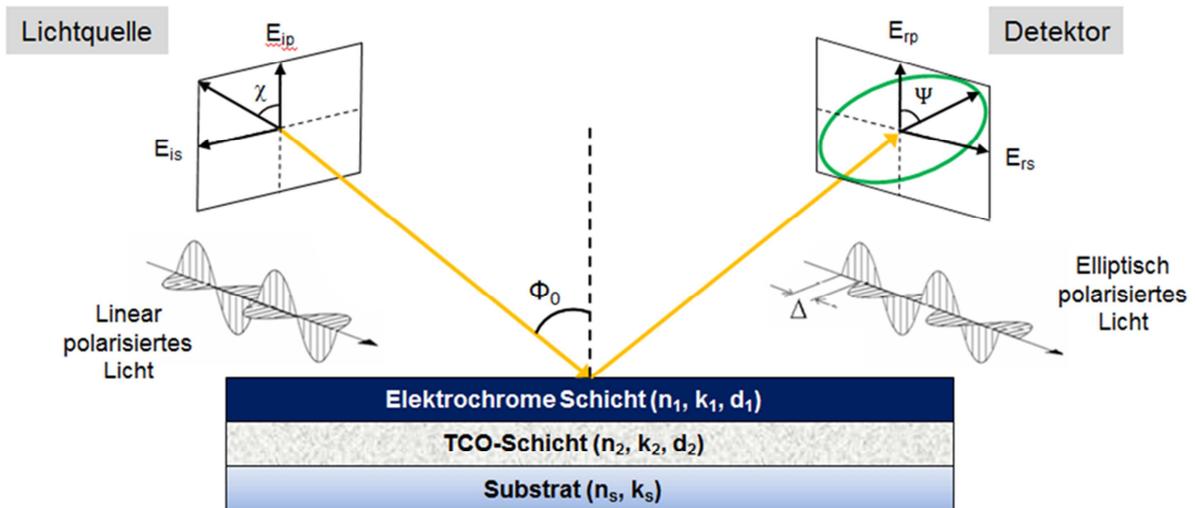


Abb. 2-20. Prinzipielle Funktionsweise eines Ellipsometers. Das Licht einer monochromatischen Quelle wird in einem Winkel χ zur Einfallsebene polarisiert und an der Probe unter einem Einfallswinkel Φ_0 zwischen 65° und 75° reflektiert. Das durch einen rotierenden Analysator elliptisch polarisierte Licht wird dann am Detektor als Funktion der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ gemessen. n_i = Brechungsindex, k_i = Imaginärteil des Brechungsindex, d_i = Schichtdicke.

Das Verhältnis zwischen langer und kurzer Seite der Ellipse wird durch $\tan\Psi$ und die Phasenverschiebung der elektromagnetischen Feldvektoren bei der Reflexion durch Δ beschrieben. Die Phasenverschiebung kann zwischen 0° und 360° variieren. Die Grundgleichung der Ellipsometrie verknüpft die ellipsometrisch messbaren Parameter mit dem Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten R_p und R_s .^[172]

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = f(n_i, k_i, d_i)$$

R_p und R_s sind hierbei die Reflexionskoeffizienten der Probe für parallel (p) oder senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Aus den ermittelten Δ - und Ψ -Werten lassen sich Schichtdicke und Brechungsindex bestimmen. Da die Ellipsometrie eine indirekte Messmethode darstellt, wird zur Auswertung der experimentellen Daten im Allgemeinen eine Modellanalyse verwendet. Durch geeignete mathematische Modelle, wie z. B. von Cauchy, können unter Verwendung der nachfolgenden Gleichungen die Δ - und Ψ -Werte simuliert werden, indem man die Parameter variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht wird.

Cauchy:
$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \qquad k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5}$$

mit n = Realteil des Brechungsindex, k = Imaginärteil des Brechungsindex, λ = Wellenlänge, A, B, C, D, E, F = Parameter.

Die Vorteile dieser Methode sind, dass die Schichten durch die Messung nicht berührt oder zerstört werden und die Messergebnisse äußerst genau sind. Für Schichtdicken unter $1\ \mu\text{m}$ beträgt die Messgenauigkeit $0,01\ \text{nm}$ und der Brechungsindex n kann mit einem Fehler von $< 5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.^[173]

2.6.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Einblicke in Topologie und Zusammensetzung einer Probe, wobei die untere Auflösungsgrenze bei wenigen Nanometern liegt. Dabei wird die zu untersuchende Probenoberfläche im Hochvakuum mit einem feingebündelten Elektronenstrahl, der an der Oberfläche der Probe sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut wird, abgerastert. Durch die Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit den Atomen auf der Objektoberfläche entstehen Sekundärelektronen (SE), die eine verhältnismäßig geringe Energie (5-50 eV) aufweisen und Aufschluss über die Oberflächentopographie geben. Um Erkenntnis über die Zusammensetzung des Materials zu erhalten, werden die Rückstreuelektronen (*backscattered electrons*, BSE), deren Energie größer als 50 eV ist, detektiert. Diese erzeugen sowohl einen Topographie- als auch ein Materialkontrast, der Aufschluss über die Ordnungszahl der Elemente gibt. Schwere Elemente mit großen Atomkernen streuen dabei stärker und erscheinen heller als leichte Elemente, da sie potenziell mehr Rückstreuelektronen erzeugen.^[174] Des Weiteren kann eine genaue Elementanalyse über die Untersuchung der detektierten Röntgenstrahlung am EDX-Detektor vorgenommen werden.

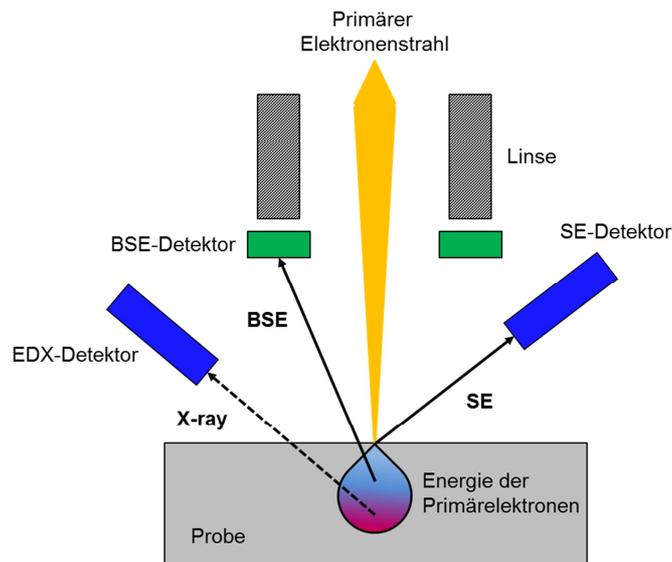
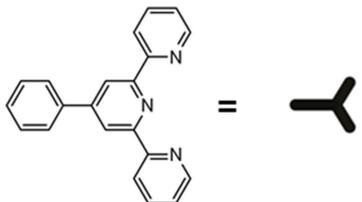
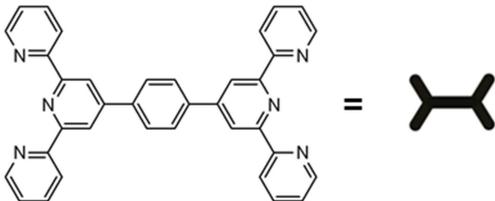


Abb. 2-21. Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterelektronenmikroskops mit EDX-Detektor. BSE = Rückstreuelektronen (*backscattered electrons*), SE = Sekundärelektronen, EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

3 Zielsetzung der Arbeit

Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte besitzen interessante elektrochrome Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel eines Fe-MEPE untersucht werden. Vergleichende Versuche mit einem Metall-Komplex aus Eisen und zwei Phenyl-Terpyridin-Liganden als Referenzsystem sollen durchgeführt werden, um die Unterschiede von polymeren Strukturen gegenüber mononuklearen Komplexen aufzuzeigen.

Tab. 3-1. Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten elektrochromen Materialien. Die Acetat-Gegenionen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

| Ligand | Zentral-atom | Verbindung |
|---|---|--|
|  <p>4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridin (ph-tpy)</p> |  Fe(II) |  Fe(ph-tpy)₂ |
|  <p>1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol (tpy-ph-tpy)</p> |  Fe(II) |  Fe-MEPE |

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Lösungen von Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE mit unterschiedlichen Konzentrationen herzustellen und daraus dünne Filme auf transparenten, leitfähigen Substraten (FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie) abzuscheiden. Die Beschichtung kann sowohl mittels LbL-Abscheidung als auch mittels Tauchbeschichtungsverfahren durchgeführt werden. Letzteres bietet einige Vorteile gegenüber dem LbL-Verfahren, wie höhere Homogenität der Schichten und geringere Abscheidedauer, und ist für eine großtechnische Entwicklung gut geeignet. Die hergestellten Dünnschichten sollen umfassend optisch und elektrochemisch charakterisiert werden, um die elektrochromen Eigenschaften von Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE aufzuzeigen. Als optische Charakterisierungsmethoden sollen unter anderem die UV/Vis-Spektroskopie, Colorimetrie,

Zielsetzung der Arbeit

Messung der diffusen Lichtstreuung (Haze), ellipsometrische Methoden sowie Elektronenmikroskopie (REM, TEM) eingesetzt werden. Zur elektrochemischen Charakterisierung sollen die Cyclovoltammetrie sowie Messungen zum Lade- und Entladeverhalten, zur Coulomb-Effizienz, zum Memory-Effekt und zur Zyklenstabilität durchgeführt werden. UV/Vis-Spektren, die *in-situ* während des Schaltvorgangs aufgenommen werden, sollen Aufschluss über die elektrochromen Eigenschaften der Materialien, wie die Transmission bzw. optische Dichte im geschalteten und ungeschalteten Zustand, den Transmissionshub oder die Färbeeffizienz, geben. Da Metallkomplexe und Polymere generell eine geringe Haftung auf TCO-Substraten besitzen und sowohl thermische als auch UV-Einflüsse zu Strukturveränderungen führen können, besteht ein wesentliches Ziel dieser Arbeit darin, die elektrochromen Materialien $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE in eine funktionalisierte Hybridpolymer-Matrix (ORMOCER[®]) zu integrieren. So soll die Adhäsion zu den TCO-Substraten und die thermische Stabilität der Schichten verbessert werden, möglichst ohne die elektrochromen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Da ORMOCER[®]e im Allgemeinen elektrische Isolatoren darstellen, müssen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ bzw. Fe-MEPE so eingebunden werden, dass ein ausreichender Elektronentransport bei gleichzeitigem Ionentransport zum Ladungsausgleich gewährleistet ist. Hierfür sollen unterschiedliche ORMOCER[®]e evaluiert werden, um deren Einfluss auf die Homogenität und Viskosität der Beschichtungslösungen sowie die Filmbildungseigenschaften zu untersuchen. Die Änderungen der optischen, elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften sollen im Vergleich zu den „reinen“, d. h. ohne ORMOCER[®] als Bindemittel hergestellten $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - und Fe-MEPE-Schichten aufgezeigt werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Untersuchung eines elektrochromen Elements (ECD) mit einer kathodisch färbenden Fe-MEPE bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht als Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode sowie einem ionenleitenden Elektrolyten, das für einen Einsatz in schaltbaren Fenstern (*Smart Windows*) geeignet ist. Dafür ist eine Gegenelektrode zu finden, die als Ionenspeicherschicht fungiert und sich idealerweise komplementär zu Fe-MEPE, also anodisch einfärbt. Als potenziell geeignete Materialien sollen ITO, Vanadiumpentoxid (V_2O_5), das Mischoxid Titanvanadiumoxid (TiVO_x), das mittels Sputterverfahren industriell hergestellt wird, und Preußisch Blau (PB) eingesetzt werden. In Kombination mit den Fe-MEPE bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Arbeitselektroden soll ein funktionsfähiges elektrochromes Element entstehen, dessen elektrochrome Eigenschaften nachfolgend untersucht werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalienverzeichnis

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sowie deren Hersteller sind in Tab. 4-1 aufgelistet und wurden ohne weitere Reinigung oder Trocknung eingesetzt. Für die LbL-Versuche wurde Reinstwasser (Leitfähigkeit $< 1,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) und für die Tauchbeschichtungsversuche vollentsalztes Wasser verwendet.

Tab. 4-1. Auflistung der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel.

| Stoff | Summenformel | Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Hersteller | Reinheit |
|----------------------------------|--|---|------------------|---------------------|
| 2-Acetylpyridin | $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ | 121,14 | Sigma-Aldrich | 99 % |
| Ammoniaklösung | NH_3 | 35,05 | Roth | 25 % |
| Ammoniumacetat | $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ | 77,08 | Sigma-Aldrich | 98 % |
| 2,2'-Azodiisobutyronitril (AIBN) | $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ | 164,21 | Sigma-Aldrich | 98 % |
| Benzaldehyd | $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ | 106,12 | Sigma-Aldrich | $\geq 99\%$ |
| 2-Butanon | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | 72,11 | Fluka Analytical | $\geq 99,5\%$ |
| 2-Butoxyethanol | $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ | 118,17 | Schollbach GmbH | |
| Butylacetat | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ | 116,16 | Roth | $\geq 99\%$ |
| γ -Butyrolacton | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ | 86,09 | Sigma-Aldrich | $\geq 99\%$ |
| Chloroform | CHCl_3 | 119,38 | Roth | 99,8 % |
| Dibenzoylperoxid (DBPO) | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ | 242,23 | Sigma-Aldrich | 75 % |
| Diethylether | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | 74,12 | Roth | $\geq 99,5\%$ |
| Dimethylsulfoxid (DMSO) | $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ | 78,13 | Fluka Analytical | $\geq 99,5\%$ |
| Eisen | Fe | 55,85 | Roth | 99,5 % |
| Essigsäure | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 60,05 | Roth | 100 % |
| Ethanol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 46,07 | Sigma-Aldrich | redestilliert |
| Ethylacetat | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 88,11 | Roth | $\geq 99,5\%$ |
| Kaliumchlorid | KCl | 74,55 | Fluka Analytical | p.a. |
| Lithium | Li | 6,94 | Sigma-Aldrich | |
| Lithiumperchlorat | LiClO_4 | 106,39 | Sigma-Aldrich | |
| Methanol | CH_4O | 32,04 | Sigma-Aldrich | p.a., $\geq 99,8\%$ |

Experimenteller Teil

| | | | | |
|--|---|-----------------|---------------------|-------------------------------|
| 1-Methoxy-2-PrOH | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 90,12 | Fluka Analytical | ≥ 99 % |
| Natriumchlorid | NaCl | 58,44 | Sigma-Aldrich | reinst |
| Natriumhydroxid | NaOH | 40,00 | Riedel-deHaen | 98,5 % |
| <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon (NMP) | C ₅ H ₉ NO | 99,13 | Sigma-Aldrich | ≥ 99 % |
| Propylencarbonat (PC) | C ₄ H ₆ O ₃ | 102,09 | Sigma-Aldrich | 99,7 % |
| Polyethylenimin (PEI) | | 60.000 -100.000 | Fluka Analytical | ~ 50 % in H ₂ O |
| Polymethylmethacrylat (PMMA) | | 120.000 | Sigma-Aldrich | |
| Polystyrolsulfonat (PSS) | | 70.000 | Alfa Aesar | |
| Terephthaldialdehyd | C ₈ H ₆ O ₂ | 134,13 | Sigma-Aldrich | 99 % |

4.2 Synthese der Liganden

Die Synthese des monotopen Liganden 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridin (ph-tpy) wurde nach der publizierten Anleitung von Winter et al.^[175] und die Synthese des ditopen Liganden 1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol wurde nach der publizierten Anleitung von Constable et al.^[176] durchgeführt.

4.3 Synthese von Fe(ph-tpy)₂

Zu 150 ml einer entgasten, 100 %igen Essigsäure wurden 0,45 g (8,06 mmol) Eisen-Pulver gegeben und gelöst. 5,00 g (16,16 mmol) 4'-Phenyl-(2,2':6',2''-terpyridin) wurden in einem zweiten Kolben in 200 ml 75 %iger Essigsäure suspendiert. Danach wurde die Eisen-Acetat-Lösung zu der ph-tpy-Lösung gegeben und für 30 min bei RT gerührt. Nach Gefriertrocknung (Lyophilisation) wurde der Feststoff in 500 ml Reinstwasser gelöst und erneut gefriergetrocknet.

Ausbeute: 6,39 g (8,06 mmol; 100 %) eines lilafarbenen Feststoffs.

Summenformel: C₄₆H₃₆N₆O₄Fe (792,65 g·mol⁻¹).

4.4 Synthese von Fe-MEPE

3,84 g (7,10 mmol) 1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol wurden in 700 mL 75 %iger Essigsäure gelöst und über Nacht bei RT gerührt. In einem zweiten Kolben wurde 160 mL 100%iger Essigsäure etwa 20 min mit Argon entgast. Dazu wurden 0,40 g (7,16 mmol) Eisen-Pulver hinzugegeben und unter Rückfluss für etwa 2 h bei 140 °C erhitzt. Schließlich wurde die Eisen-Acetat-Lösung zur tpy-ph-tpy-Lösung hinzugegeben und für 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung eingefroren und das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 1 L Reinstwasser gelöst und erneut gefriergetrocknet.

Ausbeute: 5,07 g (7,10 mmol; 100 %) eines blau-violetten Feststoffs.

Summenformel: C₄₀H₃₀N₆O₄Fe (714,55 g·mol⁻¹).

Die Summenformel und molare Masse beziehen sich bei Fe-MEPE auf eine Monomer-Einheit, da die entstehenden Polymerketten keine definierte Länge besitzen und so die exakte molare Masse nicht ermittelt werden kann.

4.5 Darstellung der verwendeten ORMOCER[®]e

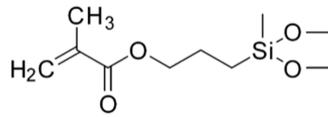
Für die Versuche zur Einbettung von Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE in eine Hybridpolymer-Matrix wurden folgende ORMOCER[®]e verwendet (siehe Tab. 4-2). Die ORMOCER[®]e wurden von Nique Somchith und Helma Bänderlein am Fraunhofer ISC synthetisiert und charakterisiert. Da sich durch Si-O-Si-Verknüpfungen sowohl Ketten als auch Ringe bilden können und folglich die molare Masse nicht genau bestimmt werden kann, werden die molaren Massen jeweils nur für eine monomere Struktureinheit angegeben

Tab. 4-2. Strukturformeln und physikalische Eigenschaften der eingesetzten ORMOCER[®]e.

| ORMOCER[®] I | | | |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|
| | | | |
| Molare Masse / g·mol ⁻¹ | Verhältnis von OH zu Si | Verhältnis von C=C zu Si | Dynamische Viskosität bei 25 °C / Pa·s |
| 360,27 | 1:1 | 1 : 1 | 20 |

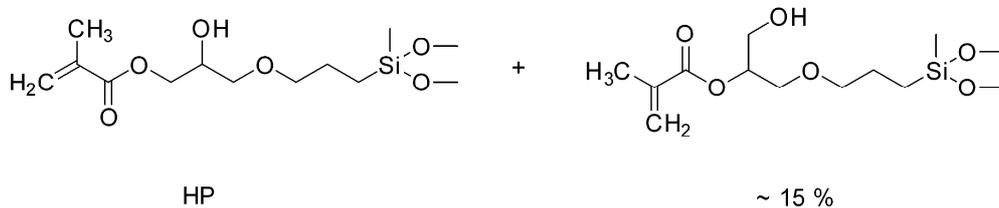
Experimenteller Teil

ORMOCER® II



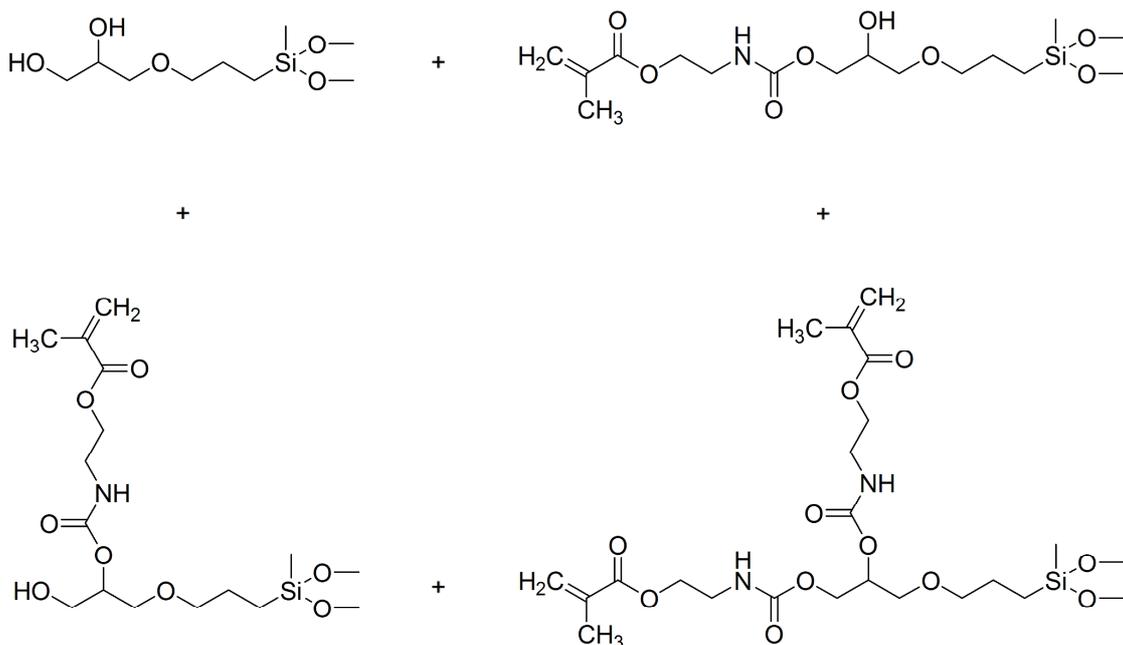
| Molare Masse / g·mol ⁻¹ | Verhältnis von OH zu Si | Verhältnis von C=C zu Si | Dynamische Viskosität bei 25 °C / Pa·s |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|
| 189,69 | 0 : 1 | 1 : 1 | 0,088 |

ORMOCER® III



| Molare Masse / g·mol ⁻¹ | Verhältnis von OH zu Si | Verhältnis von C=C zu Si | Dynamische Viskosität bei 25 °C / Pa·s |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|
| 260,27 | 1 : 1 | 1 : 1 | 3 - 6 |

ORMOCER® IV



Experimenteller Teil

| ORMOCER® | Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Verhältnis von OH zu Si | Verhältnis von C=C zu Si | Dynamische Viskosität bei $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{Pa}\cdot\text{s}$ |
|----------|--|----------------------------|-----------------------------|---|
| IV-a | 347,43 | 1 : 1 | 1 : 1 | 153 |
| IV-b | 269,85 | 1,5 : 1 | 1 : 2 | 73 |
| IV-c | 231,06 | 1,75 : 1 | 1 : 4 | 12 |

4.6 Herstellung der elektrochromen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - und Fe-MEPE-Schichten

4.6.1 Herstellung der Beschichtungslösungen

Die Beschichtungslösungen von reinem $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE wurden in der gewünschten Konzentration durch Lösen des Feststoffes in einem alkoholischen Lösungsmittel (wie z. B. MeOH, EtOH, 2-Butoxyethanol) bzw. Lösungsmittelgemisch und anschließendem Rühren bei RT hergestellt. Bei der Zumischung von ORMOCER® wurde zuerst das ORMOCER®-Harz in dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst und danach der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - oder Fe-MEPE-Feststoff unter kräftigem Rühren dazugegeben. Um Agglomerate in der Lösung zu vermeiden, wurde für mindestens 24 h bei RT gerührt. Eine zusätzliche Behandlung im Ultraschallbad ist möglich und verändert die Beschichtungslösung nicht. Die reinen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Lösungen waren rosa-violett und die reinen Fe-MEPE-Lösungen zeigten eine blau-violette Färbung. Die Lösungen waren ohne Zusatz an ORMOCER® bei RT mehrere Monate stabil, d. h. die rosa- bzw. blau-violette Färbung und die Viskosität der Lösungen blieben erhalten. Dagegen bildeten die Beschichtungslösungen mit ORMOCER® nach einigen Wochen Agglomerate oder vergeelten. Die Dauer hing dabei von der Menge an ORMOCER® in der Lösung ab. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, um Beschichtungen von elektrochromen Materialien durchzuführen, aber in dieser Arbeit wurden das Layer-by-Layer-Verfahren und das Tauchbeschichtungsverfahren verwendet.

4.6.2 Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren

Um die Polyethylenimin (PEI)-Grundsicht aufzubringen, wurden die Substrate für 1 h in eine 10 mM PEI-Lösung getaucht. Danach wurden die Substrate in Reinstwasser gewaschen und alternierend mit Polystyrolsulfonat (PSS, 1 mM in 1 M KCl-Lösung) und Fe-MEPE (3,00 mM in Reinstwasser und 8,15 mM in EtOH) beschichtet. Die Beschichtungs- und Waschzeiten betragen jeweils 5 min. Zuletzt wurde noch eine PSS-Schicht aufgebracht, um ein Ablösen der Fe-MEPE-Schicht im flüssigen Elektrolyten zu vermeiden. Die Schichten wurden nach jedem Schritt unter Argon getrocknet. Als Substrate wurden unbeschichtetes Glas sowie FTO-Glas und PET-ITO-Folie verwendet.

4.6.3 Tauchbeschichtung (*dip-coating*)

Vor dem Tauchbeschichtungsprozess wurden die eingesetzten Substrate auf der nicht leitfähigen Seite mit einer lösungsmittelbeständigen Klebefolie abgeklebt, um zu vermeiden, dass man nachträglich die Schicht wieder abreiben muss. Die verwendete Tauchbeschichtungsanlage mit Kunststoffeinhäusung ist eine Eigenanfertigung des Fraunhofer ISC. Die Ziehgeschwindigkeit lässt sich im Bereich von 0 bis $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ variieren. An dieser Anlage wurden Substrate bis zu einer Probengröße von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ getaucht. Für die Herstellung von Schichten auf DIN A4 Substraten (etwa $20 \times 30 \text{ cm}^2$) wurde eine größere Tauchbeschichtungsanlage am Fraunhofer ISC verwendet (siehe Abb. 4-1).

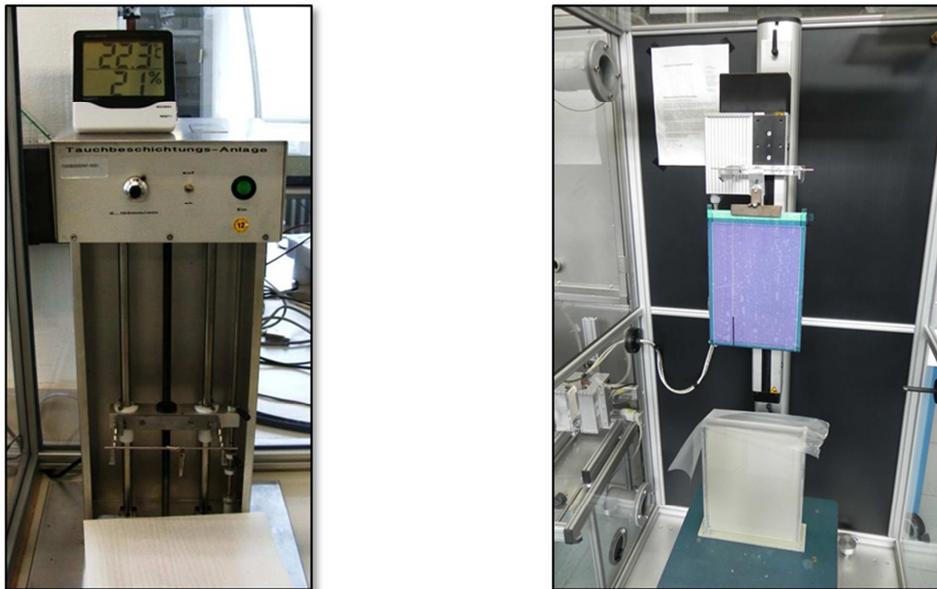


Abb. 4-1. Fotos der verwendeten Tauchbeschichtungsanlagen für Substrate bis zu einer Probengröße von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (links) und $20 \times 30 \text{ cm}^2$ (rechts).

4.7 Galvanostatische Abscheidung der PB-Schichten

Für die elektrochemische PB-Abscheidung wurde eine wässrige Lösung aus $0,01 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $0,01 \text{ M FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $0,01 \text{ M HCl}$ verwendet. Die PB-Schichten wurden am Fraunhofer ISC mit Hilfe einer Technikums-Anlage für elektrophoretische Tauchlackierung und Elektrodeposition (ETL-Anlage) der Gorkotte GmbH sowie dem Potentiostat/Galvanostat PGU 20V-5A-E und der Software EcmWin zur Visualisierung und Automatisierung elektrochemischer Prozesse hergestellt. Das Tauchbecken mit der wässrigen Eisensalzlösung (pH-Wert etwa 2,5) stellt prinzipiell eine elektrochemische Zelle aus zwei Elektroden dar. Als Arbeitselektrode (das zu beschichtende Substrat) wurde FTO-Glas und als Gegenelektrode ein Netz aus Kohlenstofffasern verwendet. Durch entsprechende Einstellung der Stromdichte J und Zeit t konnte die (nominale) Abscheidkapazität der Proben genau

Experimenteller Teil

eingestellt werden. Für eine gute Kontaktierung auf der FTO-Schicht wurde am oberen Rand der Probe ein Kupferband unterhalb der oberen Kante angebracht und mit Klebeband abgeklebt, so dass beim Eintauchen der Probe kein Kontakt mit der wässrigen Lösung entsteht. Nach dem galvanostatischen Abscheidungsprozess wurden die Proben mit VE-Wasser gewaschen und für 30 min bei 100 °C sowie anschließend für 20 min bei 120 °C im Umluftofen getrocknet.

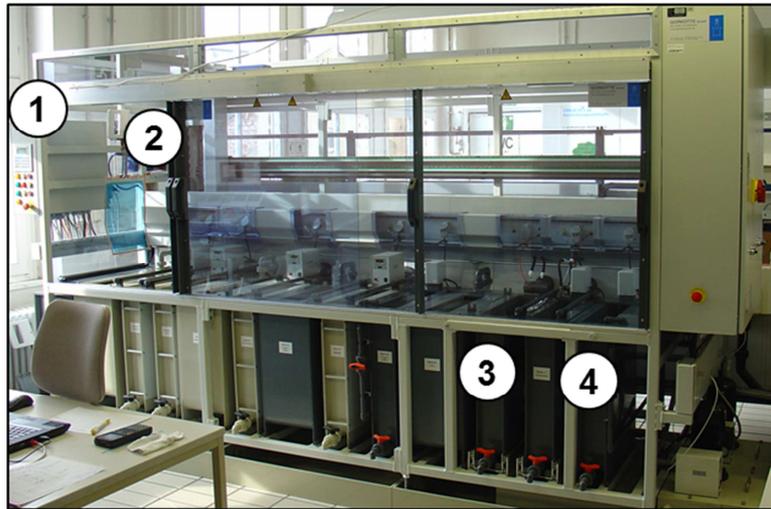


Abb. 4-2. Technikums-Anlage für elektrophoretische Tauchlackierung und Elektrodeposition (1 = Steuerelement, 2 = Probenhalter, 3 = Tauchbecken für elektrochemische Abscheidung, 4 = Tauchbecken mit VE-Wasser).

4.8 Messmethoden

4.8.1 Viskosimetrie

Die kinematischen Viskositäten der ethanolischen Fe-MEPE-Lösungen wurden an einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter AVS 400 mit einem Thermostat CT1450 (beide von der Firma Schott) bei RT in je vier Einzelmessungen unter Verwendung von Kapillaren mit verschiedenen Durchmessern ermittelt (individuelle Konstante: $49,07 \cdot 10^{-3}$ bei 14 und 21 mM, $10,14 \cdot 10^{-2}$ bei 28 mM und $51,26 \cdot 10^{-2}$ bei 35 mM Fe-MEPE-Lösung).

4.8.2 UV/Vis-Spektroskopie

Es wurden zwei UV/Vis-Spektrometer für die Messungen verwendet. Zum einen wurde das Cary 50 Spectrophotometer von Varian (Agilent Technologies) mit einer Xenon-Lampe als Lichtquelle und zum anderen das digitale CCD UV/Vis-Spektrometer AvaSpec-2048 Standard Fiber Optic Spectrometer von Avantes mit Lichtleiterkabeln und einer AvaLight-

DH-S-BAL Balanced Deuterium-Halogen-Lampenkombination (200-1100 nm) verwendet. Die Proben wurden bei RT gemessen und der Lichtstrahl durchstrahlte zuerst die elektrochrome Schicht und danach das TCO-Substrat. Als Referenzspektrum wurde das reine TCO-Substrat aufgenommen.

4.8.3 Colorimetrie

Die Farbmessungen ($L^*a^*b^*$ -Werte) der Schichten wurde mit dem UV/Vis-Spektrometer AvaSpec-2048 Standard Fiber Optic Spectrometer von Avantes gemessen. Für die Bestimmung des mittleren Farbabstands ΔE wurden jeweils 15 Messungen der $L^*a^*b^*$ -Werte auf unterschiedlichen Stellen einer beschichteten $10 \times 10 \text{ cm}^2$ -Probe durchgeführt und der Mittelwert der ΔE -Werte gebildet.

4.8.4 Messung der diffusen Lichtstreuung (Haze)

Die relative Trübung der Schichten wurde mit Hilfe von Messungen der diffusen Lichtstreuung (Haze) nach DIN 52 347 (vgl. Kap. 2.1.4) an dem Hazegard[®] System XL-211 bestimmt. Die beschichtete Seite der Probe zeigt dabei zur einstrahlenden Lichtquelle. Es wurden jeweils vier Messungen an verschiedenen Stellen auf der elektrochromen Schicht vorgenommen, um mögliche Differenzen in der Schichtqualität zu erfassen.

4.8.5 Ellipsometrie

Die Schichtdickenmessungen wurden an einem Ellipsometer des Typs GES-5E EP-A der Firma SOPRA (jetzt Semilab) mit einer Xe-Lampe (190 bis 1000 nm) als Lichtquelle vorgenommen. Mit Hilfe der Software WinElli2 und einem mathematischen Modell (Cauchy-Modell) werden die gemessenen Δ - und Ψ -Werte angefitet bis eine möglichst gute Übereinstimmung gefunden wird. Damit lassen sich die n - und k -Werte in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmen (vgl. Abschnitt 2.6.3). Die ermittelten n - und k -Werte der Fe-MEPE- und ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas befinden sich in Abb. 8-1 und Abb. 8-2 im Anhang.

4.8.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie werden die Topologie und Zusammensetzung der elektrochromen Dünnschichten analysiert. Zur Abbildung der Schichtstruktur und -dicke wurde eine Bruchkante des beschichteten Glassubstrates erzeugt. Von den Schichten auf PET-ITO-Folie war aufgrund der geringen Foliendicke ($125 \mu\text{m}$) keine Erzeugung einer

Bruchkante möglich. Die REM-Messungen an den Bruchkanten wurden mit Hilfe des Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops Ultra 55 im Hochvakuum von der Carl Zeiss NTS GmbH durchgeführt. Zur Bilderfassung wurde ein InLens SE-Detektor verwendet. Die REM-Bilder der Oberflächen wurden an einem Gerät des Typs Auriga[®] 60, ebenfalls von Carl Zeiss NTS GmbH, aufgenommen.

4.8.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Messungen müssen die Proben mittels Ionenstrahlätzen in ultradünne Lamellen geschnitten werden (10-100 nm), um die Durchstrahlung der Probe durch den Elektronenstrahl zu gewährleisten.^[177] Die Messungen wurden an einem JEM-2011 Transmissionselektronenmikroskop des Herstellers JEOL Ltd. mit einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 200 kV durchgeführt. Als Zusatzausstattung ist ein EDX-Detektor der Firma EDAX Inc. zur Untersuchung der Zusammensetzung der Probe integriert. Die TEM-Lamellen wurden mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) präpariert.^[178] Die Präparation wurde von Kathrin Bracken und Mario Nube an dem Gerät Quanta 200 3D der Firma FEI durchgeführt. Die TEM-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Alexander Reinholdt vom Fraunhofer ISC durchgeführt.

4.8.8 Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der TCO-Schichten vor und nach der Corona-Behandlung wurden Kontaktwinkelmessungen nach DIN 55660-2 durchgeführt. Die untersuchten Oberflächen sind dabei umso hydrophiler, je kleiner der Kontaktwinkel des Wassertropfens ist. Ist der Kontaktwinkel größer als 90 ° findet keine Benetzung auf der Substratoberfläche statt. Für die Messungen wurde das Kontaktwinkelmessgerät ACA50 Automatic Contact Angle System von DataPhysics Instruments GmbH mit zugehöriger Software verwendet.

4.8.9 Gitterschnitt und Crockmeter

Die Haftung der elektrochromen Schichten auf dem Substrat wurde mit Hilfe des Gitterschnittprüfungs-Tests nach DIN EN ISO 2409 bestimmt. Mit einem Cuttermesser und einer Schablone wurden jeweils 6 senkrechte und 6 waagrechte Schnitte im Abstand von 1 mm in die Schicht bis zum Untergrund geschnitten. Auf das entstandene Schnittgitter wurde für 1 min ein Klebeband geklebt und danach ruckartig abgezogen. Mit Hilfe der folgenden Kennwerttabelle lässt sich die Haftung der Schichten von 0 (keine Anzeichen von Abplatzung oder Delamination) bis 5 (mehr als 65 % der Fläche abgeplatzt) ermitteln.

Experimenteller Teil

Tab. 4-3. Kennwerttabelle für die Einstufung der Schichthaftung nach dem Gitterschnitt-Test.

| Gitterschnitt-Kennwert nach DIN EN ISO 2409 | Oberfläche | Beschreibung |
|--|---|---|
| GT 0 |  | Die Schnittländer sind vollkommen glatt; kein Teilstück des Gitters ist abgeplatzt. |
| GT 1 |  | An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Gitterschnittfläche. |
| GT 2 |  | Die Beschichtung ist längs Schnittländer und/oder Schnittpunkte der Gitterlinien abgeplatzt; abgeplatzte Fläche zwischen 5 und 15 % der Gitterschnittfläche. |
| GT 3 |  | Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen und/oder einige Teilstücke sind ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche zwischen 15 und 35 % der Gitterschnittfläche. |
| GT 4 |  | Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen und/oder einige Teilstücke sind ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche zwischen 35 und 65 % der Gitterschnittfläche. |
| GT 5 | | Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann. |

Für die Untersuchung der Abriebfestigkeit der elektrochromen Schichten wurde der Crockmeter-Test nach DIN EN 1096-2 verwendet.

Experimenteller Teil

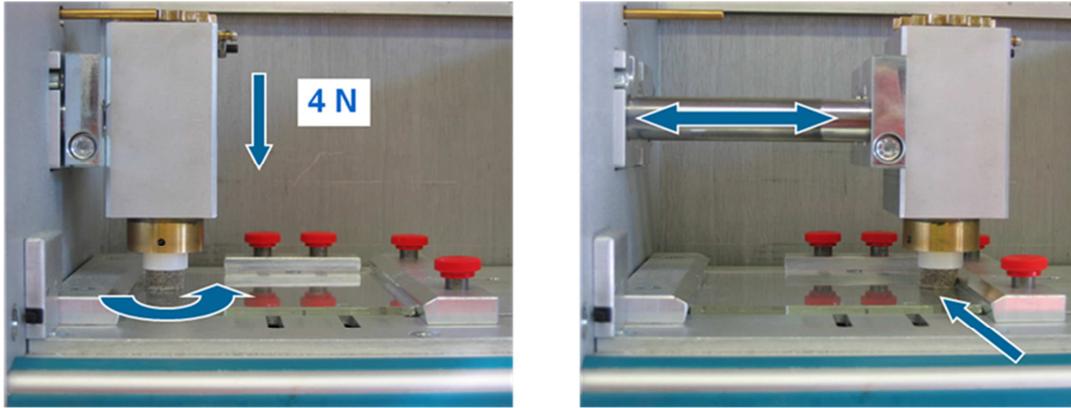


Abb. 4-3. Aufbau des Crockmeter-Tests zur Untersuchung der Abriebfestigkeit.^[179]

Dabei wird ein runder Filzblock mit 4 N Auflagekraft auf der zu prüfenden Schicht oszilliert und diese dabei abgerieben. Bei farbigen Schichten lassen sich über UV/Vis-Messungen die Schäden auf der Schicht nach einer bestimmten Anzahl von Reibzyklen bewerten. Die UV/Vis-Messungen wurde jeweils nach 10, 50, 100 und 1000 Reibzyklen durchgeführt.

4.8.10 Elektrochemische und *in-situ* spektroelektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Messungen zur Untersuchung der Einzelschichten wurden in einer elektrochemischen Zelle mit drei Elektroden durchgeführt (Halbzellenmessungen).

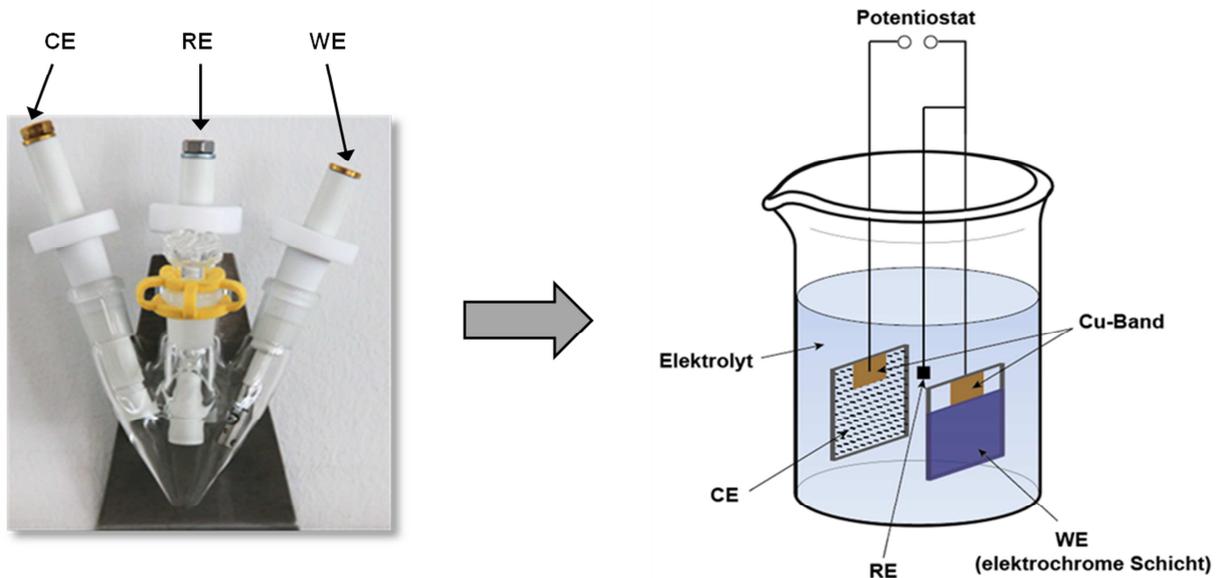


Abb. 4-4. Foto der verwendeten elektrochemische Zelle mit den Elektrodenhalterungen für die Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE) (links) und schematische Darstellung des Messaufbaus dieser 3-Elektroden-Zelle mit einem flüssigen Elektrolyten (rechts).

Experimenteller Teil

Als Gefäß wurde ein 25 mL Vierhalskolben mit drei Elektrodenstiften, die aus Metall mit einer Teflonhülse ummantelt waren, verwendet. Als Gegenelektrode diente ein poliertes Li-Plättchen und als Referenzelektrode ein dünner Li-Draht. Beide Elektroden wurden etwa 1mm von der Arbeitselektrode, der elektrochromen Schicht, platziert, um einen Spannungsverlust zu vermeiden, ohne dabei einen Kurzschluss zu erzeugen. Die untersuchten Proben hatten eine aktive Fläche von etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Nach dem Auffüllen der Zelle mit Elektrolyt unter Argon-Atmosphäre konnten die elektrochemischen Messungen mit Hilfe eines 1470E Multichannel Potentiostaten der Firma Solartron Analytical durchgeführt werden. Die Wahl des Elektrolyten und der eingesetzten Gegen- sowie Referenzelektroden hing vom elektrochromen Material ab. Als Standardelektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet. Die Messungen der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - und ORMOCER[®]/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten erfolgten in 3 M KCl in H_2O . Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode der Firma Metrohm und als Gegenelektrode ein Platin-Blech der Größe $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$ eingesetzt. In dieser Arbeit wurden *in-situ* spektroelektrochemische Messungen in einer elektrochemischen Zelle in Kombination mit dem UV/Vis-Spektrometer AvaSpec-2048 Standard Fiber Optic Spectrometer mit Lichtleiterkabeln von Avantes durchgeführt. Die elektrochemische Zelle bestand aus der elektrochromen Schicht auf einem TCO-Substrat (WE), einem Platin-Draht (CE) und einem Flüssigelektrolyten, der entweder 1 M LiClO_4 in PC oder 3 M KCl in H_2O war (siehe Abb. 4-5).

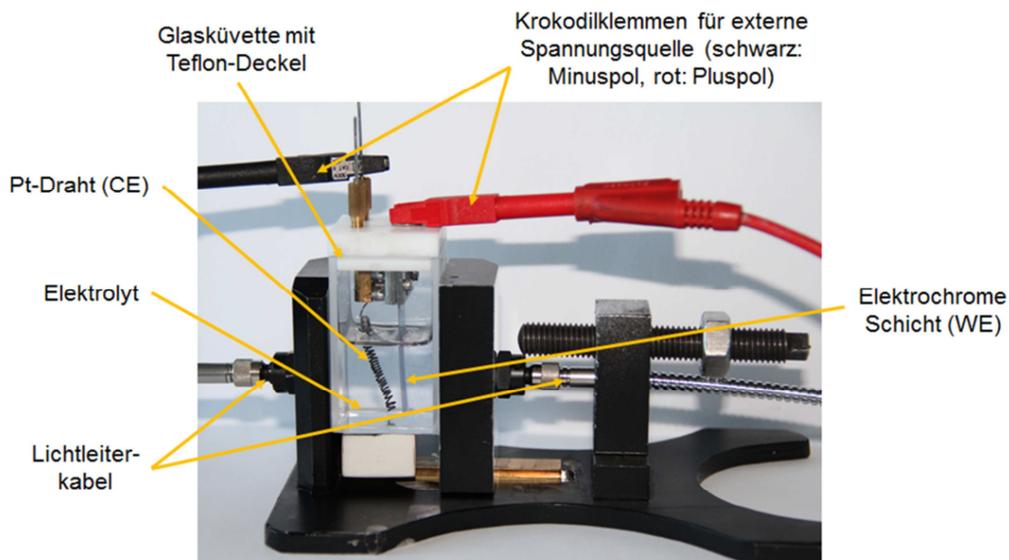


Abb. 4-5. Aufbau der spektroelektrochemischen Messzelle. Auf dem Teflon-Deckel der Glasküvette befinden sich die Kontakte der WE und CE, an denen eine externe Spannungsquelle (z. B. ein Potentiostat oder Netzgerät) mittels Krokodilklemmen angeschlossen wird (rot: Pluspol, WE; schwarz: Minuspol, CE).

Für die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messungen an der Universität Mailand-Bicocca (Dipartimento di Scienza Materiali, Università degli Studi di Milano-Bicocca), einem Kooperationspartner des Fraunhofer ISC, wurde ein Princeton Applied EG&G 2273 Potentiostat in Verbindung mit einem UV/Vis-Spektrometer V570 von Jasco verwendet. Die Proben mit einer aktiven Fläche von $2 \times 1 \text{ cm}^2$ wurden in einer elektrochemischen Zelle mit 3 Elektroden unter Argon-Atmosphäre bei RT vermessen. Als Elektrolyt wurde 0,1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril eingesetzt. Ein Platin-Netz diente als Gegenelektrode und ein Ag/AgCl-Draht als Pseudo-Referenzelektrode. Die Ag/AgCl-Elektroden wurden mit 1 mM Ferrocen-Lösung ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = +3.7$ vs. Li) im entsprechenden Elektrolyten kalibriert. Die *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen wurden in einer geschlossenen Küvette mit derselben Zellanordnung unter Stickstoff-Atmosphäre bei RT durchgeführt.

4.8.11 XANES und EXAFS-Messungen

Mit Hilfe der XAFS- (*X-ray absorption fine structure*) und EXAFS-Spektroskopie (*extended X-ray absorption fine structure*), die monochromatisierte Synchrotronstrahlung einsetzt, lässt sich die Art der Atome, Anzahl und Distanz zu Nachbaratomen bestimmen. Dieses Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie dient zur Analyse der kantennahen Feinstruktur eines Röntgenspektrums. Die XAFS-Messungen wurden von Wojciech Szczerba an der BAMline am BESSY II in Berlin durchgeführt und ausgewertet. Die XAFS-Spektren an der K-Kante von Eisen (7112 eV) wurden im Transmissionsmodus unter der Verwendung von zwei Ionisationskammern (Oxford Danfysik IC Plus 50) aufgenommen. Die Energie wurde mit einem Si(111) Monochromator variiert. Die Röntgenabsorptionmessungen im Nahkantenbereich (XANES) wurden von 7032 bis 7182 eV im Abstand von 1 eV und die EXAFS-Messungen wurden bis zu $k_{\text{max}} = 15 \text{ \AA}^{-1}$ über der Absorptionskante ($E_{\text{max}} = 7968 \text{ eV}$) mit einem konstanten Abstand von $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt.

Die Messungen zur thermischen Stabilität des Fe-MEPE-Feststoffs wurden in einer Kapillare aus Quarzglas (Durchmesser: 2 mm, Wanddicke: 0,01 mm) in einem Ofen mit PID-Regler durchgeführt. Bei vorgegebenen Temperaturen wurden jeweils vier XAFS-Spektren aufgenommen. Außer bei einer Temperatur von 100 °C waren die 4 Spektren identisch und konnten somit in einem Spektrum zusammengelegt werden. Zur Datenverarbeitung der XAFS-Spektren wurde die Software IFEFIT 1.2.11c verwendet.^[180,181]

5 Ergebnisse und Diskussion

Die elektrochromen Fe(ph-tpy)₂- und Fe-MEPE-Schichten (ohne und mit ORMOCER[®]) wurden auf Glas- und Foliensubstraten mit einer transparenten, leitfähigen Oxidschicht (TCO) aufgebracht, um die optischen Eigenschaften und das Schaltverhalten der Schichten untersuchen zu können.

5.1 Eingesetzte Substrate mit TCO-Schicht

Die wichtigsten Parameter für die eingesetzten TCO-Schichten für elektrochrome Elemente sind eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich und ein möglichst geringer Flächenwiderstand, um eine hohe Leitfähigkeit der Schichten zu erzielen. Um einen geringen Flächenwiderstand zu erreichen, ist meistens jedoch eine Erhöhung der Schichtdicke notwendig, was mit einer Verringerung der Transparenz verbunden ist. Dies zeigen die Transmissionsspektren und visuellen Transmissionswerte τ_v zweier PET-ITO-Folien in Abb. 5-1.

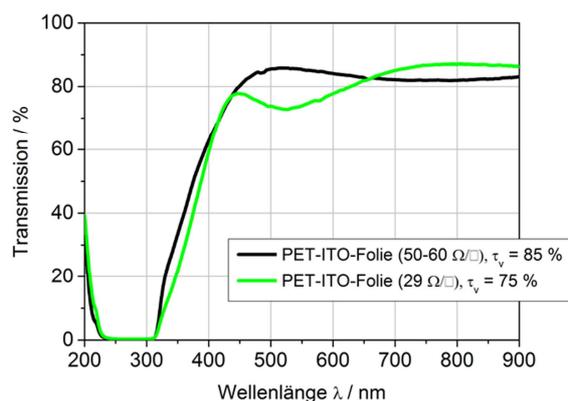


Abb. 5-1. Transmissionsspektren und visuelle Transmissionswerte τ_v zweier ITO beschichteter PET-Folien mit einem Flächenwiderstand von 50-60 Ω/\square und 29 Ω/\square .

Die PET-ITO-Folie mit einem Flächenwiderstand von 50-60 Ω/\square hat eine visuelle Transmission τ_v von 85 %, wohingegen bei Erniedrigung des Flächenwiderstands auf 29 Ω/\square τ_v auf 75 % abnimmt. Zudem verschiebt sich die Absorptionskante leicht zu höheren Wellenlängen. Dicke ITO-Schichten weisen häufig eine schlechte Adhäsion zum Substrat auf, wohingegen dünne ITO-Schichten aufgrund von Inhomogenitäten leicht zur Rissbildung neigen. Folglich muss für jede Anwendung ein Optimum zwischen Leitfähigkeit und Transparenz gefunden werden. Für die Beschichtungsversuche in dieser Arbeit wurden sowohl Glassubstrate als auch flexible Foliensubstrate aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer TCO-Schicht eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-1. Überblick über die verwendeten Glas- und Foliensubstrate mit TCO-Schicht.

| Substrat | TCO-Schicht | Dicke des Substrats | Flächenwiderstand / Ω/\square | Haze / % | Hersteller |
|----------|-------------|---------------------|--------------------------------------|----------|---|
| Glas | FTO | 4 mm | 17 | 0,07 | Pilkington |
| Glas | ITO | 3 mm | 15 | 0,27 | Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) |
| PET | ITO | 127 μm | 50-60 | 0,42 | CP-Films |

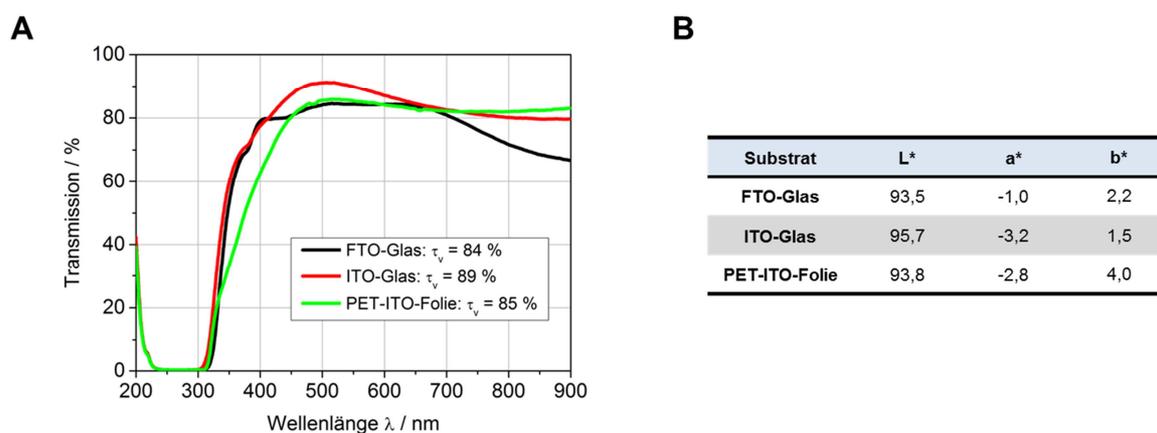


Abb. 5-2. Transmissionsspektren und visuelle Transmissionswerte τ_v (A) sowie $L^*a^*b^*$ -Werte (B) der Glas- und Foliensubstrate mit TCO Schicht.

Die untersuchten transparenten, leitfähigen Glas- und Foliensubstrate zeigen hervorragende optische Eigenschaften. Die visuelle Transmission τ_v im sichtbaren Bereich von 380 bis 780 nm liegt bei allen Substraten über 80 % (siehe Abb. 5-2) und die Haze-Werte sind unter 0,5 %, d.h. die TCO-Schichten zeigen eine hohe Transparenz ohne jegliche Trübung. Besonders ITO-Glas ist hochtransparent, das einen τ_v -Wert von 89 % hat. Die Absorptionskante von ITO- und FTO-Glas liegt bei etwa 340 nm, d. h. UV-Licht mit geringeren Wellenlängen wird vom TCO beschichteten Glassubstrat komplett absorbiert. Die Absorptionskante von PET-ITO-Folie ist dagegen zu etwas höheren Wellenlängen verschoben. Für die Untersuchung des Schaltverhaltens der in dieser Arbeit verwendeten elektrochromen Materialien sind sowohl die TCO-beschichteten Glas- als auch die Foliensubstrate geeignet.

5.2 Elektrochrome Materialien

In Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 werden die optischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie Unterschiede im Beschichtungsverhalten von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE dargestellt.

5.2.1 $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$

Um ein geeignetes Lösungsmittel für den Tauchbeschichtungsprozess zu finden, wird das Lösungsverhalten des mononuklearen Fe-Komplexes in Wasser und verschiedenen alkoholischen Lösungsmitteln untersucht. $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ löst sich gut in Wasser und kurz-kettigen Alkoholen, wie MeOH oder EtOH. Anhand der UV/Vis-Spektren ist das Maximum der MLCT-Bande in EtOH bei einer Wellenlänge λ_{max} von 567 nm zu sehen (Abb. 5-3 A). Dadurch erscheinen die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Lösungen rosa-violett. Der d-d-Übergang befindet sich bei 365 nm, der $\pi-\pi^*$ -Übergang des Fe-Komplexes bei 322 nm und der $\pi-\pi^*$ -Übergang des Liganden bei 286 nm.^[182] Die UV/Vis-Spektren in Wasser und MeOH weisen ein ähnliches Verhalten auf und sind im Anhang in Abb. 8-3 und Abb. 8-4 dargestellt.

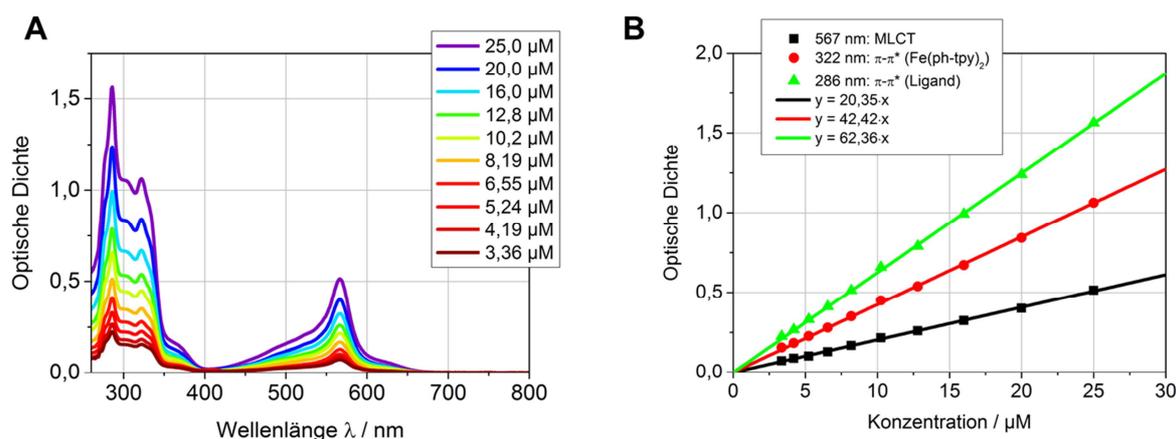


Abb. 5-3. $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ in EtOH: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der optischen Dichte der drei charakteristischen Banden von der Konzentration (B).

Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes lassen sich die maximalen Extinktionswerte ϵ_{max} der MLCT-Bande bestimmen, da ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Intensität der charakteristischen Banden besteht (vgl. Kap. 4.8.2).

Tab. 5-2. Wellenlänge λ_{max} der MLCT-Bande und entsprechende Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Lösungsmittel | λ_{max} / nm | ϵ_{max} / $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|------------------|-----------------------------|--|
| H ₂ O | 566 | 20.550 |
| MeOH | 566 | 20.220 |
| EtOH | 567 | 20.350 |

Ergebnisse und Diskussion

Die Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} sind annähernd unabhängig von den untersuchten Lösungsmitteln H_2O , MeOH sowie EtOH und haben einen Wert von ca. $20.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu beträgt der ϵ_{\max} -Wert des unsubstituierten $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexes bei einer Wellenlänge von 552 nm in Acetonitril $11.900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[183] Durch entsprechende Aryl-Substituenten in der 4'-Position kann der Extinktionskoeffizient des MLCT-Übergangs von Terpyridin-Komplexen erhöht werden.^[184] Zur Herstellung von elektrochromen Schichten auf TCO beschichteten Substraten mit Hilfe des Tauchbeschichtungsverfahrens wurden ethanolschen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (25, 51, 76 und 101 mM) verwendet. Die signifikanten Banden der rosa-violetten $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten sind im Vergleich zu den Lösungen um einige Nanometer zu höheren Wellenlängen verschoben. Der MLCT-Übergang der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten auf FTO-Glas liegt bei etwa 580 nm und der d-d Übergang bei 370 nm. Die π - π^* Übergänge des Fe-Komplexes und des Liganden sind im UV/Vis-Spektrum nicht sichtbar, da die TCO-Schichten das Licht mit Wellenlängen unter 330 nm vollständig absorbieren (siehe Abb. 5-2). In Abb. 5-4 sind Fotos und UV/Vis-Spektren von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf FTO-Glas zu sehen. Entsprechende $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten auf PET-ITO-Folie und ein Vergleich der Schichten auf FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie befinden sich im Anhang (vgl. Abb. 8-5 und Abb. 8-6).

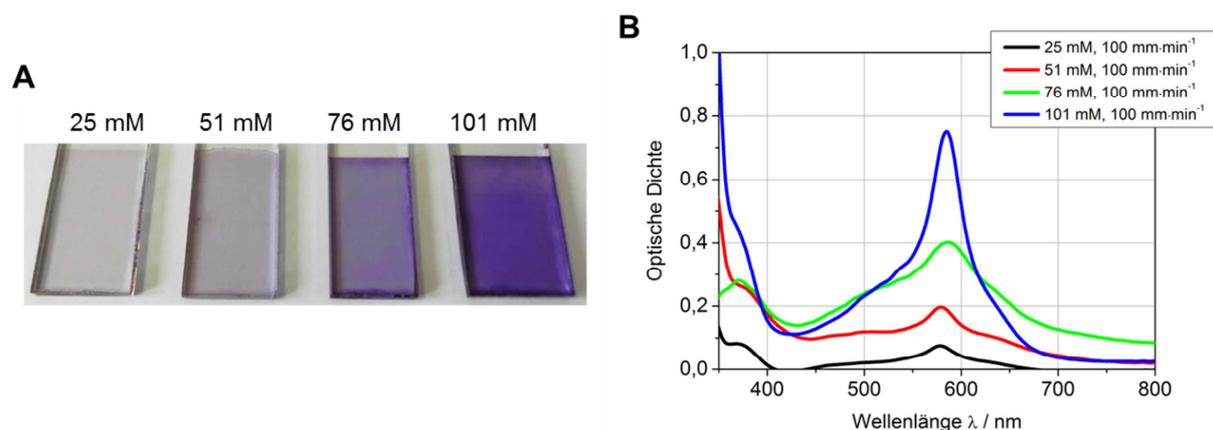


Abb. 5-4. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten, die mittels Tauchbeschichtung aus 25, 51, 76 und 101 mM $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ in EtOH bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ auf FTO-Glas hergestellt wurden.

Mit einer 101 mM ethanolschen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Lösung und einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ erreicht eine Schicht auf FTO-Glas eine Transmission von ungefähr 18 %, was einer optischen Dichte von 0,75 entspricht. Durch Variation der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Konzentration in Lösung und der Ziehgeschwindigkeit lassen sich Schichten beliebiger Schichtdicke herstellen. Die Transmission nimmt exponentiell mit der Schichtdicke ab und hat bei einer Schichtdicke von 300 nm einen Wert von etwa 10 % (siehe Abb. 5-5). Dies ist die maximale Schichtdicke einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf FTO-Glas, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde. Demgegenüber nimmt die optische Dichte linear mit steigender Schichtdicke zu. Folglich lässt sich die Schichtdicke einer Probe aus den UV/Vis-Messungen mit Hilfe dieser

Ergebnisse und Diskussion

Korrelation ermitteln. Das Bestimmtheitsmaß (Determinationskoeffizient) R^2 ist bei beiden Kurven größer als 0,99.

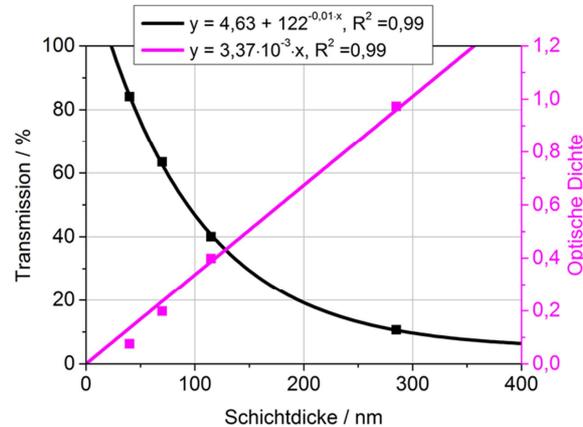


Abb. 5-5. Änderung der Transmission und der optischen Dichte bei 580 nm (Maximum der MLCT-Bande) in Abhängigkeit der Schichtdicke von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten auf FTO-Glas. Der Fehler, der mittels statistischer Untersuchungen ermittelt wurde, beträgt etwa $\pm 3\%$. Da die Fehlerbalken innerhalb der Messpunkte liegen, wurden diese weggelassen.

Zur Analyse der mikroskopischen Struktur und Dicke der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) von der Oberfläche und der Bruchkante der Schichten gemacht. Zusätzlich wurden ellipsometrische Messungen an den $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten vorgenommen, die ergaben, dass die im REM ermittelten Schichtdicken mit den ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken übereinstimmen. Abb. 5-6 zeigt die Oberfläche und die Bruchkante einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf FTO-Glas.

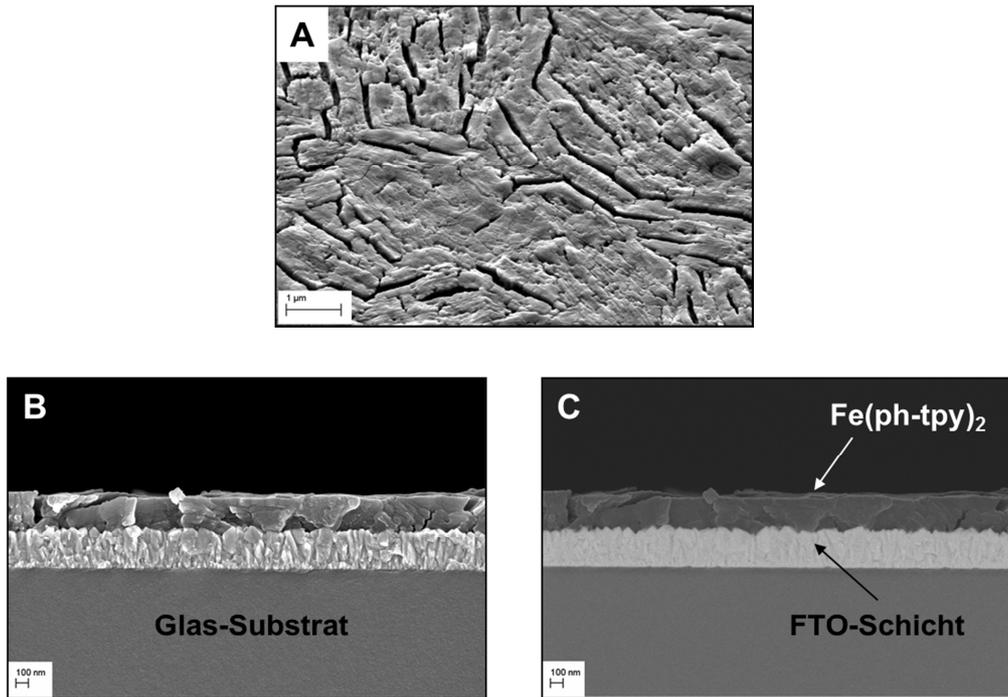


Abb. 5-6. REM-Aufnahmen der Oberfläche (A) und der Bruchkante (B, C) einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht (285 nm) auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 101 mM ethanolischen Lösung und einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. In (C) wird durch die Detektion der Rückstreuelektroden der Materialkontrast sichtbar.

Die 285 nm dicke $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht in Abb. 5-6 A weist einige Risse auf, was auf eine schlechte Benetzbarkeit des Substrats hinweist. Durch die Streuung von Licht an den Rissen entsteht eine sichtbare Eintrübung der Schichten, die durch den Haze-Wert bestimmt wird. Dieser liegt auf FTO-Glas bei 5,6 %, auf ITO-Glas bei 5,9 % und auf PET-ITO-Folie bei 5,0 %. Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Materialoberfläche können im REM durch Detektion der Rückstreuelektroden (BSE) erhalten werden, da schwerere Elemente stärker streuen und folglich heller erscheinen, wie in Abb. 5-6 C zu sehen ist. Die TCO-Schichten mit den Elementen Indium und Zinn sind deutlich heller als die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten, wodurch sich die Phasengrenze der beiden Schichten ermitteln lässt. Die FTO-Schicht hat eine Schichtdicke von ungefähr $310 \pm 20 \text{ nm}$ und die Oberflächenrauigkeit beträgt $20 \pm 5 \text{ nm}$. Bei ITO beschichteten Gläsern ist die Oberflächenrauigkeit deutlich geringer.

Für elektrochrome Anwendungen wie Architektur- und Automobilverglasungen sowie Displays (vgl. Kap.2.1) ist eine Temperaturbeständigkeit der Materialien bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich. Die untersuchten $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten auf FTO-Glas zeigen bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ kaum Veränderungen der optischen Eigenschaften im Vergleich zum Ausgangszustand bei RT. Erst ab einer Temperatur von etwa $70 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten signifikante Veränderungen beobachtet werden. Zur genaueren Untersuchung des Temperaturverhaltens wurden die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten jeweils 1 h bei Temperaturen von 70 bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ im Umluftofen getempert. Nach jedem Tempersschritt wurde die Probe aus dem Ofen genommen und ein UV/Vis-Spektrum der Schicht gemessen (vgl. Abb. 5-7).

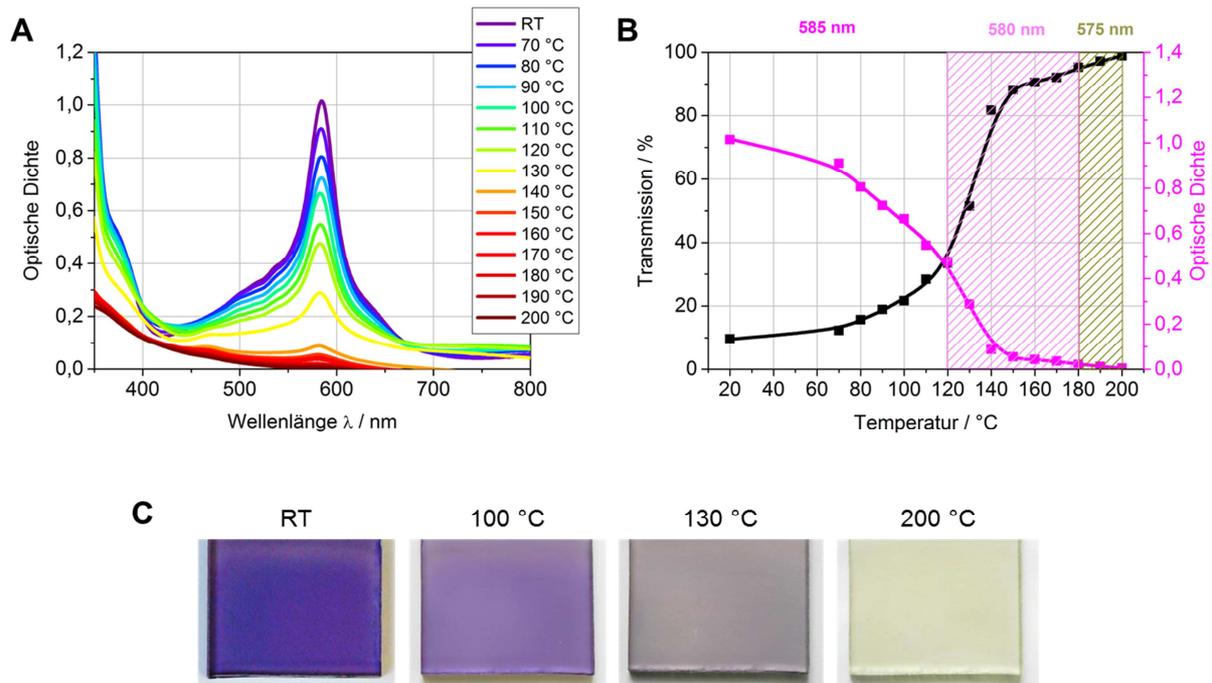


Abb. 5-7. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte des Maximums der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) und Fotos einer Fe(ph-tpy)₂-Schicht (285 nm) auf FTO-Glas bei RT und nach den Temperschritten bei 100, 130 und 200 °C (C).

Die optische Dichte der rosa-violetten Schichten, die bei RT gemessen wurde, nimmt ab etwa 70 °C deutlich ab und nähert sich ab 140 °C dem Wert 0 an. Die MLCT-Bande verschiebt sich dabei von 585 nm um etwa 10 nm zu kürzeren Wellenlängen. Die mononuklearen Fe(ph-tpy)₂-Komplexe sind folglich nur bei Temperaturen unter 70 °C stabil und zersetzen sich bei höheren Temperaturen (> 130 °C) irreversibel. Die Schicht färbt sich infolgedessen gelb. Die thermische Stabilität ist zudem zeitabhängig, d.h. eine längere Exposition bei entsprechend hohen Temperaturen führt zu einer größeren Abnahme der optischen Dichte. Neben der thermischen ist auch eine hohe mechanische Beständigkeit der Schichten vorteilhaft. Die Haftung der Schichten wird mit Hilfe der Gitterschnitt-Kennwerte bestimmt (vgl. Kap. 4.8.9). Die Werte unterschiedlich dicker Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf FTO-, ITO-Glas und PET-ITO-Folie sind in folgender Tabelle zu sehen.

Tab. 5-3. Gitterschnitt-Kennwerte von Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf FTO-, ITO-Glas und PET-ITO-Folie.

| Substrat | Schichtdicke / nm | Gitterschnitt-Kennwert nach DIN EN ISO 2409 |
|---------------|-------------------|---|
| FTO-Glas | 140 | GT 1 |
| FTO-Glas | 285 | GT 3 |
| ITO-Glas | 265 | GT 5 |
| PET-ITO-Folie | 140 | GT 5 |
| PET-ITO-Folie | 200 | GT 5 |

Ergebnisse und Diskussion

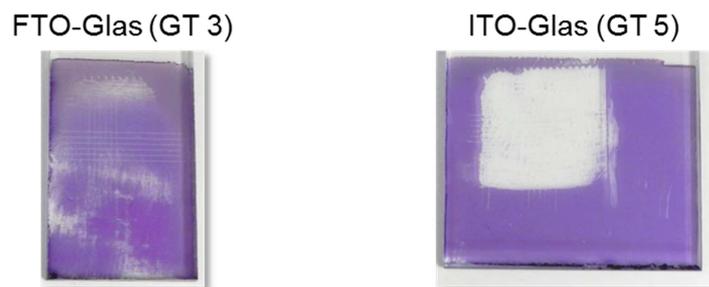


Abb. 5-8. Fotos der abgeplatzten Flächen von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten auf FTO- und ITO-Glas nach dem Gitterschnitt-Test.

Die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten weisen generell eine schlechte Haftung auf dem Substrat auf, die mit zunehmender Schichtdicke weiter abnimmt. Aufgrund der Oberflächenrauigkeit der FTO-Schicht, die man anhand der REM-Aufnahmen der Bruchkante in Abb. 5-6 B und C erkennen kann, haften die mononuklearen Fe-Komplexe etwas besser auf den FTO-Gläsern als auf den ITO beschichteten Gläsern, deren Oberfläche kaum Rauigkeit besitzt und die einen Haze von nur 0,1 % haben. Auch auf den Folien-Substraten haften die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten schlecht, was der Gitterschnitt-Kennwert von 5 bei unterschiedlichen Schichtdicken zeigt. Im Hinblick auf einen kontinuierlichen Produktionsprozess und Weiterverarbeitung der elektrochromen Schichten ist eine gute Haftung auf den TCO-Substraten wichtig, um eine gleichbleibend homogene und defektfreie Schicht herzustellen.

Die elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten können durch Cyclovoltammetrie-Messungen, Messungen des Lade- und Entladeverhaltens sowie *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen untersucht werden. Die Halbzellenmessungen (vgl. Kap. 4.8.10) ergeben, dass sich die $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril, Propylencarbonat (PC) sowie einem Gemisch aus Ethylencarbonat/Ethylenmethylcarbonat (EC/EMC) teilweise vom Substrat ablösen. Abb. 5-9 zeigt eine CV-Messung einer reinen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf FTO-Glas in 3 M KCl in H_2O mit einer Platin-Gegenelektrode (CE) und einer Ag/AgCl -Referenzelektrode (RE).

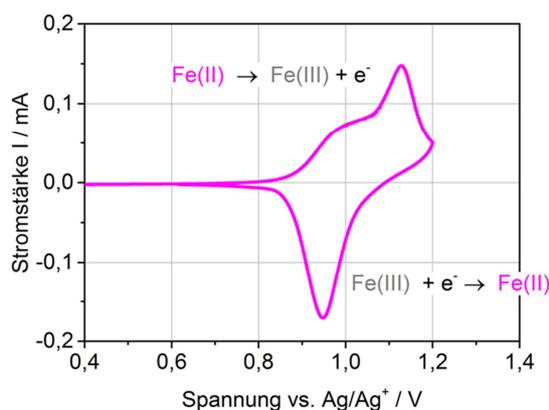


Abb. 5-9. Cyclovoltammogramm mit einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht (285 nm) auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 101 mM ethanolischen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Lösung mit einer Ziegeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

Es zeigt sich, dass Fe(II) beim Anlegen einer äußeren Spannung zu Fe(III) oxidiert wird und ein Farbwechsel von rosa-violett nach farblos auftritt. Das anodische Spitzenpotential liegt bei etwa 1,10 V vs. Ag/Ag⁺. Auch bei höheren Spannungen geht der Stromfluss nicht auf Null zurück, da hier bereits die Elektrolyse von Wasser beginnt. Durch die Reduktion von Fe(III) nach Fe(II), die im Bereich von 1,05 bis 0,85 V vs. Ag/Ag⁺ liegt, kehrt Fe(ph-tpy)₂ in den Ausgangszustand zurück und die Schicht färbt sich wieder rosa-violett. Das kathodische Spitzenpotential liegt bei etwa 0,95 V vs. Ag/Ag⁺. Die Fe(ph-tpy)₂-Schichten besitzen elektrochrome Eigenschaften, die im Verlauf dieser Arbeit noch näher untersucht werden (vgl. Kap. 5.3.1). Da aber die Fe(ph-tpy)₂-Schichten in wässrigen und organischen Lösungsmitteln nicht stabil sind, ist eine Einbettung des Metall-Komplexes in eine Hybridpolymer-Matrix vorteilhaft, um die elektrochromen Eigenschaften der Schichten in flüssigen organischen Elektrolyten, die bei den Halbzellenmessungen eingesetzt werden, untersuchen zu können.

5.2.2 Fe-MEPE

Das Metallo-Polymer Fe-MEPE zeigt im Vergleich zu Fe(ph-tpy)₂ in ethanolischer Lösung eine Verschiebung der MLCT-Bande zu größeren Wellenlängen. Das Maximum der MLCT-Bande liegt bei 587 nm. Die Farbe der Lösungen erscheint folglich blau-violett. Der d-d-Übergang ist bei 374 nm, der π - π^* -Übergang von Fe-MEPE bei 323 nm und der π - π^* -Übergang des Liganden bei 288 nm zu beobachten.^[164] Wie auch bei Fe(ph-tpy)₂ ist die Lage der charakteristischen Banden weitestgehend unabhängig von der Konzentration und dem Lösungsmittel und bewegen sich zwischen 585 und 587 nm (Abb. 5-10).

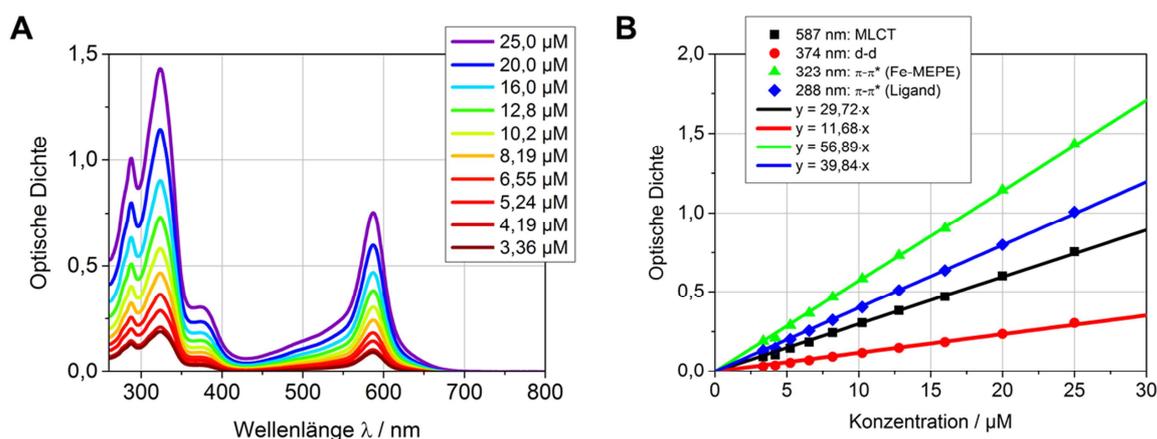


Abb. 5-10: UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der Intensität der charakteristischen Banden von der Fe-MEPE-Konzentration in EtOH (B).

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-4. Wellenlänge λ_{\max} der MLCT-Bande und die entsprechenden Extinktionswerte ϵ_{\max} von Fe-MEPE in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Lösungsmittel | λ_{\max} / nm | ϵ_{\max} / $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ |
|------------------|-----------------------|---|
| H ₂ O | 586 | 36.980 |
| MeOH | 585 | 46.890 |
| EtOH | 587 | 29.720 |

Die Extinktionswerte ϵ_{\max} , die bei der maximalen Intensität der MLCT-Bande bestimmt werden, sind dagegen abhängig vom Lösungsmittel und größer als bei dem mononuklearen Fe(ph-tpy)₂-Komplex (vgl. Tab. 5-2). Mit 46.890 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ist ϵ_{\max} in MeOH am größten und liegt deutlich über den in der Literatur beschriebenen Extinktionswert von Fe-MEPE in MeOH (30.300 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$).^[134] Die Löslichkeit von Fe-MEPE in geeigneten Lösungsmitteln ist wichtig für den nachfolgenden Beschichtungsprozess. Einen Überblick über die Löslichkeit von Fe-MEPE in unterschiedlichen Lösungsmitteln gibt nachfolgende Tabelle.

Tab. 5-5. Löslichkeit von Fe-MEPE in verschiedenen Lösungsmitteln (++ sehr gut löslich, + gut löslich, - schlecht löslich mit Agglomeraten, -- unlöslich).

| Lösungsmittel | Siedepunkt / °C | Permittivität (Dielektrizitätskonstante) | Löslichkeit |
|--------------------------------|-----------------|---|-------------|
| 2-Butanon | 80 | 18,00 bei 25 °C | -- |
| 2-Butoxyethanol | 171 | 5,30 bei 25 °C | ++ |
| Butylacetat | 127 | 5,01 bei 20 °C | -- |
| γ -Butyrolacton | 204 | 39,10 bei 25 °C | - |
| Dimethylsulfoxid (DMSO) | 189 | 46,68 bei 25 °C | - |
| EtOH | 78 | 24,55 bei 25 °C | ++ |
| Ethylacetat | 77 | 6,02 bei 25 °C | -- |
| MeOH | 65 | 32,70 bei 25 °C | ++ |
| 1-Methoxy-2-PrOH | 120 | 12,30 bei 20 °C | - |
| N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) | 203 | 32,20 bei 25 °C | - |
| Wasser | 100 | 78,39 bei 25 °C | + |

Die Tabelle zeigt, dass sich Fe-MEPE nur in MeOH, EtOH und 2-Butoxyethanol sehr gut löst und sich keine Agglomerate in der Lösung bilden. In Wasser ist die Löslichkeit etwas geringer und die Lösung ist inhomogen. In den übrigen getesteten organischen Lösungsmitteln ist Fe-MEPE schlecht löslich bis unlöslich.

Ergebnisse und Diskussion

Elektrochrome Fe-MEPE-Schichten wurden in dieser Arbeit sowohl mittels Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren als auch mittels Tauchbeschichtung auf verschiedenen Substraten hergestellt. Zuerst werden kurz die Ergebnisse der LbL-assemblierten Schichten aus Polystyrolsulfonat (PSS) und Fe-MEPE auf TCO-Substraten sowie deren optische und elektrochrome Eigenschaften erläutert. In Abb. 5-11 sind die UV/Vis-Spektren und die lineare Abhängigkeit der optischen Dichte der MLCT-Bande bei 594 nm von der Anzahl der Doppelschichten n der LbL-assemblierten $(\text{Fe-MEPE/PSS})_n$ -Filme dargestellt, die sowohl auf FTO-Glas als auch auf PET-ITO-Folie einen gleichmäßigen Schichtaufbau zeigen.

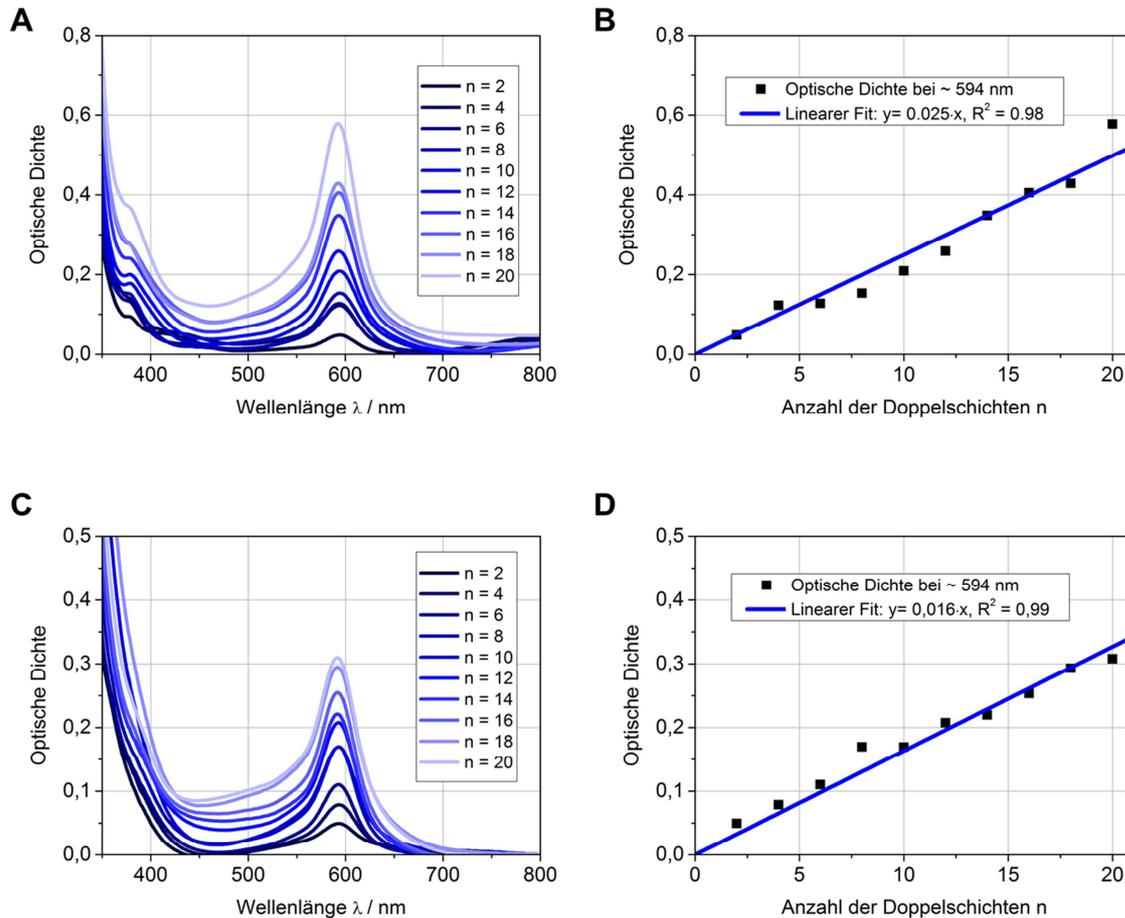


Abb. 5-11. UV/Vis-Spektren und Abhängigkeit der optischen Dichte der MLCT-Bande bei 594 nm von der Anzahl der Doppelschichten n einer LbL-assemblierten $(\text{Fe-MEPE/PSS})_{20}$ -Schicht auf FTO-Glas (A, B) und PET-ITO-Folie (C, D). Die Konzentration der ethanolischen Fe-MEPE-Lösung betrug 8,15 mM und der PSS-Lösung 1 mM in 1 M KCl.

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der Oberflächenrauigkeit der FTO-Schichten auf Glas (vgl. Abb. 5-6 C) ist die Intensität der MLCT-Bande der (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Filme auf FTO-Glas höher als auf PET-ITO-Folie. Die mittels LbL-Verfahren hergestellten Schichten weisen eine homogene Oberfläche ohne sichtbare Defekte in der Schicht auf, wie man in Abb. 5-12 sehen kann.

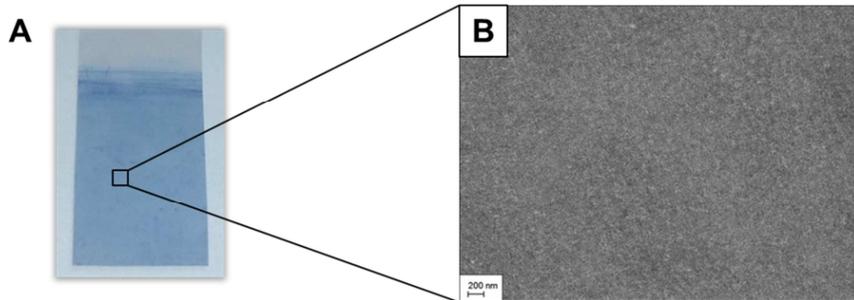


Abb. 5-12. Foto (A) und REM-Aufnahme der Oberfläche einer LbL-assemblierten (Fe-MEPE/PSS)₁₀-Schicht auf PET-ITO-Folie (B).

Die elektrochromen Eigenschaften wurden mittels CV-Messungen in 1 M LiClO₄ in PC als Elektrolyt untersucht und zeigen den Redoxprozess von Fe-MEPE, bei dem ein Schaltverhalten von blau nach farblos zu beobachten ist (Abb. 5-13). Das anodische Spitzenpotential E_{pa} der (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schichten auf FTO-Glas liegt bei 4,04 V vs. Li/Li⁺ und das kathodische Spitzenpotential E_{pk} bei 3,89 V vs. Li/Li⁺; bei den Schichten auf PET-ITO-Folie bei 4,01 und 3,91 V vs. Li/Li⁺. Der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential ΔE_p beträgt 150 mV bzw. 100 mV.

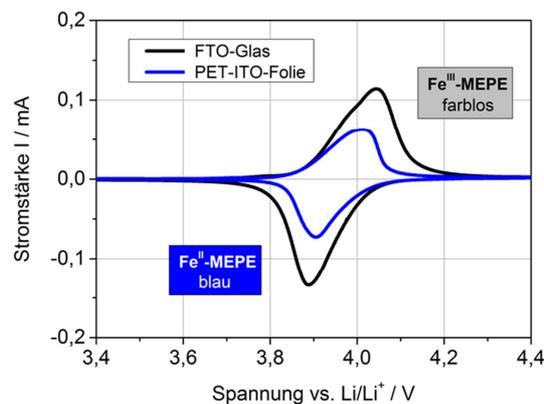


Abb. 5-13. CV-Messungen von (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schichten auf FTO-Glas und PET-ITO-Folie, die mittels LbL-Verfahren hergestellt wurden.

Die LbL-assemblierten (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schichten auf FTO-Glas und PET-ITO-Folie weisen eine hohe Zyklenstabilität auf und zeigen auch nach über 1000 Schaltzyklen keine Schichtdegradation bzw. Verringerung der Ladungsdichte (siehe Anhang Abb. 8-9). Weitere Messungen, wie z. B. LbL-Assembly auf Glas, *in-situ* spektroelektrochemische Messungen der Schichten, sowie ein Vergleich der XANES-Spektren von Fe-MEPE als Feststoff, LbL-assemblierten und tauchbeschichteten Fe-MEPE-Schichten befinden sich im Anhang (vgl.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 8-10 bis Abb. 8-12). Ein Unterschied zwischen den LbL-assemblierten Fe-MEPE/PSS-Filmen und den tauchbeschichteten Fe-MEPE-Filmen ist anhand der CV-Messungen in Abb. 5-14 B zu sehen, die bei tauchbeschichtetem Fe-MEPE deutlich schärfere Oxidations- und Reduktionspeaks aufweisen, was auf eine schnellere Schaltgeschwindigkeit hindeutet. Folglich ist der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential bei den tauchbeschichteten Fe-MEPE-Filmen ($\Delta E_p = 110$ mV) geringer als bei den LbL-assemblierten Fe-MEPE/PSS-Filmen ($\Delta E_p = 150$ mV). Die negativ geladenen PSS-Schichten fungieren offensichtlich als „Barrierschichten“, die den Elektronen- und Ionentransport durch die (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schicht verlangsamen.

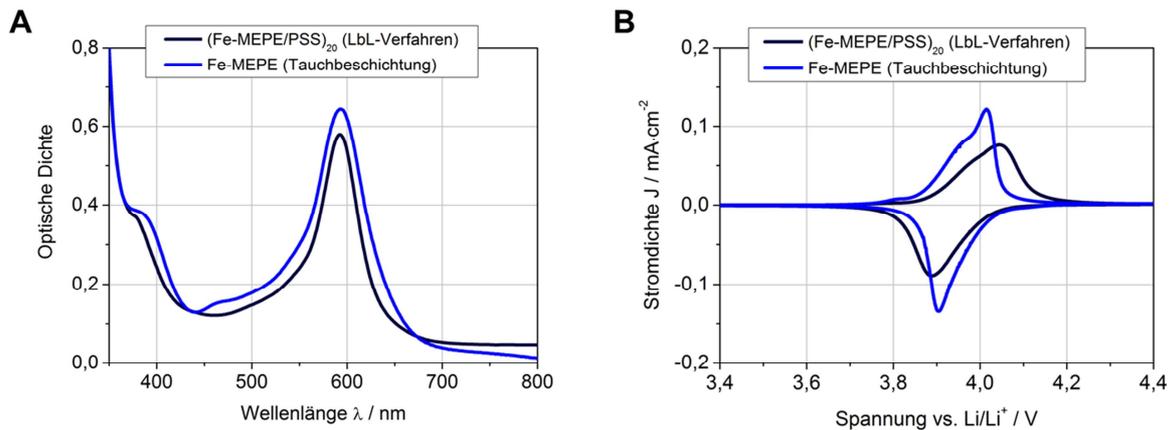
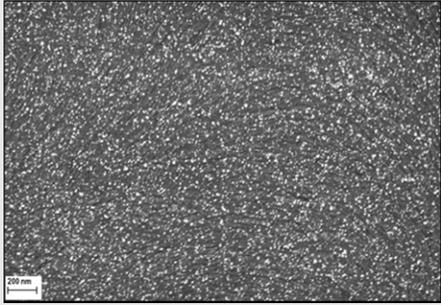
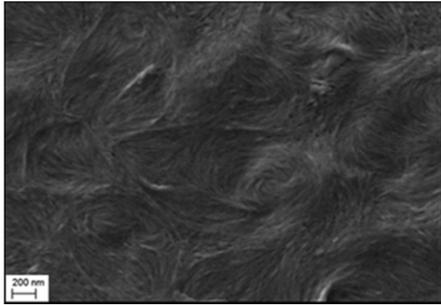
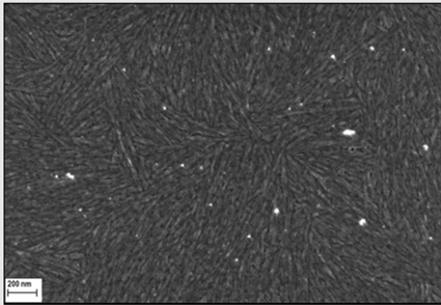
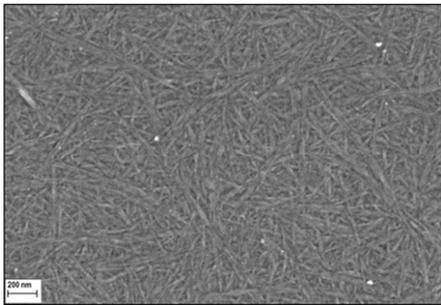


Abb. 5-14. Vergleich der UV/Vis-Spektren (A) und Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (B) einer LbL-assemblierten (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schicht und einer tauchbeschichteten Fe-MEPE-Schicht (133 nm) auf FTO-Glas.

Aufgrund des großen Zeitaufwandes für die Herstellung einer elektrochromen Schicht mittels LbL-Verfahren wird im weiteren Verlauf der Arbeit das Tauchbeschichtungsverfahren verwendet. Für die Tauchbeschichtungsversuche wurden die geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische getestet und die Fe-MEPE-Schichten sowohl optisch als auch mikroskopisch analysiert (Tab. 5-6). In Wasser oder Wasser/EtOH-Gemischen ist Fe-MEPE zwar löslich, aber es lassen sich keine homogenen Schichten herstellen, da das Abdampfverhalten von Wasser ungleichmäßig verläuft. Besonders MeOH, EtOH und Lösungsmittelgemische aus EtOH/MeOH sowie EtOH/MeOH mit einem geringen Zusatz eines hochsiedenden Lösungsmittels, wie 2-Butoxyethanol, eignen sich sehr gut als Lösungsmittel für Fe-MEPE zur Herstellung der Beschichtungslösung und der elektrochromen Schichten.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-6. Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas hergetellt mittels Tauchbeschichtung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

| Lösungsmittel | L* | a* | b* | Haze / % | REM-Aufnahme der Oberfläche |
|---|------|-------|-------|------------|--|
| MeOH | 56,0 | -15,0 | -22,3 | 1,2 |  |
| EtOH | 53,7 | -9,0 | -26,6 | 0,1 |  |
| EtOH/MeOH (90/10 wt%) | 54,5 | -8,1 | -26,7 | 0,1 |  |
| EtOH/MeOH (90/10 wt%) + 12,5 wt% 2-Butoxyethanol | 51,9 | -7,0 | -27,9 | 0,0 |  |

Ergebnisse und Diskussion

Die REM-Aufnahmen der Oberflächen in Tab. 5-6 zeigen eine flächendeckende Benetzung der Substratoberflächen durch die polymeren Fe-MEPE-Strukturen. Es sind keinerlei Defekte in den Schichten zu erkennen, die eine Trübung der Schichten verursachen würden. Je nach verwendetem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ist die Schichttopologie der Fe-MEPE-Schichten unterschiedlich. Die höchste optische Schichtqualität wurde mit einer Beschichtungslösung aus Fe-MEPE in EtOH, MeOH und 2-Butoxyethanol erreicht.

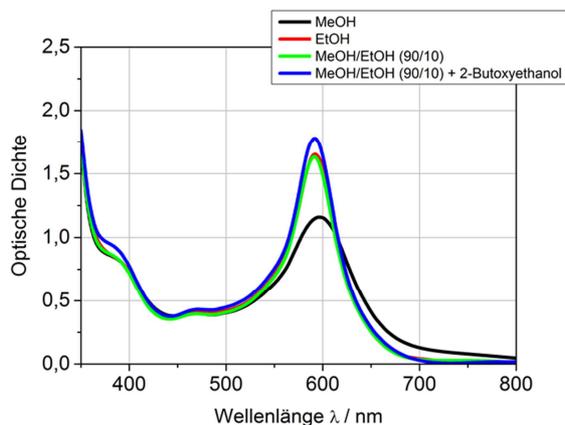


Abb. 5-15. UV/Vis-Spektren der Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Wellenlänge λ_{max} der MLCT-Bande liegt bei den Fe-MEPE-Schichten aus EtOH und den Lösungsmittelgemischen bei etwa 592 nm. Die aus methanolischer Fe-MEPE-Lösung hergestellten Schichten zeigen eine leichte Verschiebung der MLCT-Bande nach 596 nm und eine höhere Trübung der Schichten ($\text{Haze} > 1 \%$), die durch diffuse Lichtstreuung bei Wellenlängen größer als 650 nm verursacht wird (siehe Abb. 5-15). Mit einem Lösungsmittelgemisch aus EtOH, MeOH und 2-Butoxyethanol wird die höchste Intensität der MLCT-Bande erreicht. Außer die aus methanolischer Fe-MEPE-Lösung hergestellten Schichten, zeigen alle anderen Schichten zeigen eine hohe Transparenz und keinerlei Schichttrübung ($\text{Haze} < 0,5 \%$). Da auch die rein ethanolischen Lösungen gute optische Eigenschaften aufweisen und im Hinblick auf eine industrielle Anwendung möglichst die Verwendung von giftigem MeOH vermieden werden sollte, wurden die Tauchbeschichtungsversuche in dieser Arbeit vor allem mit EtOH durchgeführt. Ein entscheidender Einflussfaktor auf die Schichtdicke, der bei der Tauchbeschichtung berücksichtigt werden muss, ist die Viskosität der Beschichtungslösungen, die mit steigender Fe-MEPE-Konzentration zunimmt. Ethanolische Fe-MEPE-Lösungen sind nichtnewtonsche Flüssigkeiten, die sich nur bei geringen Konzentrationen (bis $\sim 0,6 \text{ mM}$) wie newtonsche Flüssigkeiten verhalten.^[118] Die Viskositäten der ethanolischen Beschichtungslösungen, die mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters ermittelt wurden, nehmen mit steigender Fe-MEPE-Konzentration exponentiell zu. Ab einer Konzentration von etwa 40 mM ist die Beschichtungslösung zu viskos, um sie für die Tauchbeschichtung verwenden zu können. Die Beschichtungslösung würde aufgrund der hohen Viskosität nicht gleichmäßig ablaufen und so zu dicken, unregelmäßigen Schichten führen. Der maximale Wert der dynamischen Viskosität sollte $90 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ nicht übersteigen.

Ergebnisse und Diskussion

Reines EtOH besitzt bei RT eine dynamische Viskosität von 1,20 mPa·s, was einer kinematischen Viskosität von $1,52 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entspricht.

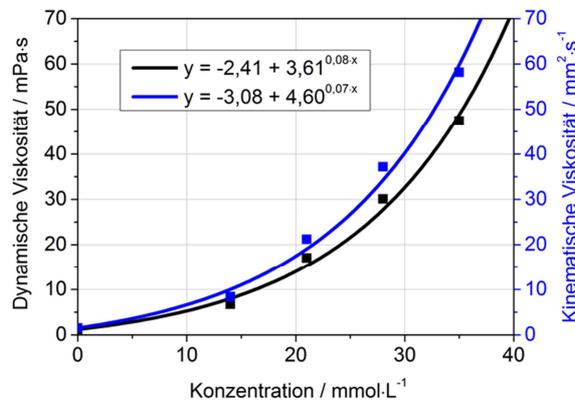


Abb. 5-16. Dynamische und kinematische Viskositäten der ethanolischen Fe-MEPE-Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration.

Optimal für den Tauchbeschichtungsprozess ist eine Fe-MEPE-Konzentration von 35 mM in EtOH, bei der die dynamische Viskosität etwa $47 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ und die kinematische Viskosität etwa $58 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt. Durch Variation der Fe-MEPE-Konzentration in der Beschichtungslösung und die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichtungsprozess lässt sich die Schichtdicke der Fe-MEPE-Schichten auf dem Substrat genau einstellen. Die optische Charakterisierung der hergestellten Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas ist in nachfolgender Abbildung und Tabelle zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

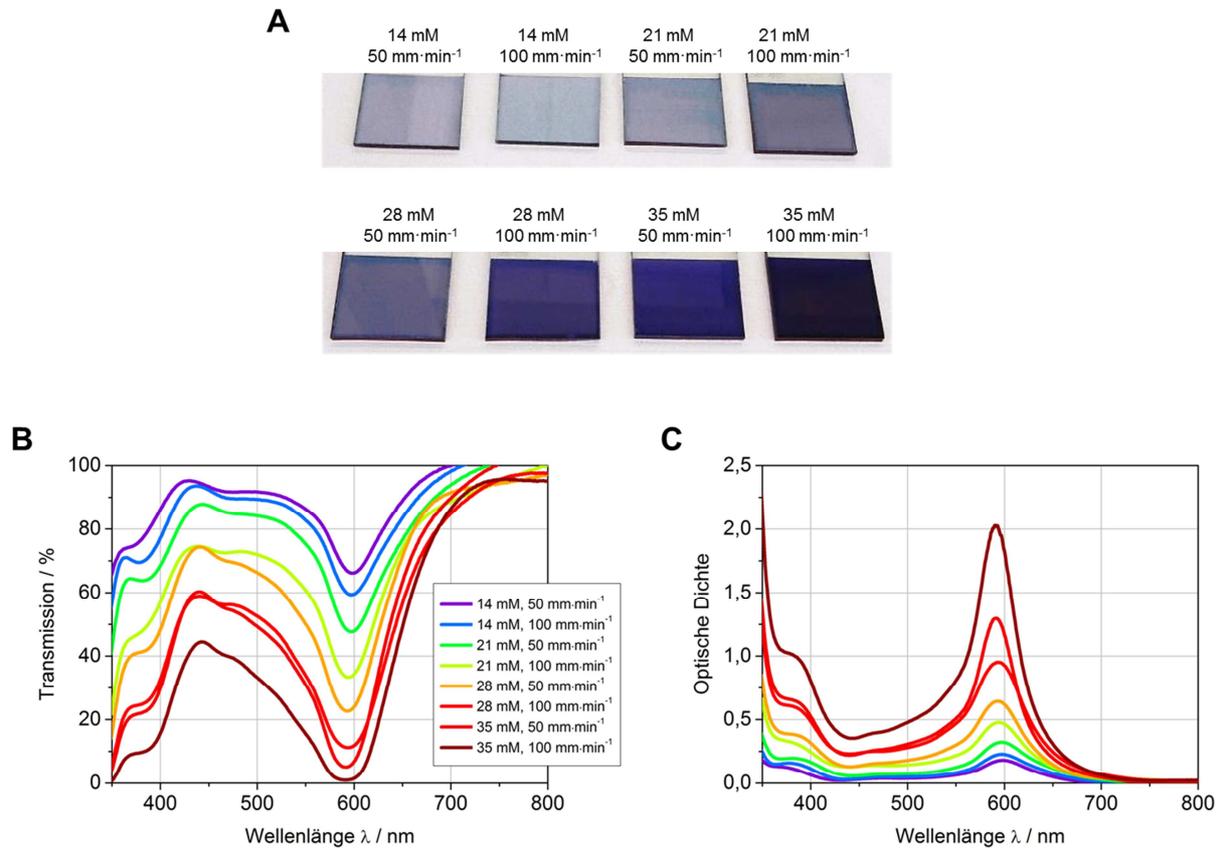


Abb. 5-17. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B, C) von Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus ethanolischen Fe-MEPE-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Ziehgeschwindigkeiten.

Tab. 5-7. $L^*a^*b^*$ -Werte und ellipsometrisch ermittelte Schichtdicken der Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

| Konzentration / mM | Ziehgeschwindigkeit / $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ | L^* | a^* | b^* | Schichtdicke / nm |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------------------|
| 14 | 50 | 86,0 | -6,5 | -4,2 | 32 |
| 14 | 100 | 84,1 | -7,6 | -5,8 | 43 |
| 21 | 50 | 81,6 | -9,1 | -7,0 | 58 |
| 21 | 100 | 75,8 | -7,3 | -9,7 | 118 |
| 28 | 50 | 71,6 | -5,0 | -14,7 | 133 |
| 28 | 100 | 63,7 | -4,3 | -17,2 | 220 |
| 35 | 50 | 58,3 | -8,3 | -24,2 | 246 |
| 35 | 100 | 46,1 | -2,9 | -29,3 | 381 |

Ergebnisse und Diskussion

Eine Transmission von unter 1 % (entspricht einer optische Dichte von 2,0) kann bei einer Fe-MEPE-Konzentration von 35 mM in EtOH und Ziehgeschwindigkeiten $\geq 100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ erzielt werden. Folglich ist es möglich, die Transmission der MLCT-Bande und die Farbintensität der Fe-MEPE-Schichten auf unterschiedlichen Substraten beliebig zu variieren. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Proben noch für jeweils 24 h bei 60 °C im Umluftofen getrocknet, um Lösungsmittelreste zu entfernen und die Schicht auszuhärten. Wie Abb. 5-18 zeigt, ist erst ab einer Temperatur von über 60 °C eine signifikante Abnahme der Intensität der MLCT-Bande bei 592 nm zu beobachten, weshalb diese Temperatur als Maximalwert für den Trocknungsschritt nach der Tauchbeschichtung festgelegt wurde.

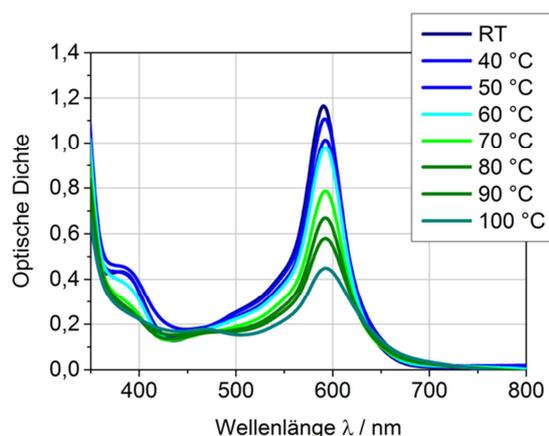


Abb. 5-18. Abnahme der Intensität der MLCT-Bande bei 592 nm von Fe-MEPE-Schichten (220 nm) auf FTO-Glas nach Tempern der Proben für je 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen von 40 bis 100 °C.

Eine Vergleichsmöglichkeit der ellipsometrisch ermittelten Schichtdicken von dünnen Fe-MEPE-Filmen bietet die Rasterelektronenmikroskopie, indem die Bruchkante der Probe untersucht wird. Im Gegensatz zu den ellipsometrischen Messungen, die über den großen Bereich des Laserspots und den Schichtdickeschwankungen auf der Probe einen Mittelwert bestimmen, bieten die REM-Aufnahmen zwar eine hohe Auflösung aber keine scharfe Unterscheidung der Schichten. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen lässt sich die Schichtdicke auf $\pm 5 \text{ nm}$ genau bestimmen. Bei allen gemessenen Proben liegen die Ellipsometriewerte im Schichtdickenbereich, der durch die REM-Aufnahmen ermittelt wurde (Abb. 5-19).

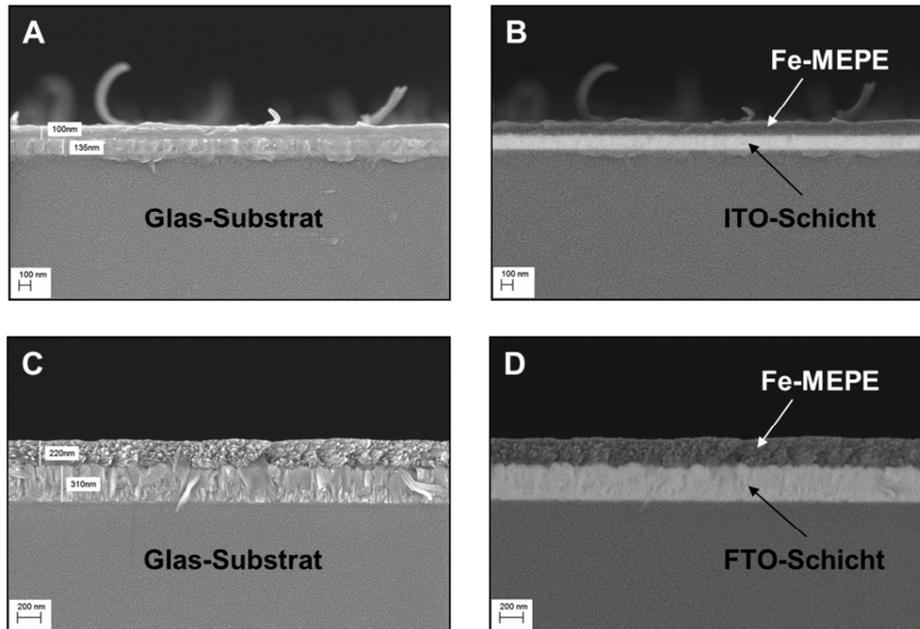


Abb. 5-19. REM-Aufnahmen einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas (A, B) und einer 220 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas (C, D). Die Abbildungen B und D verdeutlichen den Materialkontrast der einzelnen Schichten durch Aufnahme der Rückstreuelektronen.

Wie die REM-Aufnahmen zeigen, ist sowohl auf ITO- als auch auf FTO-Glas eine homogene Fe-MEPE-Schicht mit geringer Oberflächenrauigkeit zu erkennen, was sich auch durch einen Haze $< 0,5\%$ zeigt. Die Materialkontraste werden durch die Detektion der Rückstreuelektronen sichtbar und sind in den Abb. 5-19 B und D dargestellt. Die ITO-Schicht ist mit 135 nm deutlich dünner als die FTO-Schicht mit 310 nm und weist zudem eine geringere Oberflächenrauigkeit auf. Die Oberflächenrauigkeit bei den FTO-Schichten liegt bei etwa 30 nm. Die Schichtdicken der hergestellten elektrochromen Schichten lassen sich somit mit ellipsometrischen Messungen oder REM-Aufnahmen der Bruchkante bestimmen. Wie bei den mononuklearen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Komplexen gilt auch bei den tauchbeschichteten Fe-MEPE-Schichten, dass die Transmission mit zunehmender Schichtdicke exponentiell abnimmt und die Intensität der MLCT-Bande bei 592 nm linear zunimmt (Abb. 5-20). Der Fehler beträgt etwa $\pm 3\%$

Ergebnisse und Diskussion

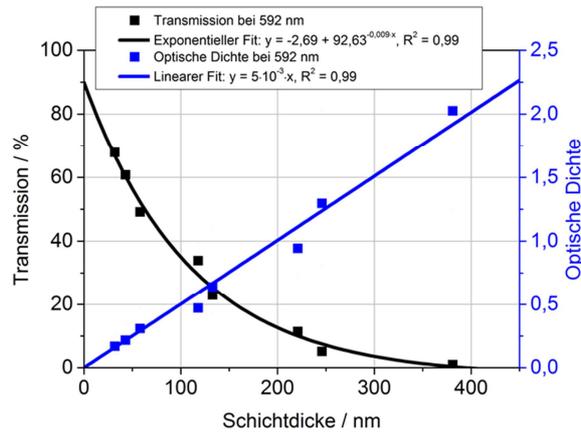


Abb. 5-20. Änderung der Transmission und optischen Dichte bei 592 nm in Abhängigkeit der Schichtdicke von Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

Der maximale Extinktionswert ϵ_{\max} bei 592 nm der Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas beträgt $27\,830\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und liegt somit zwischen dem eigens ermittelten und dem Literaturwert von Fe-MEPE in MeOH.^[129] Erstrebenswert für die Anwendung von elektrochromen Fenstern ist eine möglichst geringe Transmission im gefärbten Zustand und eine möglichst hohe Transmission im farblosen Zustand, d. h. ein möglichst hoher Transmissionshub ΔT . Mit Schichtdicken über 250 nm ist bereits eine Transmission unter 10 % möglich. Um reproduzierbare Schichten herzustellen, ist es wichtig, die Schichtdicke durch die Wahl der Herstellungsparameter einstellen zu können. Bei einer 35 mM ethanolischen Fe-MEPE-Lösung hängt bei doppellogarithmischer Auftragung die Schichtdicke linear von der Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichtungsprozess ab (vgl. Abb. 5-21).

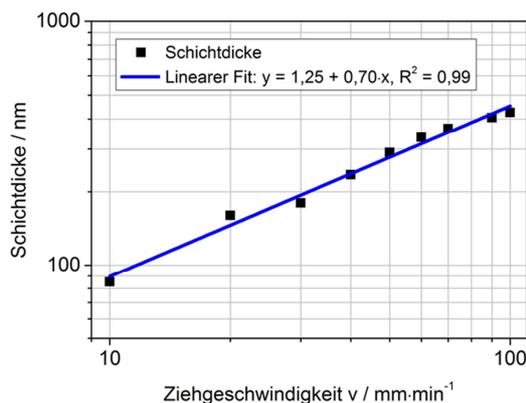


Abb. 5-21. Linearer Zusammenhang zwischen der Ziehgeschwindigkeit und der Schichtdicke bei doppellogarithmischer Auftragung von Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

Ergebnisse und Diskussion

Mit steigender Konzentration und zunehmender Viskosität der ethanolischen Fe-MEPE-Lösungen nimmt die Schichtdicke bei gleichbleibender Ziehgeschwindigkeit exponentiell zu (siehe Abb. 5-22).

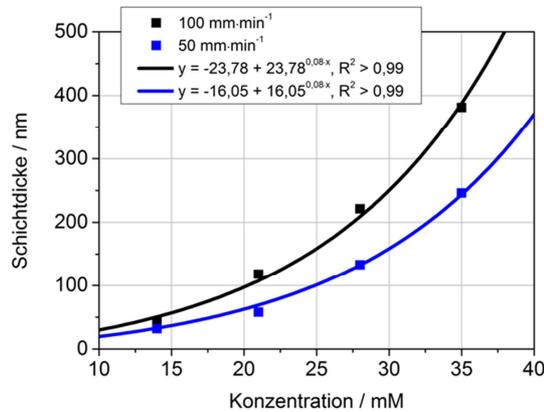


Abb. 5-22. Abhängigkeit der Schichtdicke von der Fe-MEPE-Konzentration in der ethanolischen Beschichtungslösung.

Folglich gibt es zwei variable Parameter für die Einstellung der Schichtdicke: Die Ziehgeschwindigkeit beim Beschichtungsprozess und die Konzentration der Beschichtungslösung, die entscheidenden Einfluss auf die Viskosität hat. Mit Hilfe des Tauchbeschichtungsverfahrens können sowohl auf Glassubstraten (FTO- und ITO-Glas) als auch auf flexiblen Foliensubstraten (PET-ITO-Folie) Fe-MEPE-Schichten mit hoher optischer Qualität hergestellt werden.

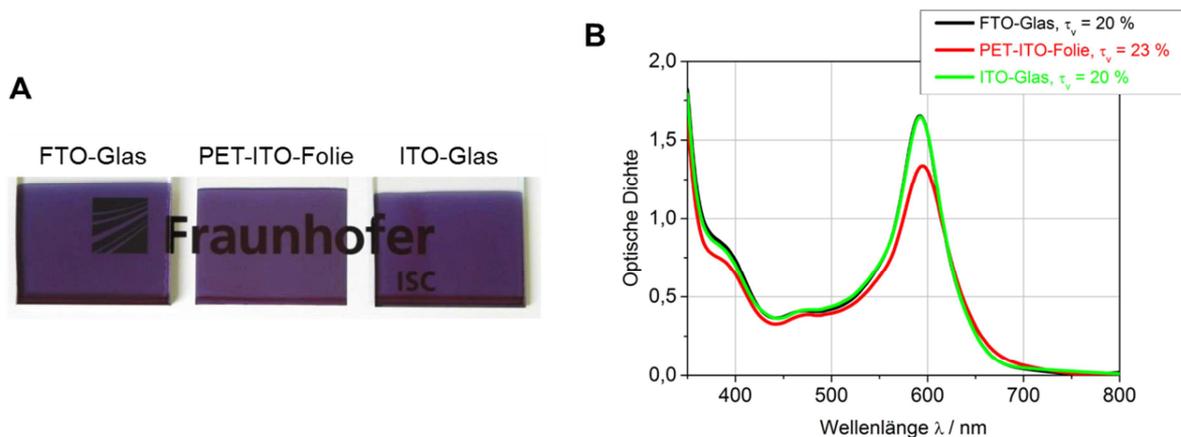


Abb. 5-23. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren der Fe-MEPE-Schichten auf FTO-, ITO-Glas und PET-ITO-Folie hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 35 mM ethanolischen Lösung und bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

Ergebnisse und Diskussion

Die Intensität der MLCT-Bande bei 592 nm ist auf PET-ITO-Folie um ca. 20 % geringer und die visuelle Transmission τ_v um 3 % höher im Vergleich zu den Glassubstraten, da anscheinend die Haftung von Fe-MEPE auf FTO- und ITO-Glas besser ist als auf ITO beschichtetem PET. In dieser Arbeit wurden homogene Fe-MEPE-Schichten auf ITO- und FTO-Glas bis zu einer Probengröße von etwa 20 x 30 cm² hergestellt (siehe Abb. 5-24).



Abb. 5-24. Foto einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas (20 x 30 cm²), hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 15 mm·min⁻¹.

Neben den optischen Eigenschaften ist auch die thermische Stabilität der elektrochromen Schichten von Interesse. Die thermische Stabilität einer 381 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas ist in Abb. 5-25 zu sehen.

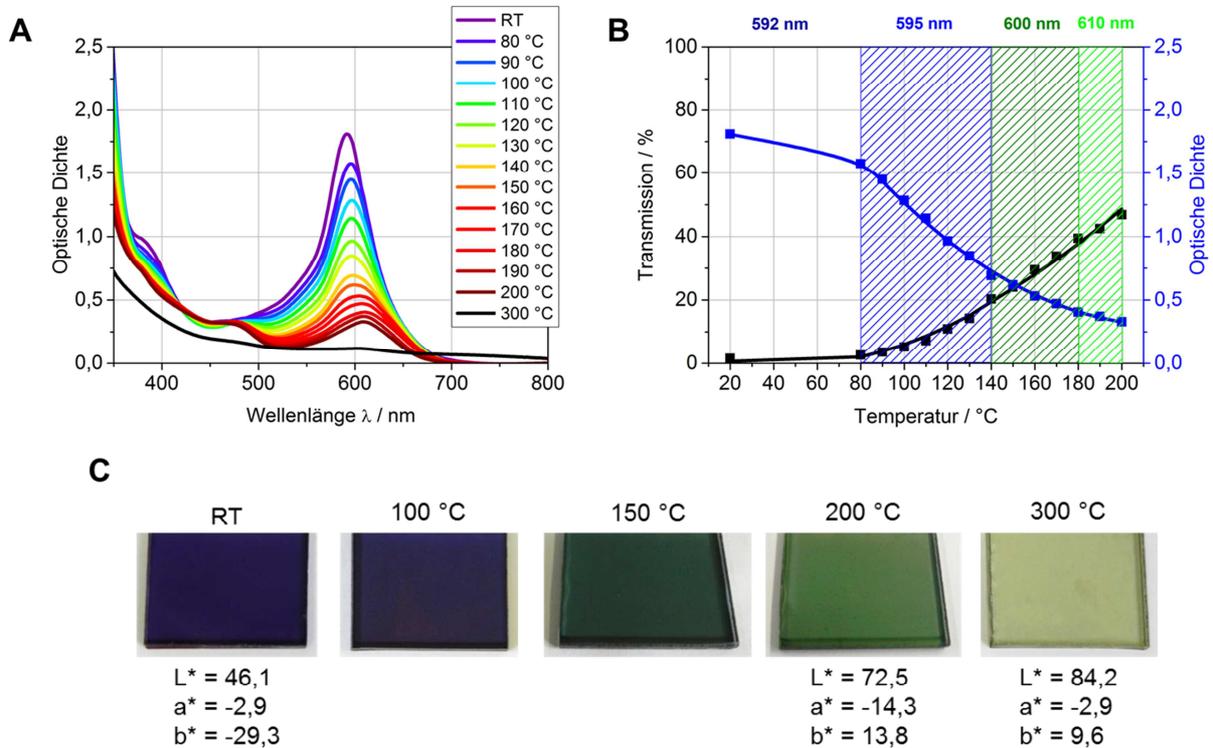


Abb. 5-25. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande bei 592 nm mit steigender Temperatur (B) und Fotos einer Fe-MEPE-Schicht (381 nm) auf FTO-Glas bei RT und nach den Tempersritten bei 100, 150, 200 und 300 °C (C).

Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen zeigen, dass Fe-MEPE-Schichten aufgrund ihrer polymeren Struktur bei höheren Temperaturen stabiler als entsprechende Fe(ph-tpy)₂-Schichten sind. Die blaue Farbe von Fe-MEPE bleibt bis etwa 100 °C erhalten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Verringerung der Intensität und einer bathochromen Verschiebung der MLCT-Bande um 20 nm, wodurch die Schichten eine grüne Färbung zeigen. Die Grünfärbung, die aufgrund von Strukturveränderungen in den Polymerketten auftritt, ist irreversibel (siehe Abb. 5-26) und kann auch elektrochemisch nicht mehr in den blauen Ausgangszustand zurückgeführt werden. Bei Temperaturen um die 300 °C werden die Fe-MEPE-Schichten zerstört und weisen eine bräunlich-gelbe Farbe auf, die bei Fe(ph-tpy)₂-Schichten bereits bei 140 °C zu beobachten ist. Fe-MEPE besitzt als Schicht demnach auch thermochrome Eigenschaften, die irreversibel sind. Zur Untersuchung der Strukturveränderungen während der Temperaturerhöhung wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin Röntgenabsorptionsmessungen (XANES und EXAFS) von Fe-MEPE als Feststoff *in-situ* während der Temperaturerhöhung durchgeführt und ausgewertet. Anhand der XANES-Spektren an der Fe-Kante (7112 eV) des getemperten Fe-MEPE-Feststoffs werden die Veränderungen während der Temperaturerhöhung sichtbar (Abb. 5-26).

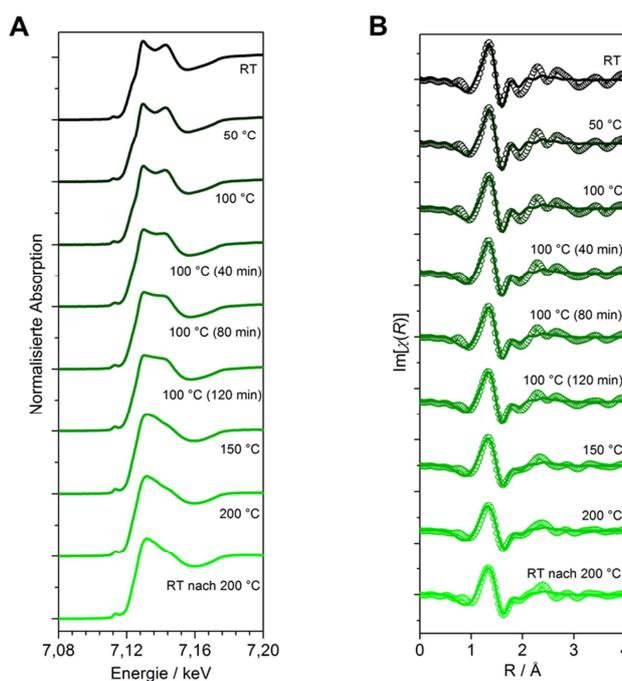


Abb. 5-26. (A) XANES-Spektren an der Fe-Kante von Fe-MEPE als Feststoff. (B) Experimentelle fouriertransformierte EXAFS-Daten (Kreise) und die entsprechenden Fits vom Modell der ersten Schale eines FeN₆-Oktaeders (durchgezogene Linie) aufgetragen als Imaginärteil der Fouriertransformation. Das Strukturmodell mit zwei Stickstoff-Unterschalen und oktaedrischer Symmetrie zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten im Fitbereich von 1,0 bis 2,1 Å.

Ergebnisse und Diskussion

Das Spektrum in Abb. 5-26 A kann in zwei Teile separiert werden: die Niedrigtemperaturphase (LT) unter 100 °C, die eine Doppelppeakstruktur („white-line“) zeigt und die Hochtemperaturphase (HT) über 100 °C, bei der die Doppelppeakstruktur verschwindet und in einen einzelnen Peak übergeht. Die vier aufgenommenen Spektren bei 100 °C zeigen den langsamen Übergang von der LT- zur HT-Phase. Der Einzelpeak der HT-Phase ist bei Temperaturen von 150 und 200 °C noch ausgeprägter. Nach dem Abkühlen auf RT bleibt die HT-Phase erhalten, d. h. der Übergang ist irreversibel.

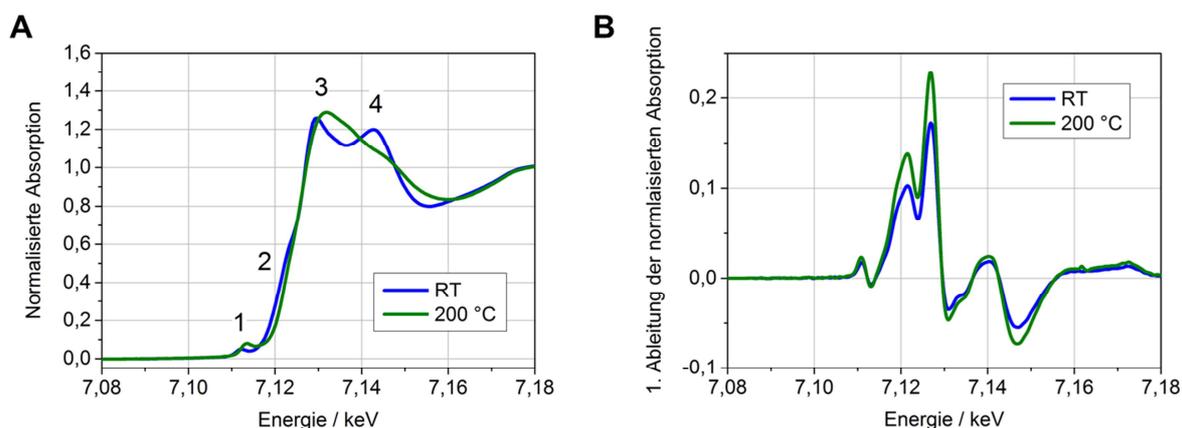


Abb. 5-27. Vergleich der LT-Phase von Fe-MEPE bei RT und der HT-Phase von Fe-MEPE nach der Temperaturerhöhung auf 200 °C (A). Die erste Ableitung in Abhängigkeit von der Energie der Eisen K-Kante (B). 1 = Pre-Peak, 2 = Absorptionskante von Eisen, 3 und 4 = Doppelppeak.

Der direkte Vergleich der LT-Phase und der HT-Phase von Fe-MEPE in Abb. 5-27 verdeutlicht, dass der Doppelppeak (3 und 4) in einen Einzelpeak übergeht und die leichte Welle beim sprunghaften Anstieg an der Absorptionskante von Eisen (2) zwischen 7,12 und 7,13 keV verschwindet. Zudem ist der Pre-Peak (1) bei etwa 7,11 keV in der HT-Phase etwas größer als in der LT-Phase. Diese Beobachtungen sind Indizien für eine Veränderung der lokalen Symmetrie des Fe-Atoms. Wahrscheinlich ist der Grund ein Übergang vom High-Spin- in den Low-Spin-Zustand und ein damit verbundener schwacher Jahn-Teller-Effekt. Die erste Ableitung der normalisierten Absorption zeigt keine Verschiebung der Absorptionskante, was darauf hinweist, dass keine Oxidation oder Reduktion am Fe(II)-Ion stattfindet. Anhand eines einfachen Doppelschalen-Modells des FeN_6 -Oktaeders können die Veränderungen in der lokalen Symmetrie des Fe(II)-Zentrums von Fe-MEPE bei der Temperaturerhöhung auf 200 °C durch Analyse der EXAFS-Daten und über FEFF9-Simulationen bestimmt werden.^[185,186]

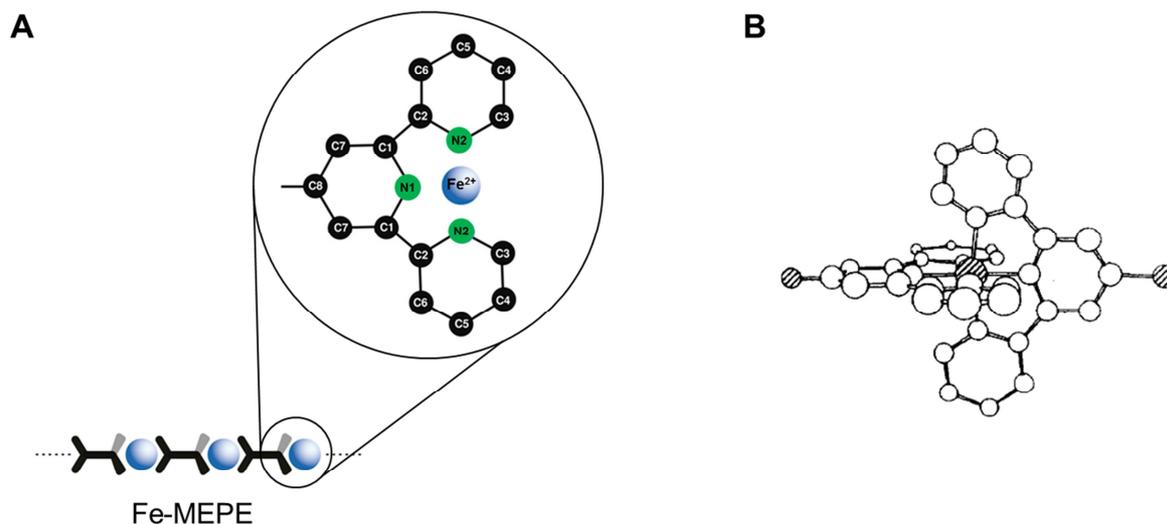


Abb. 5-28. Das Fe-MEPE besteht aus tpy-ph-tpy-Liganden, die durch Fe(II)-Ionen verknüpft sind. Die Vergrößerung zeigt eine Hälfte des Strukturmodells mit den Atompositionen, das für die numerische Interpretation der XAFS-Daten verwendet wurde (A). Die zweite Hälfte des Modells ist ein Spiegelbild der tpy-Struktur, das um 90°C verdreht ist und senkrecht zur Ebene liegt (B).^[176] Die Wasserstoff-Atome können aufgrund ihrer geringfügigen Streuung von Röntgenstrahlen in dem Modell und der Kalkulation der XAFS-Spektren vernachlässigt werden.

Anhand der Abb. 5-28 erkennt man, dass das Fe-Atom entlang der Polymerkette in axialer Richtung von zwei N-Atomen (N1) und in äquatorialer Richtung von vier N-Atomen (N2) des tpy-Liganden umgeben wird. Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Veränderung des Abstandes zwischen dem Fe-Zentralatom und den N-Atomen des tpy-Liganden (Abb. 5-29).

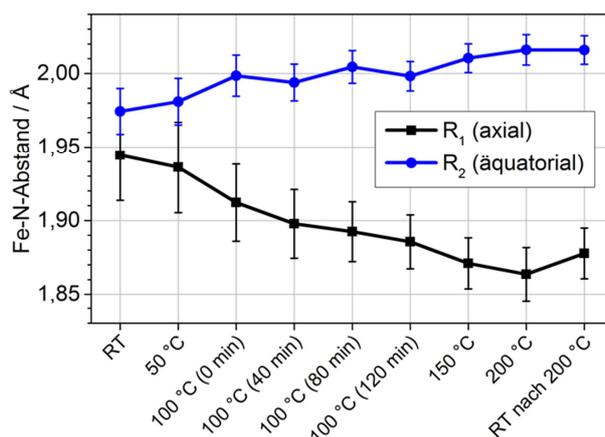


Abb. 5-29. Veränderung des Fe-N-Abstands von Fe-MEPE (Feststoff) bei Temperaturerhöhung. Die Länge der Fe-N-Bindung wurde aus dem Fit für das Doppelschalen-Modell eines FeN₆-Oktaeders und den experimentellen EXAFS-Daten berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Bei RT befindet sich Fe-MEPE in der Niedrigtemperaturphase (LT) und besitzt eine nahezu oktaedrische Symmetrie mit einem Fe-N-Abstand von 1,95 Å in axialer Richtung und 1,98 Å in äquatorialer Richtung. Mit zunehmender Temperatur geht die Struktur in einen gestauchten Oktaeder über. Durch die Temperaturerhöhung auf 200 °C verringert sich der axiale Fe-N-Abstand auf 1,88 Å und der äquatoriale Fe-N-Abstand vergrößert sich auf 2,01 Å. Fe-MEPE liegt in der Hochtemperaturphase (HT) vor. Die Winkel zwischen den Pyridin-Ringen im tpy-Liganden nehmen von 99,8 ° auf 115,4 ° zu (siehe Abb. 5-30).

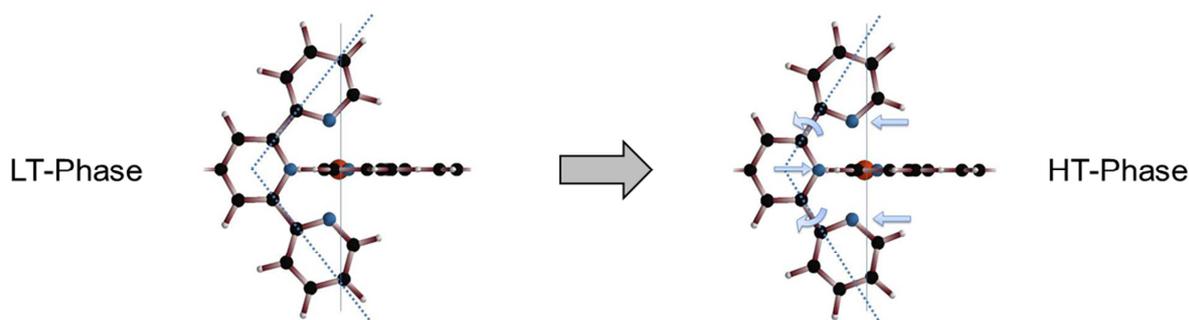


Abb. 5-30. Schematische Darstellung der strukturellen Veränderungen von Fe-MEPE (Feststoff) bei Temperaturerhöhung. Das Fe-Atom befindet sich in der Mitte der Koordinatenachsen. Die Pfeile in der rechten Abbildung symbolisieren die Veränderung der axialen und äquatorialen Fe-N-Abstände sowie die Vergrößerung der Winkel zwischen den Pyridin-Ringen nach dem Übergang von der LT- zur HT-Phase.

Die XANES- und EXAFS-Messungen der Fe-MEPE-Schichten auf Quarzglas zeigen ein ähnliches Verhalten. Jedoch ist Fe-MEPE als dünne Schicht etwas temperaturstabiler als der Feststoff, da die Doppelppeakstruktur erst bei 200 °C verschwindet (Abb. 5-31 B).

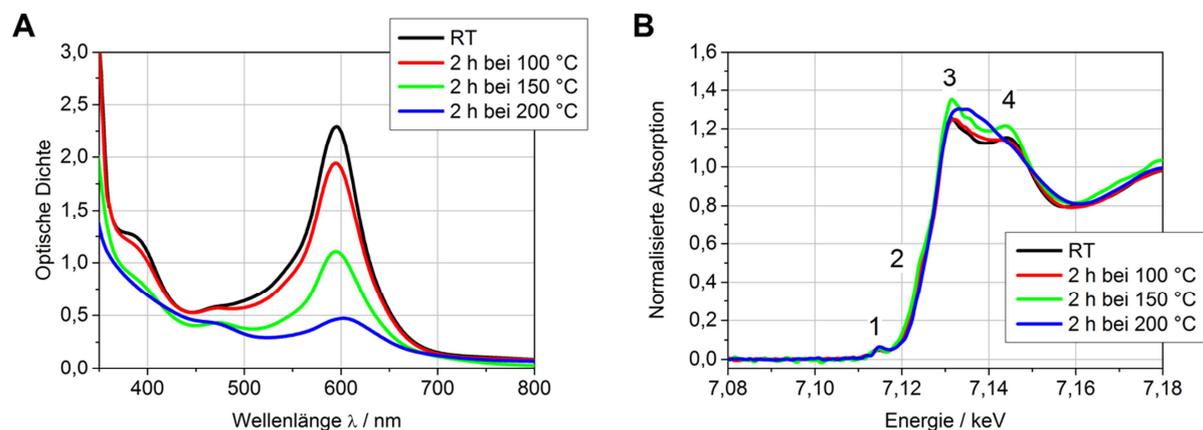


Abb. 5-31. UV/Vis-Spektren (A) und XANES-Messungen (B) in Abhängigkeit der Temperatur einer Fe-MEPE-Schicht auf Quarzglas ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 35 mM ethanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 1 = Pre-Peak, 2 = Absorptionskante von Eisen, 3 und 4 = Doppelpeak.

Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich zum mononuklearen Fe-Komplex haben die langkettigen Fe-MEPE eine größere Adhäsion zu den TCO-Schichten. Die ermittelten Gitterschnitt-Kennwerte bestätigen diese Beobachtung (vgl. Tab. 5-8).

Tab. 5-8. Gitterschnitt-Kennwerte von unterschiedlich dicken Fe-MEPE-Schichten auf FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie.

| Substrat | Schichtdicke / nm | Gitterschnitt-Kennwert nach DIN EN ISO 2409 |
|---------------|-------------------|---|
| FTO-Glas | 32 | GT 0 |
| FTO-Glas | 221 | GT 0 |
| FTO-Glas | 381 | GT 0 |
| ITO-Glas | 394 | GT 5 |
| PET-ITO-Folie | 117 | GT 0 |
| PET-ITO-Folie | 397 | GT 0 |

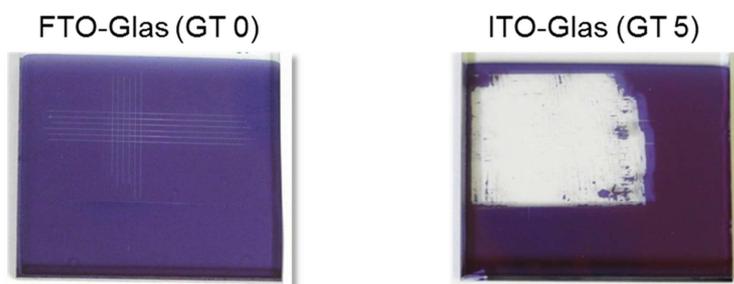


Abb. 5-32. Fotos der untersuchten Fe-MEPE-Schichten auf FTO- und ITO-Glas nach dem Gitterschnitt-Test.

Die Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas und PET-ITO-Folie zeigen unabhängig von der Schichtdicke keinerlei Abplatzungen oder Delaminationen, was einem Gitterschnitt-Kennwert von 0 entspricht. Dagegen ist die Haftung von Fe-MEPE auf ITO-Glas mit einem Gitterschnitt-Kennwert von 5 im Vergleich zur Haftung auf FTO-Glas und PET-ITO-Folie schlecht. Zur weiteren Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Fe-MEPE-Schichten gegenüber mechanischer Beanspruchung, insbesondere Reibung, wird der Crockmeter-Test verwendet (vgl. Kap. 4.8.9). Die Abriebbeständigkeit der Schichten ist nach 10, 50, 100 und 1000 Reibzyklen anhand der UV/Vis-Spektren und der Fotos in Abb. 5-32 C und D zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

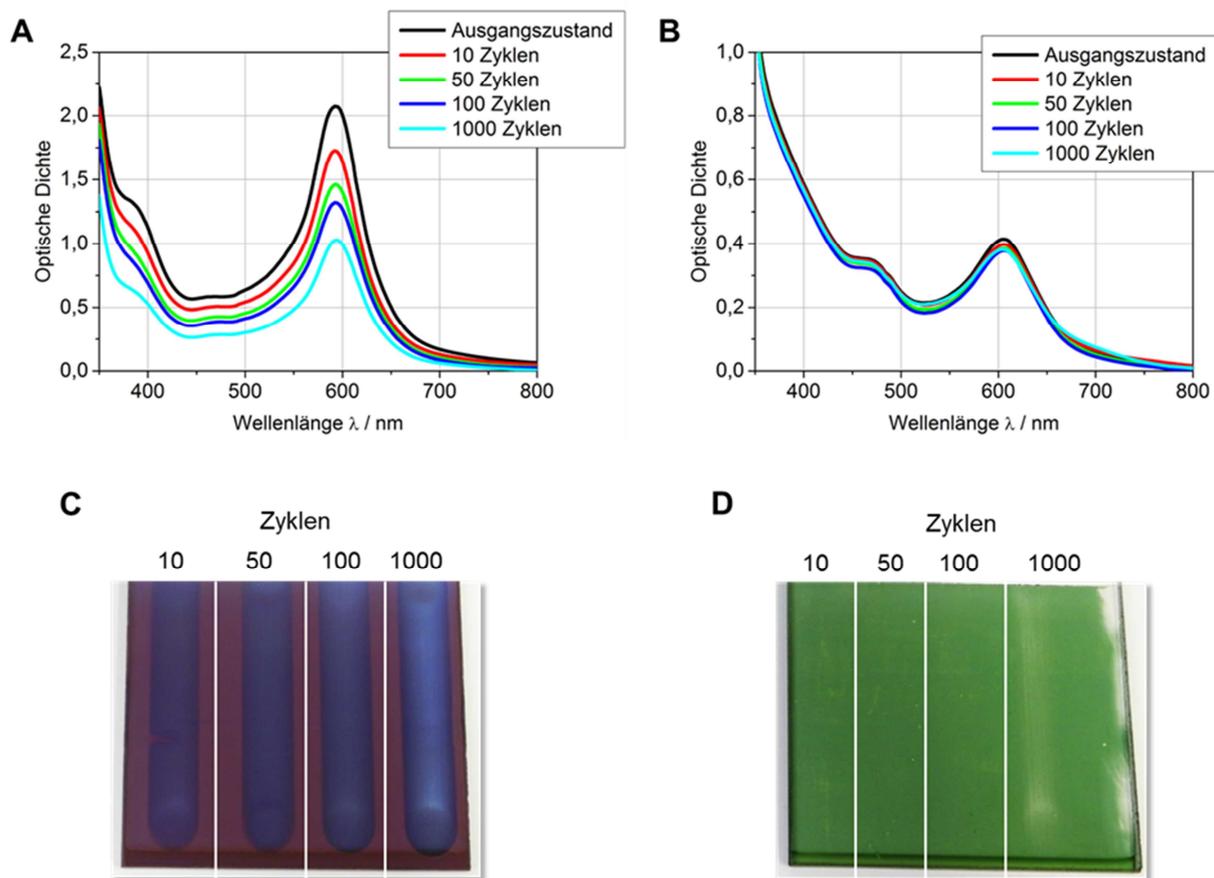
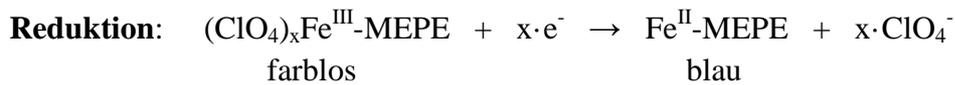


Abb. 5-33: UV/Vis-Spektren (A und B) und Fotos (C und D) einer ungetemperten Fe-MEPE-Schicht (A, C) und einer für 2 h bei 200 °C getemperten Fe-MEPE-Schicht (B, D) nach 10, 50, 100 und 1000 Crockmeter-Zyklen.

Die Fe-MEPE-Schichten zeigen bereits nach 10 Reibzyklen eine Verminderung der Intensität der MLCT-Bande und leichte Abriebspuren, die nach 1000 Zyklen deutlich stärker sind (vgl. Abb. 5-33 A und C). Bei der getemperten, grünen Fe-MEPE-Schicht dagegen sind nach 1000 Reibzyklen kaum sichtbare Abriebspuren zu erkennen, was auch die UV/Vis-Spektren bestätigen. Es ist nur eine geringe Abnahme der Intensität der MLCT-Bande zu beobachten (vgl. Abb. 5-33 B und D). Die Abriebfestigkeit der Fe-MEPE-Schichten kann folglich durch einen zusätzlichen Tempereschritt bei höheren Temperaturen verbessert werden, da vermutlich die durch den Temperprozess verursachten Strukturveränderungen von Fe-MEPE (vgl. Abb. 5-29) zu einer besseren Adhäsion der Polymerketten auf der TCO-Schicht führen. Nach der Untersuchung der optischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten werden im nächsten Abschnitt die elektrochemischen Eigenschaften von Fe-MEPE-Schichten beschrieben. In Abb. 5-34 A sind die Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Scanraten einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas zu sehen. Die Oxidations- und Reduktionsvorgänge von Fe-MEPE können anhand der Peaks identifiziert werden. Die Oxidation von Fe(II) nach Fe(III) findet bei positiven und die Reduktion von Fe(III) nach Fe(II) bei negativen Stromstärken statt. Bei einer angelegten Spannung von etwa 3,85 bis 4,10 V vs. Li/Li⁺ färbt sich die Fe-MEPE-Schicht von blau nach farblos durch die Oxidation. Die Farbänderung von farblos nach blau durch die Reduktion findet bei 4,00 bis 3,75 V vs.

Ergebnisse und Diskussion

Li/Li⁺ statt. Die Lage der Spitzenpotentiale hängt dabei von der Scanrate ab. Zum Ladungsausgleich findet bei der Redoxreaktion von Fe-MEPE ein gleichzeitiger Ein- und Ausbau von Anionen in die Fe-MEPE-Schicht statt. Die Reaktionen für den Farbwechsel bei der Verwendung von LiClO₄ als Leitsalz im Elektrolyten können wie folgt formuliert werden:



Im Gegenzug wandern bei der Oxidation von Fe-MEPE die Li⁺-Kationen im Elektrolyten zur Gegenelektrode und werden dort entsprechend reduziert. Die Form der Peaks ist für reversible Systeme durch die Nernst-Kinetik vorgegeben und abhängig vom Konzentrationsverhältnis der oxidierten und reduzierten Spezies vor der Elektrode. Der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential ΔE_p sollte bei Einelektronenprozessen in Lösung im reversiblen Fall 57 mV bei Raumtemperatur betragen.

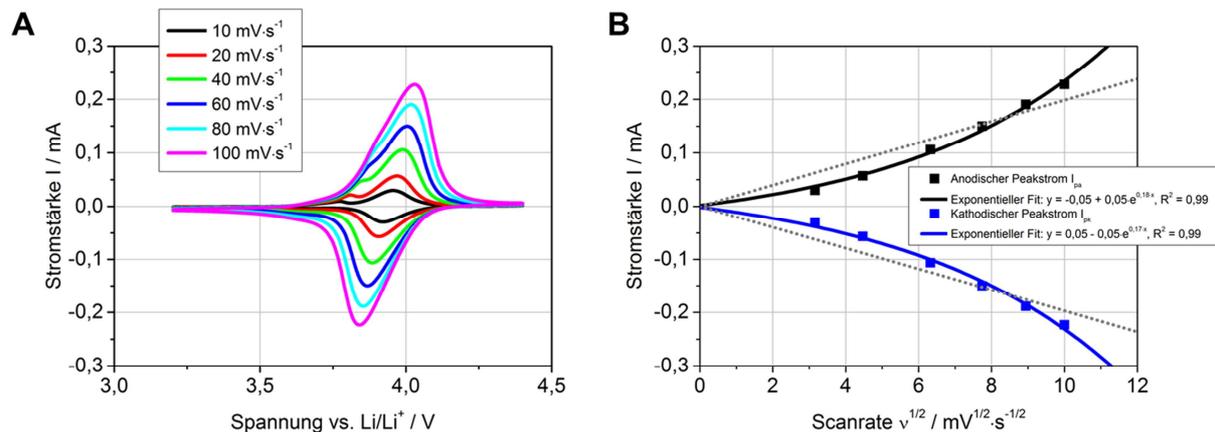


Abb. 5-34: Cyclovoltammogramme einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas bei unterschiedlichen Scanraten v (A) und Abhängigkeit der Stromstärke I von der Wurzel der Scanrate v (B). Die gestrichelten Linien zeigen den linearen Verlauf des anodischen und kathodischen Peakstroms von der Wurzel der Scanrate. Der Fehler liegt bei etwa $\pm 5\%$. Da die Fehlerbalken innerhalb der Messpunkte liegen, wurden diese weggelassen.

Anhand der CV-Messungen in Abb. 5-34 A erkennt man, dass ΔE_p abhängig von der Scanrate ist. Die Verschiebung der Peakpotentiale zwischen Oxidation und Reduktion ist gering. Bei einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas nimmt ΔE_p von 36 mV bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ auf 190 mV bei einer Scanrate von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ zu. In Abhängigkeit von der Wurzel der Scanrate $v^{1/2}$ nimmt der anodische und kathodische Peakstrom exponentiell zu bzw. ab (Abb. 5-34 B). Der Fehler, der mittels statistischer Untersuchungen ermittelt wurde, beträgt ungefähr $\pm 5\%$. Bei geringen Scanraten bis $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ist der Verlauf allerdings annähernd linear, was bei dünnen Polymerfilmen zu erwarten ist, da der Elektronentransfer nicht diffusionskontrolliert sein sollte. Die Ladungsdichte der elektrochromen Schicht kann entweder durch Integration der Oxidations- und

Ergebnisse und Diskussion

Reduktionspeaks oder durch die Aufnahme von Lade- und Entladekurven ermittelt werden. Bei der Integration der CV-Kurven, die mit einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen wurden, ergibt sich eine Ladungsdichte bei der Oxidation von $0,52 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ und bei der Reduktion von $0,51 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Das Verhältnis der Ladungsdichte bei der Reduktion zur Ladungsdichte bei der Oxidation beträgt 0,98. Dies bedeutet, dass die Redoxreaktion nahezu reversibel verläuft. Im Gegensatz zu den potentiostatischen CV-Messungen wird beim Messen des Lade- und Entladeverhaltens die Schicht galvanostatisch geladen bzw. entladen, indem zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode ein Strom vorgegeben wird. Um den Strom aufrechtzuerhalten wird die Spannung in einem vorgegebenen Bereich zwischen den beiden Elektroden variiert. Die Lade- und Entladekurven der Fe-MEPE-Schicht von 3,2 bis 4,4 V vs. Li/Li^+ sind in Abb. 5-35 A zu sehen.

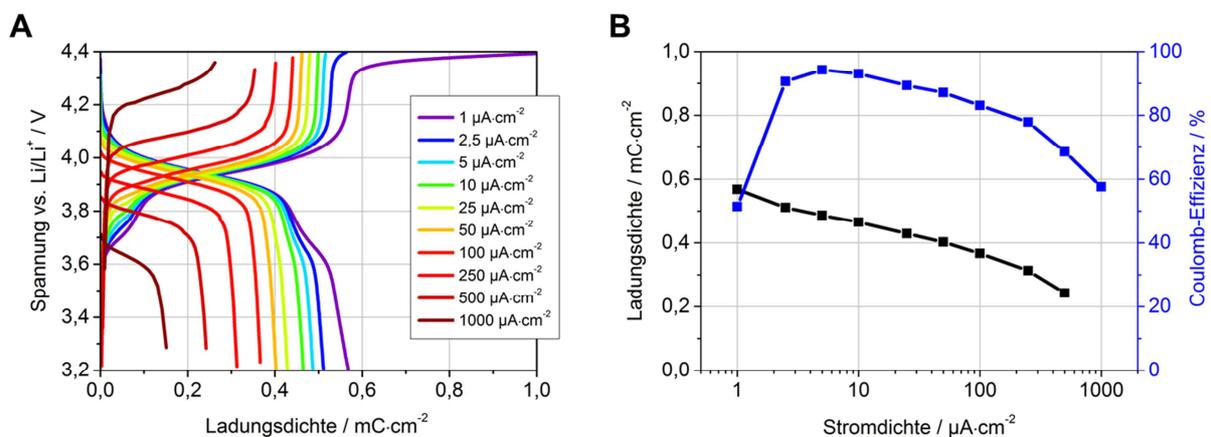


Abb. 5-35: Lade-/Entladekurven bei unterschiedlichen Stromdichten (A) sowie die Abhängigkeit der Ladungsdichte bei 3,2 V vs. Li/Li^+ und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (B) einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas.

Der symmetrische Verlauf der Lade- und Entladekurven in diesem Spannungsbereich bei Stromdichten von $2,5$ bis $100 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ deutet auf einen reversiblen Prozess hin. Bei Fe-MEPE zeigen die Lade- und Entladekurven am Ende einen steilen Anstieg bzw. Abfall der Spannung, wobei die Ladungsdichte nahezu konstant bleibt. Dies deutet auf einen schnellen Ein- und Ausbau der ClO_4^- -Ionen hin. Ähnlich wie im Batteriebereich wird die maximale Ladungsdichte einer Schicht bei der geringsten Stromdichte, bei der die Lade- und Entladekurven noch nahezu symmetrisch sind, ermittelt. Im Falle von Fe-MEPE ist dies eine Stromdichte von $2,5 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die Ladungsdichte der Schicht kann während des Entladevorgangs bei 3,2 V vs. Li/Li^+ bestimmt werden. Bei einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas beträgt der Wert $0,51 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dieser Werte entspricht den Werten, die man durch Integration des CVs bei einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ erhält. Die Ladungsdichte beim Laden- und Entladen der Schicht hängt zudem von der angelegten Stromdichte ab. Wie man in Abb. 5-35 B sehen kann, ist die Ladungsdichte nach dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li^+ umso kleiner je größer die Stromdichte ist. Eine weitere Größe für die Charakterisierung eines Redoxprozesses ist die Coulomb-Effizienz, das Verhältnis der Ladungsdichte nach dem Entladen zur Ladungsdichte nach dem Laden der aktiven Schicht.

Ergebnisse und Diskussion

Erstrebenswert ist ein möglichst hoher Wert, um ein reversibles Schaltverhalten ohne Verluste realisieren zu können. Die höchste Coulomb-Effizienz von 94 % wird bei einer Stromdichte von $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erzielt und nimmt mit zunehmender Stromdichte ab. Mit Hilfe von Langzeitmessungen kann die Stabilität des Schaltvorgangs ermittelt werden (Abb. 5-36).

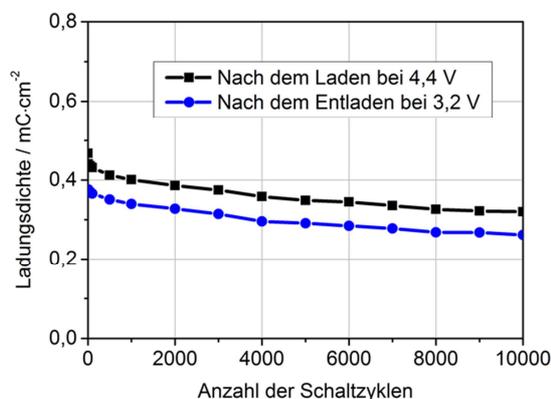


Abb. 5-36. Abhängigkeit der Ladungsdichte von der Anzahl der Schaltzyklen einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas. Die Ladungsdichte der Schicht wurde jeweils nach dem Laden bei 4,4 V und dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ mit einer vorgegebenen Stromdichte von $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt.

Wie Abb. 5-36 zeigt, nimmt die Ladungsdichte der Fe-MEPE-Schicht von $0,37 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ um etwa 30 % auf $0,26 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 10.000 Zyklen ab. Dennoch ist der Schaltvorgang von blau nach farblos noch deutlich sichtbar. Ein Grund für die Abnahme der Ladungsdichte könnte die hohe Belastung aufgrund der kurzen Schaltzeiten sein. Die dünnen Fe-MEPE-Schichten werden innerhalb weniger Sekunden von blau nach farblos und wieder zurück geschaltet. Dies ist jedoch nötig, um das Experiment in überschaubarer Zeit durchführen zu können. Eine derart hohe Beanspruchung kommt aber in der Realität bei elektrochromen Fenstern selten vor.

Wenn man Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken betrachtet, zeigen die CV-Messungen alle ein ähnliches Schaltverhalten. Die Ladungsdichte der Schichten und der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential ΔE_p nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Auch die Lade- und Entladekurven im Spannungsbereich von 3,2 bis 4,4 V vs. Li/Li⁺ und bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestätigen dieses Verhalten (Abb. 5-37).

Ergebnisse und Diskussion

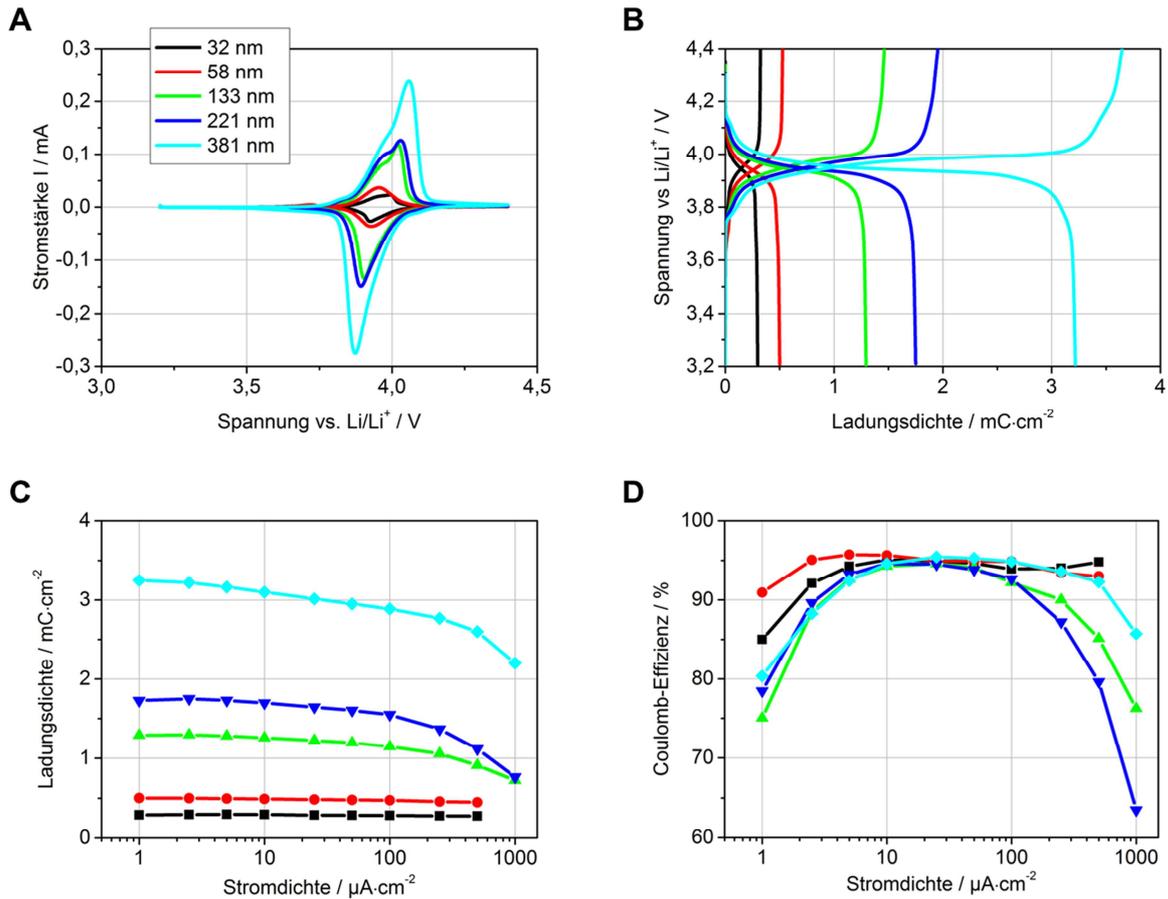


Abb. 5-37. Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A), Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B), Abhängigkeit der Ladungsdichte bei $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (C) und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (D) von Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf FTO-Glas.

Die Coulomb-Effizienz ist im mittleren Stromdichtebereich von $2,5$ bis $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ am größten und liegt bei fast allen Schichten zwischen 90 und 95% , was die Reversibilität der Redoxreaktion von Fe-MEPE bestätigt. Wenn man die Ladungsdichte bei einer bestimmten Stromdichte, wie beispielsweise $2,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, gegen die Schichtdicke oder die optische Dichte bei 592 nm aufträgt, erhält man einen linearen Zusammenhang (Abb. 5-38).

Ergebnisse und Diskussion

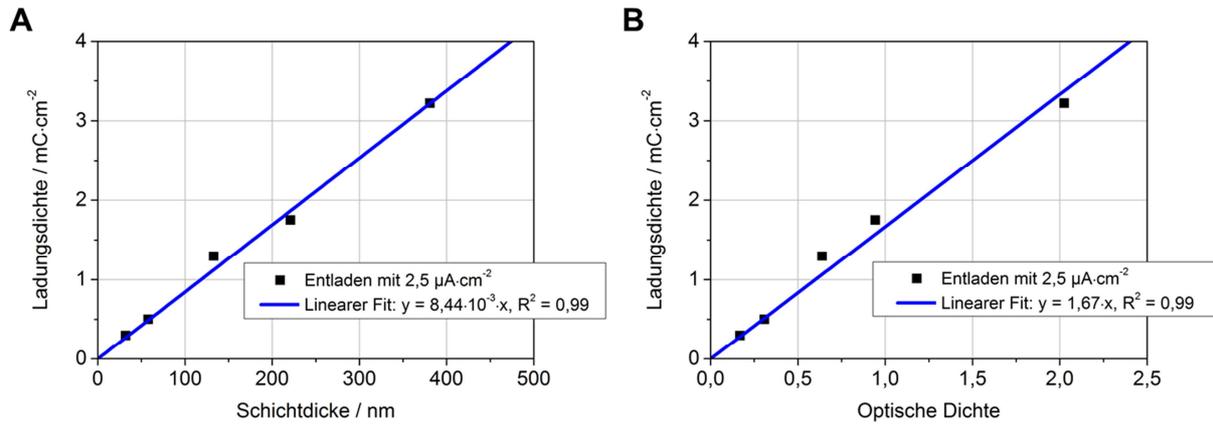


Abb. 5-38. Lineare Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ von der Schichtdicke (A) und der optischen Dichte bei 592 nm (B) bei Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

Die Steigung der Gerade ist abhängig von der angelegten Stromdichte und nimmt bei größeren Stromdichten ab (siehe Anhang Abb. 8-17). Weitere elektrochemische Messungen von Fe-MEPE-Schichten auf PET-ITO-Folie sind in Abb. 8-18 und Abb. 8-19 im Anhang zu finden. Mit Hilfe dieser Geraden ist es möglich, durch Messen der Schichtdicke oder der optischen Dichte die Ladungsdichte einer Fe-MEPE-Schicht zu ermitteln. Die Kenntnis der Ladungsdichte ist wichtig, um die Gegenelektrode in einem elektrochromen Element entsprechend anpassen zu können. Da die Fe-MEPE-Schichten mittels Tauchbeschichtung hergestellt werden, ist neben der Viskosität der Beschichtungslösung die Ziehgeschwindigkeit ein Prozessparameter, der variiert werden kann. Da bei doppellogarithmischer Auftragung eine lineare Abhängigkeit der Ladungsdichte der Schichten von der Ziehgeschwindigkeit besteht, lässt sich über den Beschichtungsprozess die Ladungsdichte der Fe-MEPE-Schichten, die zudem linear mit der optischen Dichte korreliert, entsprechend einstellen.

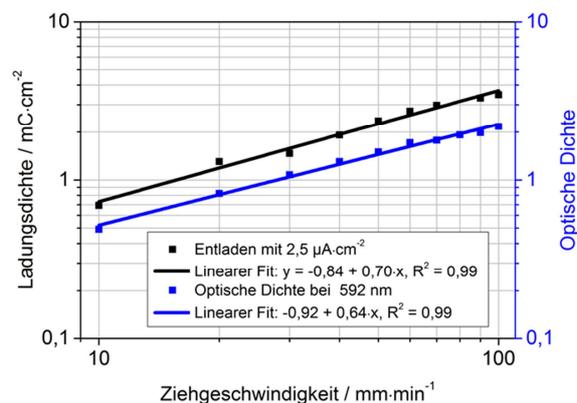


Abb. 5-39. Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ und optischen Dichte bei 592 nm von der Ziehgeschwindigkeit bei Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe von *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen können die optischen Eigenschaften während des Schaltvorgangs von elektrochromen Materialien untersucht werden. Bei der Messung einer Fe-MEPE-Schicht (394 nm) zeigt sich, dass sich Fe-MEPE während der Messung in dem flüssigen Elektrolyten 1 M LiClO₄ in PC teilweise vom Substrat ablöst und den Elektrolyten blau-violett färbt, weshalb die MLCT-Bande bei 592 nm auch bei einer angelegten Spannung von 2,5 V noch sichtbar ist. Die visuelle Transmission τ_v nach DIN EN 410 (vgl. Kap. 2.1.4) liegt im geschalteten, farblosen Zustand bei 65 %. Würde sich die Fe-MEPE-Schicht nicht im Elektrolyten lösen würde auch die Restabsorption der MLCT-Bande verschwinden und der τ_v -Wert wäre wesentlich höher.

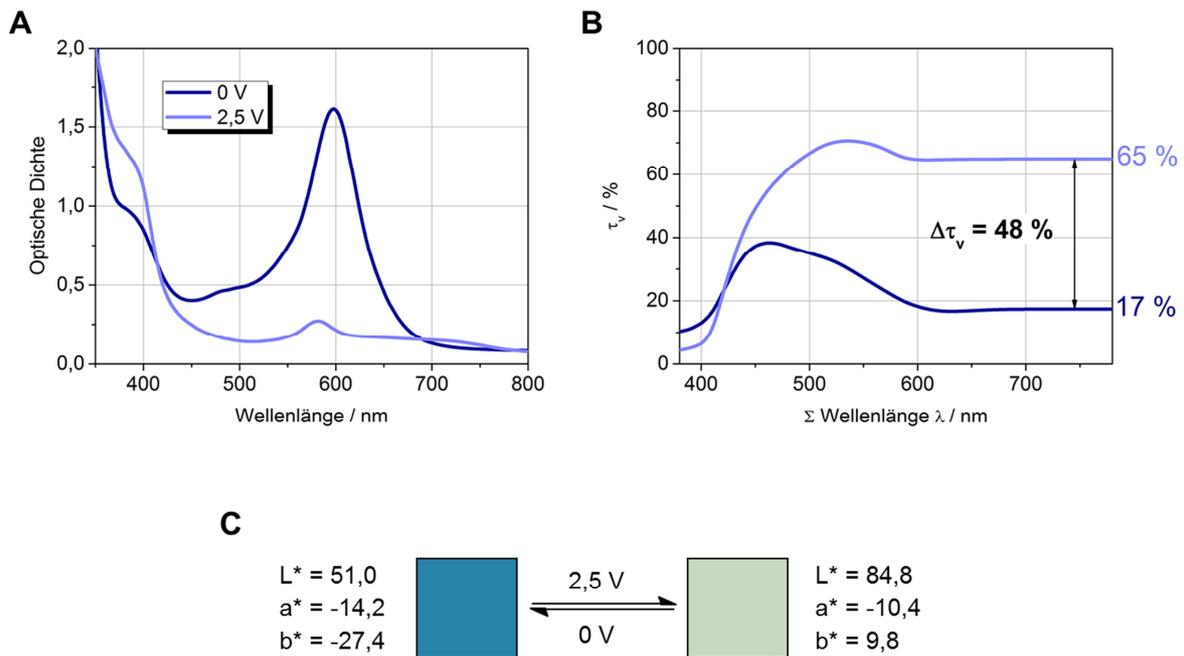


Abb. 5-40. UV/Vis-Spektren (A), visuelle Transmission τ_v in Abhängigkeit der Wellenlänge λ (B) und Colorimetrie-Messungen (C) einer 394 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas im Dunkel- und Hellzustand. Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung aus einer 35 mM ethanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC eingesetzt.

In 3 M KCl in H₂O lösen sich die Fe-MEPE-Schichten während der Messung nicht ab. Dünne Fe-MEPE-Schichten entfärben sich bereits bei niedrigeren Spannungen (etwa 1,5 V). Auch die visuelle Transmission im farblosen Zustand ist mit 88 % sehr hoch, da die MLCT-Bande bei 592 nm vollständig verschwindet. Der visuelle Transmissionshub $\Delta\tau_v$ beträgt 43 %. Bei einer 394 nm dicken Schicht entfärbt sich die Schicht bei einer Spannung von 2,3 V nahezu komplett. Die Transmission im Hellzustand kann folglich auf 76 % gesteigert werden. Insgesamt besitzen diese Fe-MEPE-Schichten einen visuellen Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ zwischen Dunkel- und Hellzustand von 58 %.

Ergebnisse und Diskussion

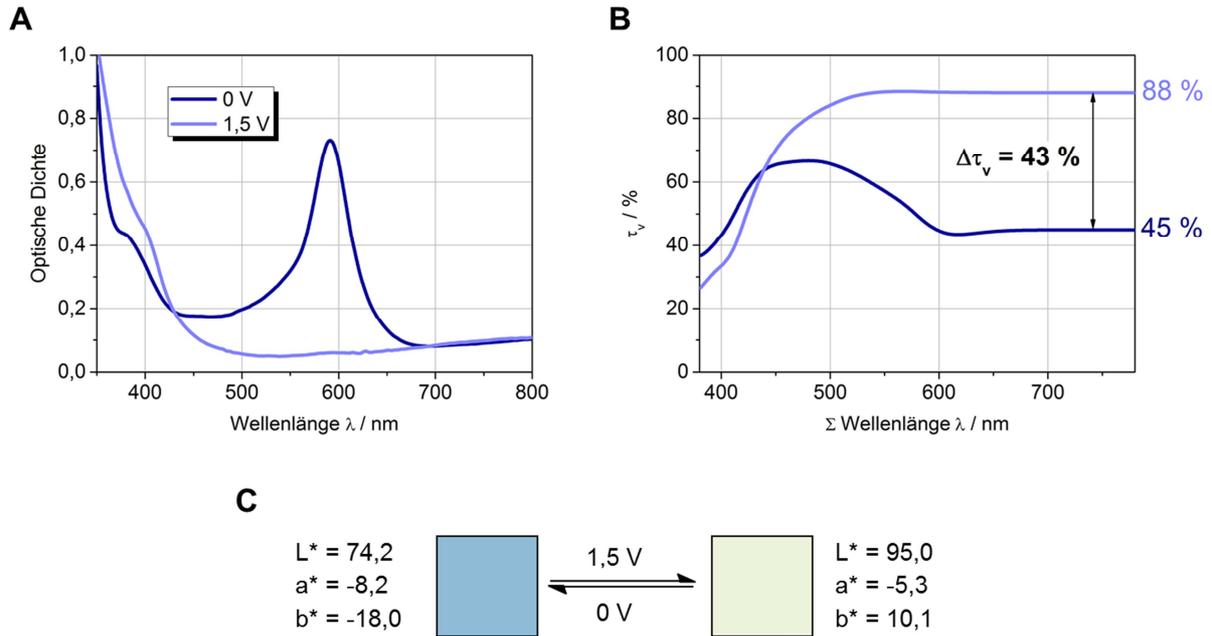


Abb. 5-41. UV/Vis-Spektren (A), visuelle Transmission τ_v in Abhängigkeit der Wellenlänge λ (B) und $L^*a^*b^*$ -Werte (C) einer 146 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas im Dunkel- und Hellzustand. Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung aus einer 15 mM methanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ hergestellt. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

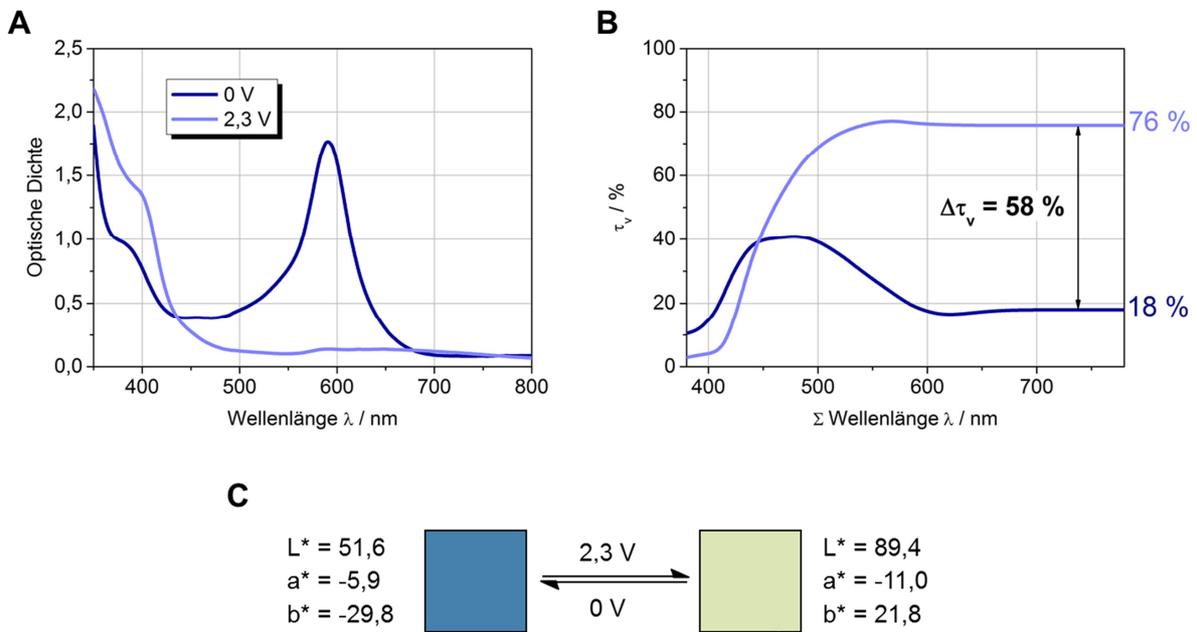


Abb. 5-42. UV/Vis-Spektren (A), visuelle Transmission τ_v in Abhängigkeit der Wellenlänge λ (B) und $L^*a^*b^*$ -Werte (C) einer 394 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas im Dunkel- und Hellzustand. Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung aus einer 35 mM ethanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ hergestellt. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Aus der Ladungsdichte und den spektroelektrochemischen Messungen kann die Färbefizienz η der Fe-MEPE-Schichten berechnet werden. Beispielsweise beträgt η einer 394 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas mit einer Ladungsdichte von $3,22 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ etwa $505 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 592 nm. Dieser Wert übersteigt deutlich die Färbefizienzen von kommerziellen elektrochromen Materialien wie WO_3 ($118 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$), PB ($-150 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$), Viologen ($176 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$) oder PEDOT ($183 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$). Die visuelle Färbefizienz η_v im gesamten sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 780 nm ist ungefähr $194 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ als auch Fe-MEPE elektrochrome Eigenschaften besitzen, aber die Stabilität und Haftung der Schichten noch verbessert werden sollte. Dies ist vor allem für elektrochemische Untersuchungen der Einzelschichten wichtig, die generell in flüssigen Elektrolyten durchgeführt werden (vgl. Kap. 4.8.10).

5.3 Einbettung der elektrochromen Materialien in eine Polymermatrix

Um die Stabilität und Haftung der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - und Fe-MEPE-Schichten zu verbessern, sollen die elektrochromen Materialien in ein anorganisch-organisches Hybridpolymer (ORMOCER[®]) eingebettet werden. Ziel dieser Versuche ist es, die thermische Stabilität und Haftung der elektrochromen Dünnschichten zu erhöhen. Durch eine gute Haftung der Schichten auf dem TCO-Substrat soll die Löslichkeit in flüssigen oder gelförmigen Elektrolyten, wie sie bei den reinen $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE-Schichten beobachtet wird, verringert werden. Das Prinzip der Einbettung in eine ORMOCER[®]-Matrix ist in Abb. 5-43 anschaulich dargestellt.

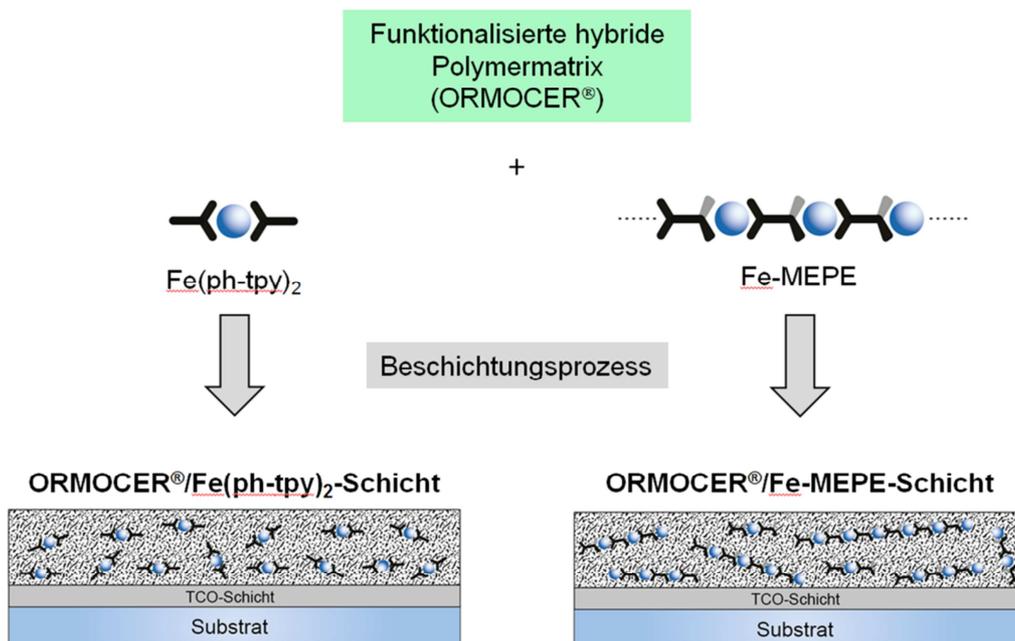


Abb. 5-43. Schematische Darstellung der Einbettung von $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE in eine ORMOCER[®]-Matrix.

ORMOCER[®] e sind im Allgemeinen elektrische Isolatoren. Folglich muss das Verhältnis von ORMOCER[®] zu elektrochromen Material so angepasst werden, dass die elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften von Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE in der elektrochemisch inerten Matrix erhalten bleiben. Die angegebenen Verhältnisse von ORMOCER[®] zu Fe(ph-tpy)₂ oder Fe-MEPE beziehen sich immer auf das Stoffmengenverhältnis. Eine Einbettung in das carboxyfunktionalisierte ORMOCER[®] I war nicht möglich, da bereits bei der Herstellung der Beschichtungslösung ein Niederschlag ausfällt und die Lösung auch nach längerem Rühren nicht homogen ist. Das ORMOCER[®] II ohne OH-Gruppen war nur bedingt für die Einbettung geeignet. Im Vergleich dazu waren die anderen eingesetzten OH-funktionalisierten ORMOCER[®] e III und IV gut für die Einbettung von Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE geeignet. Durch die Polarität der OH-Gruppen lösen sich die ORMOCER[®] e III und IV gut in alkoholischen Lösungsmitteln und lassen sich mit Fe(ph-tpy)₂ und Fe-MEPE mischen. In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften von unterschiedlichen ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂- und ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Mischungen und die Verwendung als Dünnschichtelektrode für elektrochrome Elemente beschrieben.

5.3.1 Einbettung von Fe(ph-tpy)₂ in eine ORMOCER[®]-Matrix

Für den Einbau von Fe(ph-tpy)₂ in eine hybride Matrix wurden das ORMOCER[®] IV-b und IV-c untersucht. Die Mischungsverhältnisse von ORMOCER[®] zu Fe(ph-tpy)₂ in ethanolischer Lösung betragen 1:1 und 5:1. Des Weiteren wurde die Konzentration von Fe(ph-tpy)₂ von 101 auf 151 mM erhöht, um eine intensivere Farbe der Schichten zu erreichen. Die Farbe der Beschichtungslösungen erscheint rosa-violett und die Farbintensität ist abhängig von der Konzentration des mononuklearen Fe-Komplexes.

Tab. 5-9. Verwendete ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Mischungen in EtOH für die Schichtherstellung.

| Konzentration von Fe(ph-tpy) ₂ in EtOH/ mM | ORMOCER [®] | Stoffmengenverhältnis ORMOCER [®] /Fe(ph-tpy) ₂ |
|--|----------------------|--|
| 101 | IV-c | 1:1 |
| 101 | IV-b | 5:1 |
| 151 | IV-c | 5:1 |

Die elektrochromen ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung auf FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie hergestellt. In Abb. 5-44 sind die Fotos und UV/Vis-Spektren der Schichten auf ITO-Glas zu sehen. Entsprechende Daten zu den ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf FTO-Glas und PET-ITO-Folie befinden sich im Anhang (siehe Abb. 8-22 und Abb. 8-23).

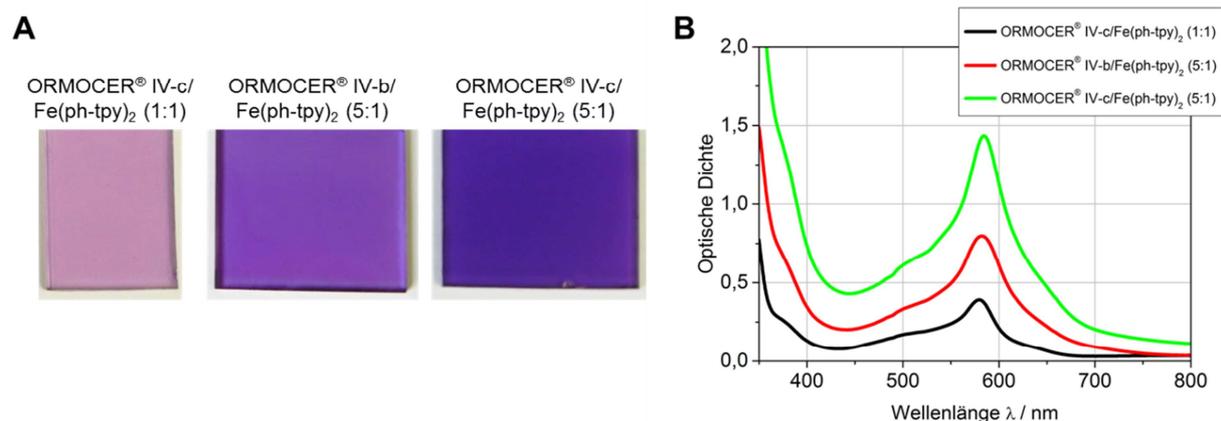


Abb. 5-44. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) der ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-(ph-tpy)₂, hergestellt mittels Tauchbeschichtung auf ITO-Glas bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

Anhand der Fotos und UV/Vis-Spektren in Abb. 5-44 erkennt man, dass die Farbintensität der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten, die alle bei der gleichen Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt wurden, von der Konzentration an Fe(ph-tpy)₂ und dem ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Verhältnis in ethanolischer Lösung abhängt (vgl. Tab. 5-9). Diese beiden Faktoren bestimmen die Viskosität der Beschichtungslösung und folglich die Dicke der Schichten. Die Farbe kann von hellrosa bis zu dunkelvioletts verändert werden (siehe L*a*b*-Werte in Tab. 5-10). Die signifikanten Banden der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten sind im Vergleich zu den Lösungen in EtOH um einige Nanometer zu höheren Wellenlängen verschoben. Der MLCT-Übergang der ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (1:1) auf ITO-Glas liegt bei etwa 577 nm. Bei den beiden ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten (5:1) ist die MLCT-Bande etwas zu höheren Wellenlängen verschoben und befindet sich bei 583 nm. Der d-d Übergang des Fe(ph-tpy)₂ bei 370 nm ist kaum sichtbar. Der π-π* Übergang des Fe-Komplexes bei 330 nm und der π-π*-Übergang des Liganden sind wiederum im Spektrum nicht beobachtbar, da die TCO-Schicht auf dem Glas das Licht mit Wellenlängen unter 340 nm komplett absorbiert.

Tab. 5-10. L*a*b*- und Haze-Werte sowie visuelle Transmission τ_v der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf ITO-Glas.

| | L* | a* | b* | Haze / % | τ _v / % |
|---|------|-----|-------|----------|--------------------|
| ORMOCER [®] IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (1:1) | 82,3 | 8,1 | -15,3 | 1,9 | 60 |
| ORMOCER [®] IV-b/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 65,8 | 5,6 | -26,6 | 3,8 | 33 |
| ORMOCER [®] IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 47,2 | 5,5 | -30,5 | 6,0 | 15 |

Ergebnisse und Diskussion

Der Haze und die visuelle Transmission τ_v steigen mit zunehmendem ORMOCER[®]-Anteil und zunehmender Konzentration an Fe(ph-tpy)₂ in der Schicht an.

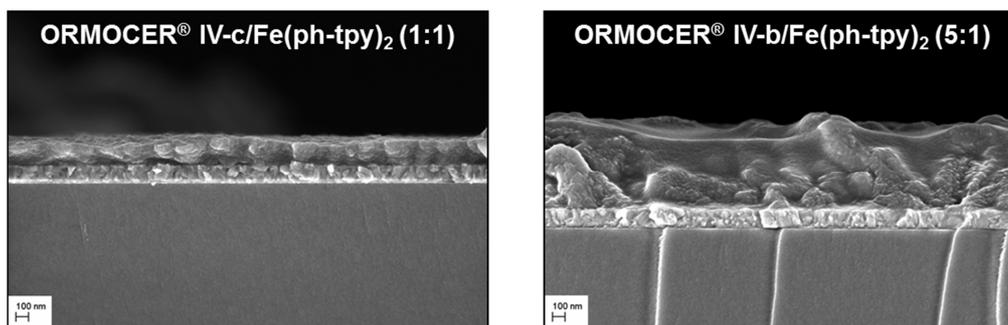


Abb. 5-45. Vergleich der REM-Aufnahmen der ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf ITO-Glas mit einem ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Verhältnis von 1:1 und 5:1.

Anhand der REM-Bilder von der Bruchkante in Abb. 5-45 wird ersichtlich, dass die Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit der Schichten mit zunehmendem ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Verhältnis zunehmen. Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit lässt sich die exakte Schichtdicke in diesen Fällen nur schwer ermitteln. Folglich ist auch eine ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke nicht möglich. Anhand der Bruchkanten-Aufnahme der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (1:1) lässt sich ein Durchschnittswert von etwa 200 nm bestimmen. Wie bereits bei den reinen Fe(ph-tpy)₂-Schichten gezeigt wurde, lässt sich bei den ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten durch Variation der Ziehgeschwindigkeit beim Beschichtungsprozess die Schichtdicke einstellen, wie die Fotos und UV/Vis-Spektren der folgenden ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf PET-ITO-Folie zeigen.

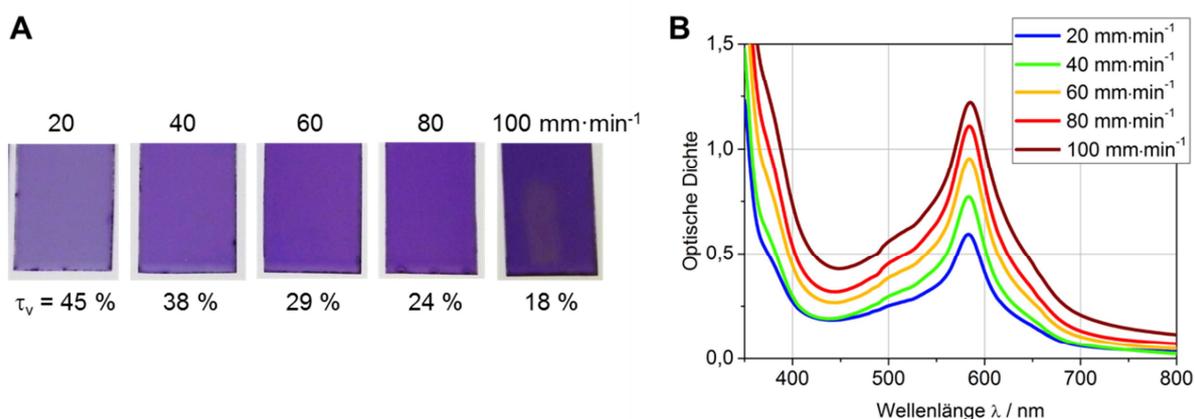


Abb. 5-46. Fotos, visuelle Transmissionswerte τ_v (A) und UV/Vis-Spektren (B) von ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf PET-ITO-Folie mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Ergebnisse und Diskussion

Die optische Dichte der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten nimmt linear mit steigender Ziehgeschwindigkeit zu und im Gegenzug nimmt die visuelle Transmission τ_v ab und beträgt bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ nur noch etwa 18 %. Bei gleicher Ziehgeschwindigkeit ist die optische Dichte der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten höher als die der reinen Fe(ph-tpy)₂-Schichten, obwohl in den Beschichtungslösungen die gleiche Konzentration an Fe(ph-tpy)₂ vorliegt. Der Grund hierfür ist eine höhere Viskosität der Beschichtungslösung, die durch den Zusatz an ORMOCER[®] erreicht wird. Die Anzahl der Fe-Zentren pro Fläche wird in den ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten je nach Verhältnis von ORMOCER[®] zu Fe(ph-tpy)₂ verringert.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden die Schichten jeweils 1 h bei einer bestimmten Temperatur im Umluftofen getempert und die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie gemessen. Beispielhaft für die thermische Stabilität aller ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten ist in folgender Abbildung die Untersuchung einer ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (1:1) zu sehen:

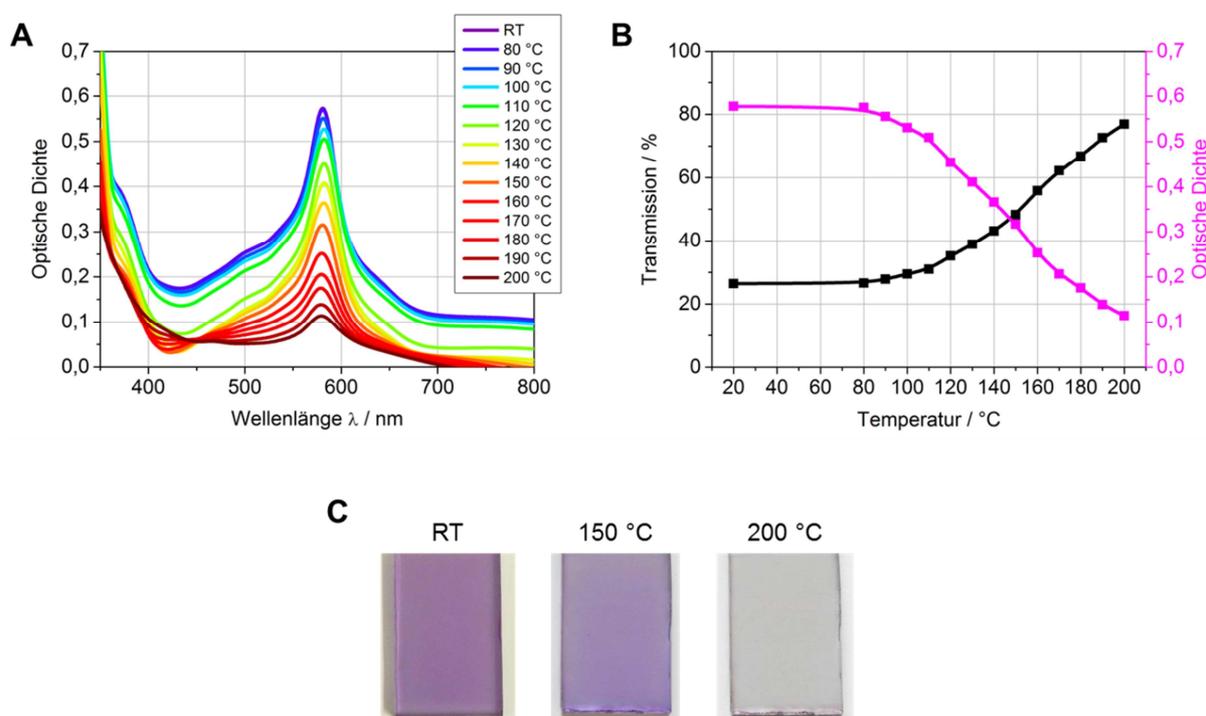


Abb. 5-47. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande in Abhängigkeit der Temperatur (B) und Fotos einer ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (1:1) auf FTO-Glas bei RT und nach den Tempersritten bei 100, 150 und 200 °C (C). Die Schicht wurde mittels Taubeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt.

Die thermische Stabilität wird durch den Einbau des Metall-Komplexes Fe(ph-tpy)₂ in die Polymer-Matrix verbessert. Dies zeigt der Vergleich einer getemperten Fe(ph-tpy)₂- und einer ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schicht auf FTO-Glas in Abb. 5-48. Die optische Dichte der ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) beträgt nach dem Tempersschritt bei 100 °C nahezu 100 % des Ausgangswertes bei RT. Im Gegensatz dazu ist die optische Dichte der reinen Fe(ph-tpy)₂-Schicht bereits um 30 % geringer als bei RT. Nach dem Tempersschritt bei

Ergebnisse und Diskussion

200 °C ist die rosa-violette Färbung der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht komplett verschwunden, wohingegen die ORMOCER[®] IV-c/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht (5:1) noch eine Restfärbung von etwa 36 % besitzt.

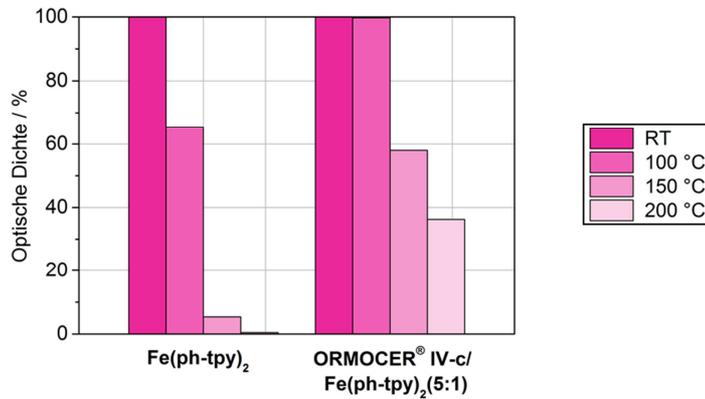


Abb. 5-48. Vergleich der Abnahme der optischen Dichte einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ - und ORMOCER[®]/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf FTO-Glas nach den Tempersritten bei 100, 150 und 200 °C.

Ein Methode zur Untersuchung der Strukturveränderungen in den $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten während der Temperaturerhöhung bieten Röntgenabsorptionsmessungen im Nahkantenbereich (XANES). Abb. 5-49 zeigt das typische Verhalten der XANES-Spektren beim Übergang von der Niedertemperaturphase (LT) zur Hochtemperaturphase (HT).

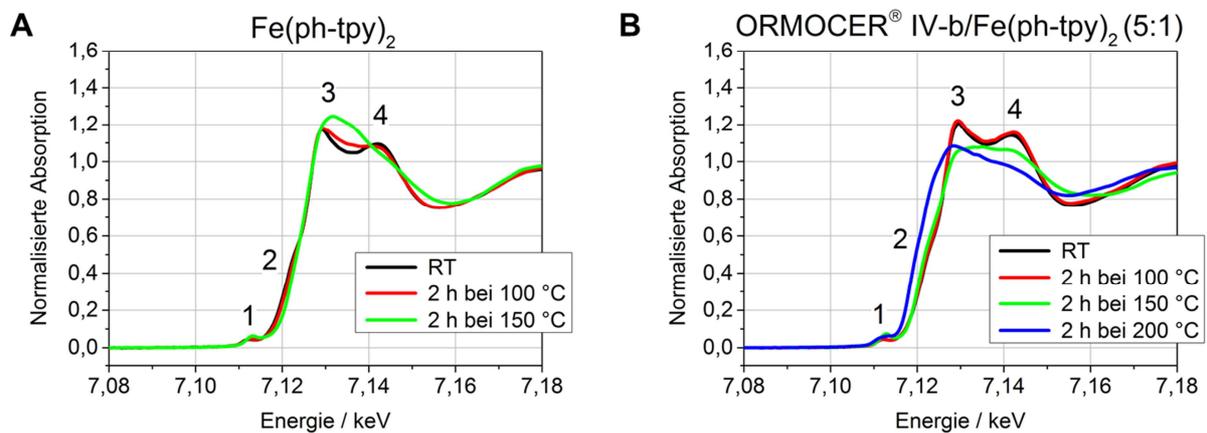


Abb. 5-49. XANES-Spektren einer $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf PET-ITO-Folie (A) und einer ORMOCER[®] IV-b/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ (5:1) auf Quarzglas (B) hergestellt mittels Tauchbeschichtung. 1 = Pre-Peak, 2 = Absorptionskante von Eisen, 3 und 4 = Doppelpeak.

Bei der $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schicht auf PET-ITO-Folie ist der Pre-Peak (1), der auf Abweichungen von der Inversionssymmetrie (kein idealer FeN_6 -Oktaeder) hinweist, in der HT-Phase größer als in der LT-Phase. Zudem ist die Schulter (2) an der Absorptionskante von Eisen deutlich weniger ausgeprägt, was wiederum auf Veränderungen in der lokalen Symmetrie zurückzuführen ist. Die Doppelpeakstruktur (3 und 4) verschwindet in der HT-Phase. Bei den

Ergebnisse und Diskussion

ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf Quarzglas treten die Farbveränderungen bei etwas höheren Temperaturen auf. Die beiden Spektren bei RT und 100 °C sind typische XANES-Spektren in der LT-Phase. Die Spektren der bei 150 °C getemperten Schichten zeigen ein auffällig abgestumpftes Hauptmaximum sowie einen stärkeren Pre-Peak, der auf eine stärkere Deformierung der FeN₆-Oktaeder hindeutet. Die Struktur des Hauptmaximums kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass nur ein Teil der Fe-Zentren durch das ORMOCER[®] vor dem Hochtemperaturübergang geschützt wird. Das Spektrum der bei 200 °C getemperten Probe zeigt die typische Ein-Peak-Struktur des Hauptmaximums in der HT-Phase, die aber um etwa 2,7 eV zu höheren Energien verschoben ist. Dies ist ein Anzeichen für eine teilweise Reduktion der Fe(II)-Ionen.

Die ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten besitzen elektrochrome Eigenschaften, die an folgendem Beispiel gezeigt werden. Anhand der CV-Messungen in Abb. 5-50 A ist das Schaltverhalten einer ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas bei unterschiedlichen Scanraten zu sehen. Die Oxidation von Fe(II) nach Fe(III) beginnt bei etwa 0,9 V vs. Ag/Ag⁺. Dadurch ändert sich die Farbe von rosa-violett nach farblos bis leicht gelblich. Auch bei höheren Spannungen geht der Stromfluss nicht auf Null zurück, da ab etwa 1,3 V vs. Ag/Ag⁺ die Zersetzung von Wasser im Elektrolyten beginnt und somit mit dem Oxidationspeak überlappt. Durch die Reduktion von Fe(III) nach Fe(II), die je nach Scanrate zwischen 1,00 V und 0,45 V vs. Ag/Ag⁺ liegt, färbt sich die ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schicht wieder rosa-violett. Die Lage der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale hängen von der Scanrate ab. Wie bereits in Fe-MEPE-Schichten gezeigt wurde (vgl. Kap. 5.2.2), nimmt bei den ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten die Stromstärke in Abhängigkeit von der Wurzel der Scanrate v exponentiell zu (Abb. 5-50 B). Bei niedrigen Scanraten bis 100 mV·s⁻¹ ist der Verlauf annähernd linear, was auf einen reversiblen Verlauf der Redoxreaktion hinweist.

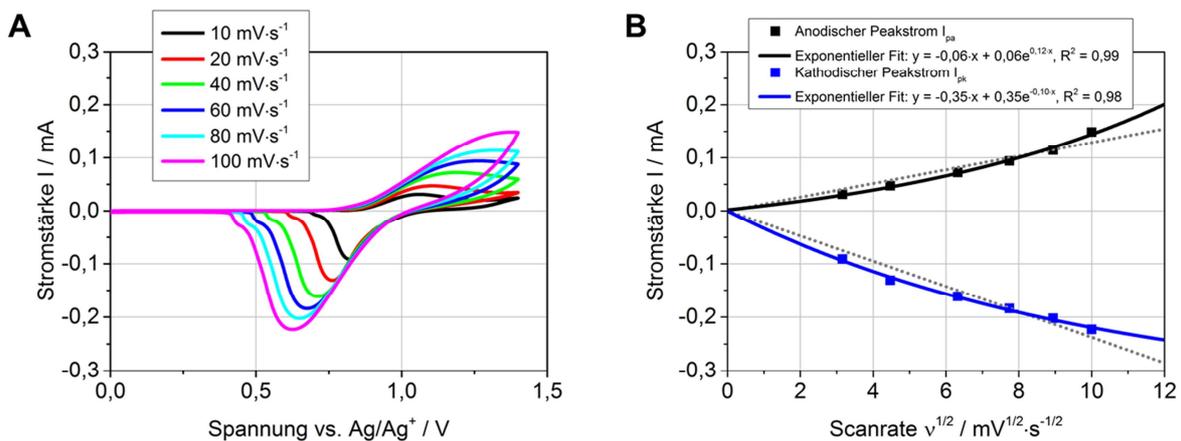


Abb. 5-50. Cyclovoltammogramme einer ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas bei unterschiedlichen Scanraten v (A) und Abhängigkeit der Stromstärke I von der Wurzel der Scanrate v (B). Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹ hergestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den linearen Verlauf des anodischen und kathodischen Peakstroms von der Wurzel der Scanrate. Der Fehler liegt bei etwa $\pm 5\%$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H₂O verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Da eine Integration der Oxidationspeaks aufgrund der vorhandenen Restströme bei Spannungen über 1,3 V vs. Ag/Ag^+ nicht sinnvoll ist, kann die Ladungsdichte der Schichten anhand der Lade- und Entladekurven ermittelt werden. Abb. 5-51 A zeigt das Lade- und Entladeverhalten der ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schicht zwischen 0,0 V und 1,4 V vs. Ag/Ag^+ . Die Coulomb-Effizienz nimmt mit steigender Stromdichte stetig zu.

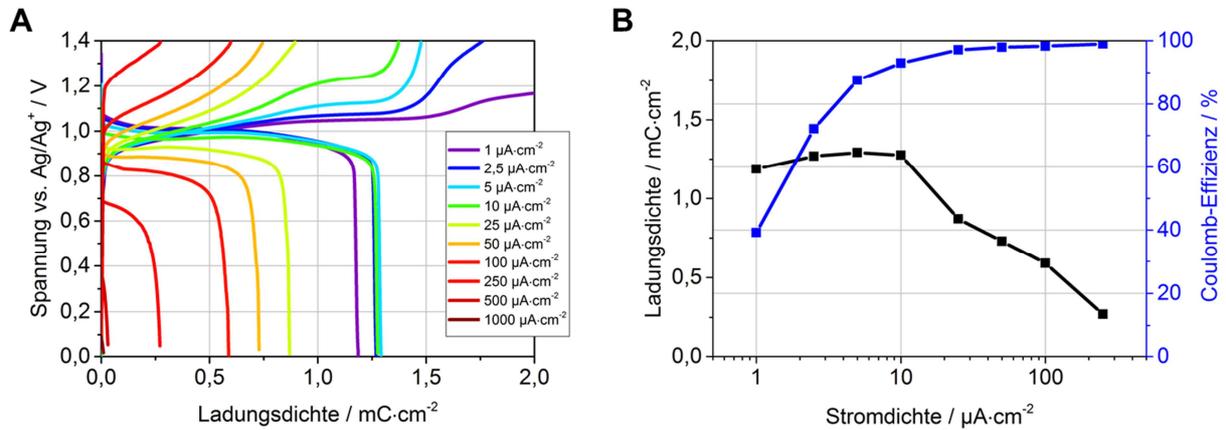


Abb. 5-51. Lade-/Entladekurven (A) sowie die Abhängigkeit der Ladungsdichte bei 0,0 V vs. Ag/Ag^+ und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (B) einer ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹ (Elektrolyt: 3 M KCl in H₂O).

Die maximale Ladungsdichte der Schicht, die nach dem Entladevorgang bei 0,0 V vs. Ag/Ag^+ und einer Stromdichte von 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestimmt werden kann, beträgt etwa 1,29 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurden die Schichten zyklisiert und ein Cyclovoltammogramm während des 1. und 1000. Schaltzyklus aufgenommen. Dies ist in Abb. 5-52 anschaulich dargestellt.

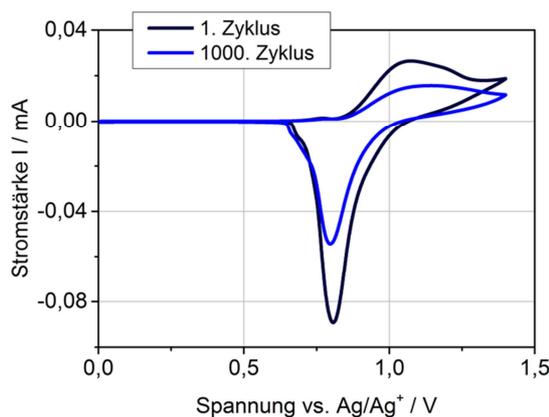


Abb. 5-52. Cyclovoltammogramme während des 1. und 1000. Schaltzyklus einer ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹ (Elektrolyt: 3 M KCl in H₂O).

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5-52 erkennt man, dass die Oxidations- und Reduktionspeaks der ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schichten nach 1000 Zyklen kleiner werden, was auf eine abnehmende Ladungsdichte schließen lässt. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen zeigen, dass sich die rosa-violetten ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Schichten beim Anlegen einer Spannung von etwa 1,6 V entfärben. In den UV/Vis-Spektren erkennt man, dass die MLCT-Bande bei 580 nm komplett verschwindet und die Schichten erscheinen farblos. Der visuelle Transmissionshub $\Delta\tau_v$ beträgt 46 % (Abb. 5-53). Bei einer angelegten Spannung < 1,6 V entfärben sich die Schichten nicht vollständig, die MLCT-Bande ist noch leicht sichtbar (siehe Abb. 8-24 im Anhang). Folglich ist auch der visuelle Transmissionshub $\Delta\tau_v$ mit 24 % geringer.

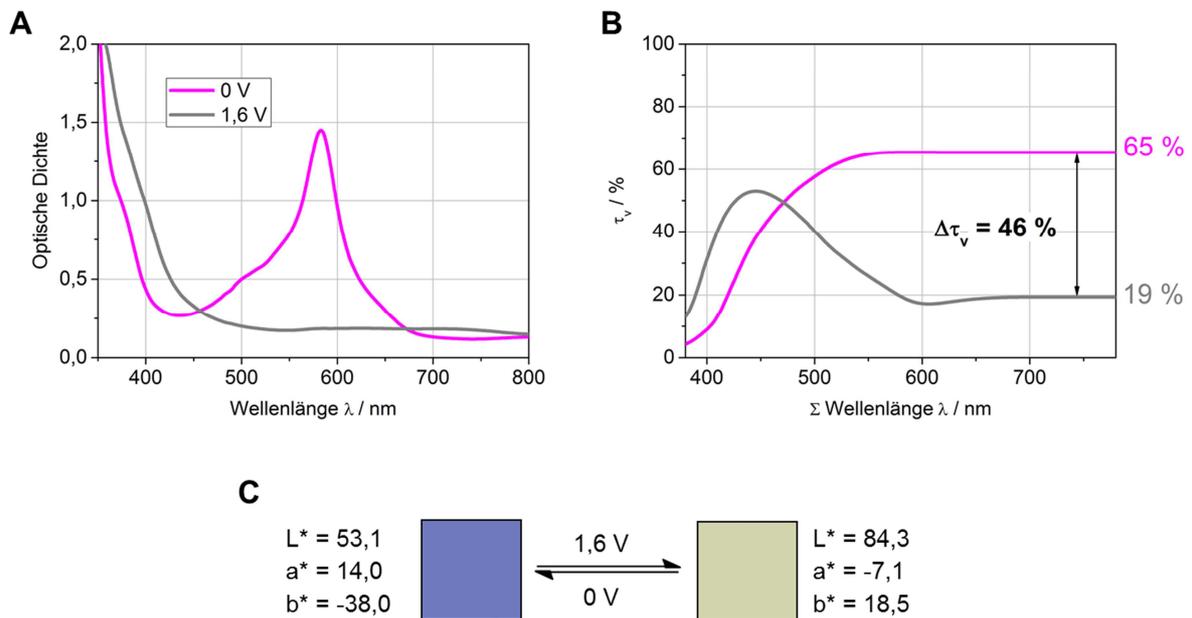


Abb. 5-53. UV/Vis-Spektren (A), visuelle Transmission τ_v in Abhängigkeit der Wellenlänge λ (B) und $L^*a^*b^*$ -Werte (C) einer ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1 in EtOH) im Dunkel- und Hellzustand. Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H₂O verwendet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Einbettung von Fe(ph-tpy)₂ zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität und Haftung der Schichten führt. Die elektrochromen Eigenschaften der in einer ORMOCER[®]-Matrix eingebetteten Fe(ph-tpy)₂-Komplexe bleiben bis zu einem ORMOCER[®]/Fe(ph-tpy)₂-Verhältnis von 5:1 erhalten. Wie sich die optischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften von ORMOCER[®]-Schichten mit einem Metallo-Polyelektrolyten (Fe-MEPE), der eine polymere Struktur besitzt, im Vergleich zu den Metall-Komplexen als Referenzsystem unterscheiden, wird im nachfolgendem Abschnitt untersucht.

5.3.2 Einbettung von Fe-MEPE in eine ORMOCER[®]-Matrix

Für die Einbettung von Fe-MEPE in eine Hybridpolymer-Matrix werden unterschiedliche ORMOCER[®]e verwendet. Das carboxyfunctionalisierte ORMOCER[®] I ist für eine Einbettung von Fe-MEPE nicht geeignet. Das ORMOCER[®] ist zwar gut löslich in EtOH, aber bei Zugabe von Fe-MEPE zu der Lösung fällt sofort ein blauer Niederschlag aus. Die Agglomerate lösen sich auch nicht nach längerer Rührzeit. Mit dem ORMOCER[®] II, in dem keine OH-Gruppen vorliegen und die Flexibilität der Struktur sehr gering ist, kann zwar eine homogene Beschichtungslösung mit Fe-MEPE hergestellt werden, aber die Schichten sind ungleichmäßig und auf ITO-Glas treten sogar deutlich sichtbare Risse in der Schicht beim Verdampfen des Lösungsmittels auf. Die Benetzung der TCO-Schicht ist hierbei sehr schlecht. Mit hydroxyfunktionalisierten ORMOCER[®]en (ORMOCER[®]e III und IV) ist eine Einbettung von Fe-MEPE generell möglich. Die Ergebnisse der optischen und elektrochemischen Charakterisierung der verschiedenen ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten ist in den folgenden Kapiteln beschrieben. Dabei werden ausschließlich die mittels Tauchbeschichtung hergestellten Schichten auf Substraten mit einer transparenten, leitfähigen Schicht untersucht. Die Ergebnisse der ORMOCER[®]-II/Fe-MEPE-Schichten befinden sich im Anhang in Abb. 8-29 und Abb. 8-30.

5.3.2.1 ORMOCER[®] III/Fe-MEPE

Das hydroxyfunktionalisierte ORMOCER[®] III mit einem Verhältnis der OH-Gruppen und C=C-Doppelbindungen zu Si von 1:1 löst sich gut in alkoholischen Lösungsmitteln und bildet nach der Zugabe von Fe-MEPE eine homogene blau-violette Beschichtungslösung. Durch Tauchbeschichtung wurden elektrochrome Schichten auf verschiedenen transparenten, leitfähigen Substraten hergestellt. Wenn man die UV/Vis-Spektren der ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten mit Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] auf FTO-Glas vergleicht, sind die charakteristischen Banden von Fe-MEPE bei den zu erwartenden Wellenlängen.^[164] Der MLCT-Übergang ist bei 593 nm und der d-d-Übergang bei 380 nm zu erkennen. Die π - π^* -Übergänge bei 323 und 288 nm sind aufgrund der TCO-Schichten, die die UV-Strahlung unter 340 nm größtenteils absorbieren (vgl. Abb. 5-2), in den UV/Vis-Spektren nicht sichtbar. Die Intensität der MLCT-Bande nimmt im Vergleich zu Fe-MEPE-Schichten mit gleicher Konzentration (35 mM) an Fe-MEPE in der Beschichtungslösung und Ziehgeschwindigkeit ab, da in den ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten pro Volumeneinheit weniger Fe-Zentren vorliegen (siehe Abb. 5-96).

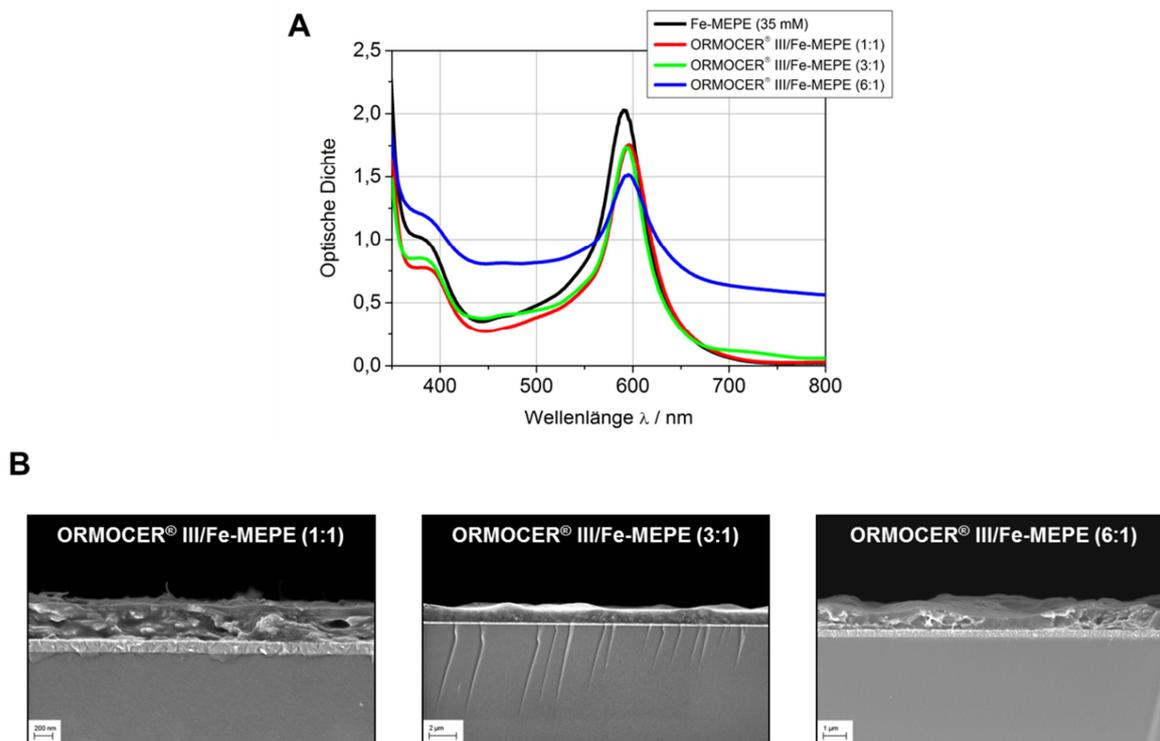


Abb. 5-54. UV/Vis-Spektren (A) und REM-Aufnahmen (B) der ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis (1:1, 3:1 und 6:1) auf FTO-Glas. Die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichtungsprozess betrug jeweils 100 mm·min⁻¹.

Die Oberflächenrauigkeit der Schichten nimmt mit zunehmendem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE zu, was zur Folge hat, dass die Schichten trüb werden, da sie das auftreffende Licht streuen. Die Transparenz wird demnach mit steigendem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis geringer. Zur Verbesserung der Benetzung werden die Substrate vor der Tauchbeschichtung einer Corona-Behandlung bei 0,15 kW unterzogen. Dadurch wird die Hydrophilie der Oberfläche erhöht, was durch Randwinkelmessungen von Wassertropfen auf der TCO-Schicht bestimmt werden kann.

Tab. 5-11. Randwinkelmessungen eines Wassertropfens (5 μL) auf FTO-Glas.

| | Kontaktwinkel (links) | Kontaktwinkel (Mitte) | Kontaktwinkel (rechts) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Ohne Corona | 53 ° | 51 ° | 50 ° |
| Mit Corona | 20 ° | 20 ° | 20 ° |
| 3 Tage nach Corona-Behandlung | 38 ° | 37 ° | 36 ° |

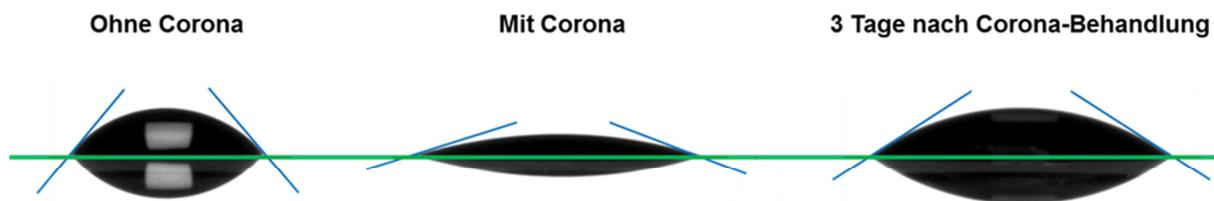


Abb. 5-55. Einfluss einer Corona-Behandlung (0,15 kW) auf die Hydrophilie der TCO-Oberfläche (Fotos eines Wassertropfens auf der FTO-Schicht mit 5 μL Volumen).

Im Idealfall ist der Kontaktwinkel 0° und die Benetzung des Substrates vollständig. Sowohl ohne als auch mit Corona-Behandlung liegen die Werte zwischen 20° und 53° . Direkt nach der Corona-Behandlung ist der Kontaktwinkel mit 20° am geringsten und folglich die Benetzung am besten.

Die ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten auf Substraten mit TCO-Schicht, die vor dem Beschichtungsprozess mit Corona behandelt wurde, zeigen eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit und folglich eine höhere Transparenz, wie man an den REM-Aufnahmen an der Bruchkante erkennen kann.

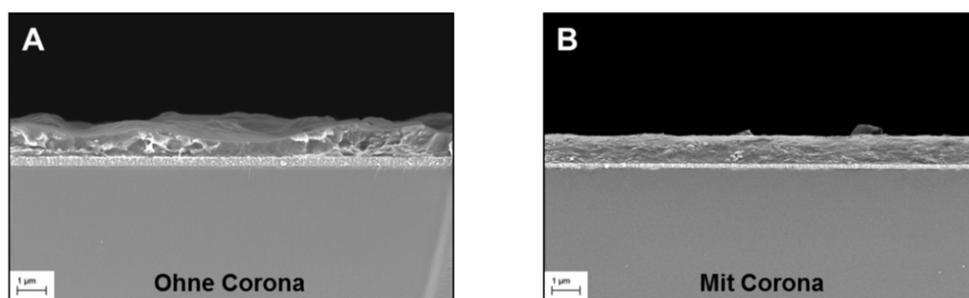


Abb. 5-56. REM-Aufnahmen der Bruchkante von ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten (6:1) ohne (A) und mit Corona-Behandlung (B).

Die Schichtdicke einer ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (6:1) auf FTO-Glas, dessen Oberfläche mit Corona vorbehandelt wurde, beträgt etwa 1000 nm. Die TEM-Aufnahmen einer ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (3:1) zeigen zudem, dass die Schicht ohne Corona-Behandlung nicht homogen ist. Die hellen Bereiche werden durch die leichteren Si-Atome und die dunklen Bereiche durch die schwereren Fe-Atome erzeugt. Bei gleichmäßiger Verteilung der Atome sollten keine Kontraste zu erkennen sein. Mittels EDX-Mapping konnte die ungleichmäßige Verteilung der Elemente Fe und Si anschaulich dargestellt werden. Wie man in Abb. 5-57 erkennen kann, weist die ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (3:1) ohne Corona-Behandlung deutliche Inhomogenitäten in der Schicht auf.

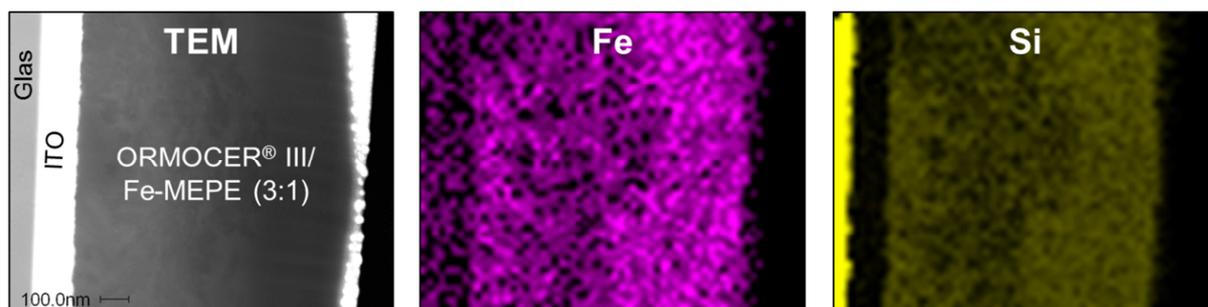


Abb. 5-57. TEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Fe und Si einer ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf ITO-Glas ohne Corona-Behandlung hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Im Gegensatz dazu ist eine ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schicht (6:1), bei der vor der Beschichtung die Oberfläche des Substrats mit Corona behandelt wurde, homogen und die Verteilung der Si- und Fe-Atome gleichmäßig. In der TEM-Aufnahme in Abb. 5-58 sind kaum Farbunterschiede in der Schicht zu erkennen und auch in den EDX-Abbildungen sind alle Atome in der Schicht gleichmäßig verteilt.

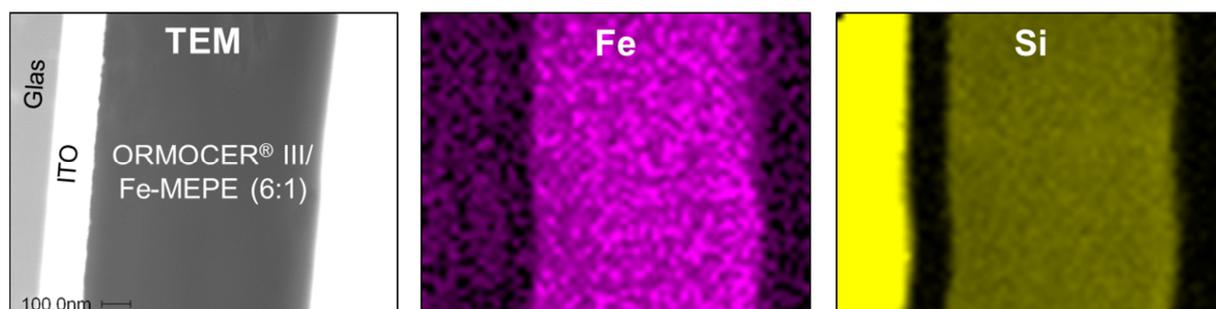


Abb. 5-58. TEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Fe und Si einer ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schicht (6:1) auf ITO-Glas mit Corona-Behandlung hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Folglich kann mit Hilfe der Corona-Behandlung die Benetzbarkeit der TCO-Schicht verbessert werden, was zur Bildung einer homogenen ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schicht mit hoher Transparenz führt. Analog zu den Messungen der reinen Fe-MEPE-Schichten (vgl. Abb. 5-25) wurden die Untersuchungen zur thermischen Stabilität an den ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas durchgeführt. Die Proben wurden je 1 h bei Temperaturen von 80 bis 200 °C getempert und die optischen Veränderungen nach jedem Tempersschritt mittels UV/Vis-Spektroskopie und Bestimmung der $L^*a^*b^*$ -Werte untersucht (Abb. 5-59). Die MLCT-Bande nimmt im Vergleich zu den reinen Fe-MEPE-Schichten weniger stark ab und verschiebt sich um etwa 8 nm in den langwelligen Bereich. Die Grünfärbung der Schichten ist weniger stark ausgeprägt, da der b^* -Wert mit 0,2 deutlich geringer ist als bei den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER® ($b^* = 13,8$).

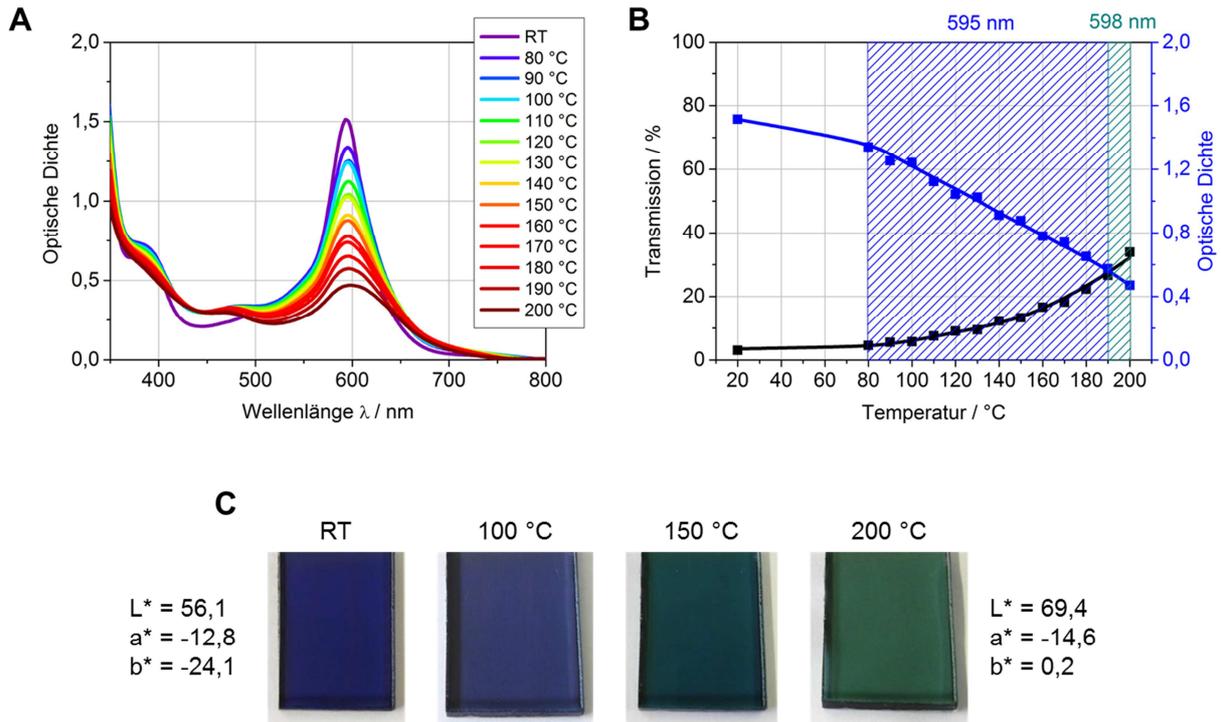


Abb. 5-59. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte des Maximums der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) und Fotos sowie $L^*a^*b^*$ -Werte einer ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (1:1) auf FTO-Glas bei RT und nach den Tempersritten bei 100, 150 und 200 °C (C).

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die elektrochemischen Charakterisierungen ebenfalls analog zu den Fe-MEPE-Schichten durchgeführt. Die Auswertungen der elektrochemischen Messungen der ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (1:1) auf PET-ITO-Folie ohne Corona-Behandlung ist in Abb. 5-60 dargestellt. Die UV/Vis-Spektren der ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichen ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnissen auf FTO-, ITO-Glas und PET-ITO-Folie sowie die elektrochemischen Messungen (CV, Lade- und Entladeverhalten sowie Coulomb-Effizienz) befinden sich im Anhang in Abb. 8-31 bis Abb. 8-34.

Ergebnisse und Diskussion

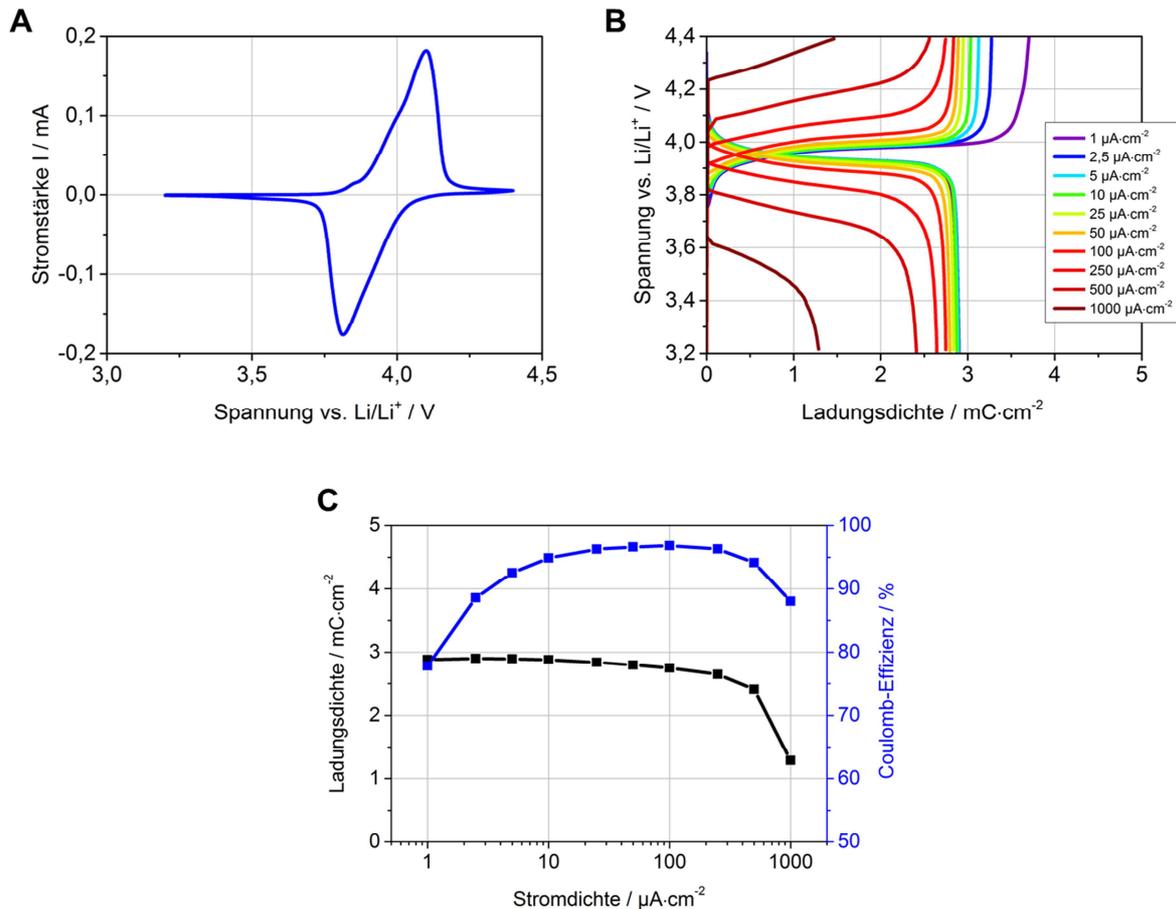


Abb. 5-60. Elektrochemische Charakterisierung einer tauchbeschichteten ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (1:1) auf PET-ITO-Folie, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt wurde. (A) Cyclovoltammogramm mit einer Scanrate von 10 mV·s⁻¹, (B) Lade- und Entladekurven im Spannungsbereich von 3,2 bis 4,4 V vs. Li/Li⁺, (C) Abhängigkeit der Ladungsdichte bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte.

Das Cyclovoltammogramm in Abb. 5-60 A zeigt die Oxidations- und Reduktionsprozesse von Fe-MEPE, das in eine ORMOCER[®]-Matrix eingebettet ist. Das anodische Spitzenpotential E_{pa} liegt bei 4,10 V vs. Li/Li⁺ und das kathodische Spitzenpotential E_{pk} bei 3,81 V vs. Li/Li⁺. Die Differenz ΔE_p beträgt 290 mV und ist um 254 mV größer als bei einer 100 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas (vgl. Abb. 5-34). Zur Bestimmung der Ladungsdichte der Schicht kann man die Fläche unter den Oxidations- und Reduktionspeaks integrieren. Die Integration des Oxidationspeaks ergibt eine Ladungsdichte von 3,17 mC·cm⁻² und des Reduktionspeaks von 3,09 mC·cm⁻². Das Verhältnis von 0,97 bestätigt die Reversibilität der Redoxreaktion. Die Lade- und Entladekurven verlaufen im mittleren Stromdichtebereich von 10 bis 250 μA·cm⁻² annähernd symmetrisch und die Coulomb-Effizienz liegt folglich über 95 %. Die maximale Ladungsdichte der Schicht, die bei 3,2 V während des Entladevorgangs mit einer Stromdichte von 2,5 μA·cm⁻² bestimmt wird, beträgt 2,90 mC·cm⁻². Die entsprechende Ladungsdichte liegt bei 3,27 mC·cm⁻² und die Coulomb-Effizienz ist 89 %. Die höchste Coulomb-Effizienz mit annähernd 97 % wird bei einer Stromdicht von 100 μA·cm⁻² erreicht. Die Werte weichen nur leicht von den Werten, die durch Integration

Ergebnisse und Diskussion

bestimmt wurden, ab. Im Cyclovoltammogramm sind die Oxidations- und Reduktionspeaks größer und in den Lade- und Entladekurven bei $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ nimmt die Ladungsdichte der Corona-behandelten Schicht im Vergleich zur unbehandelten Schicht um 19 % von 2,41 auf $2,98 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu (Abb. 5-61 A). Obwohl die Corona-behandelte ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht mit 1000 nm deutlich dicker als eine reine Fe-MEPE-Schicht mit 381 nm ist, hat sie dennoch eine geringere Ladungsdichte. Folglich werden die elektrochromen Eigenschaften von Fe-MEPE zwar durch die Einbettung erhalten, aber die Anzahl der Fe-Zentren pro Volumeneinheit verringert, was zu einer Verringerung der Einfärbefeffizienz führt.

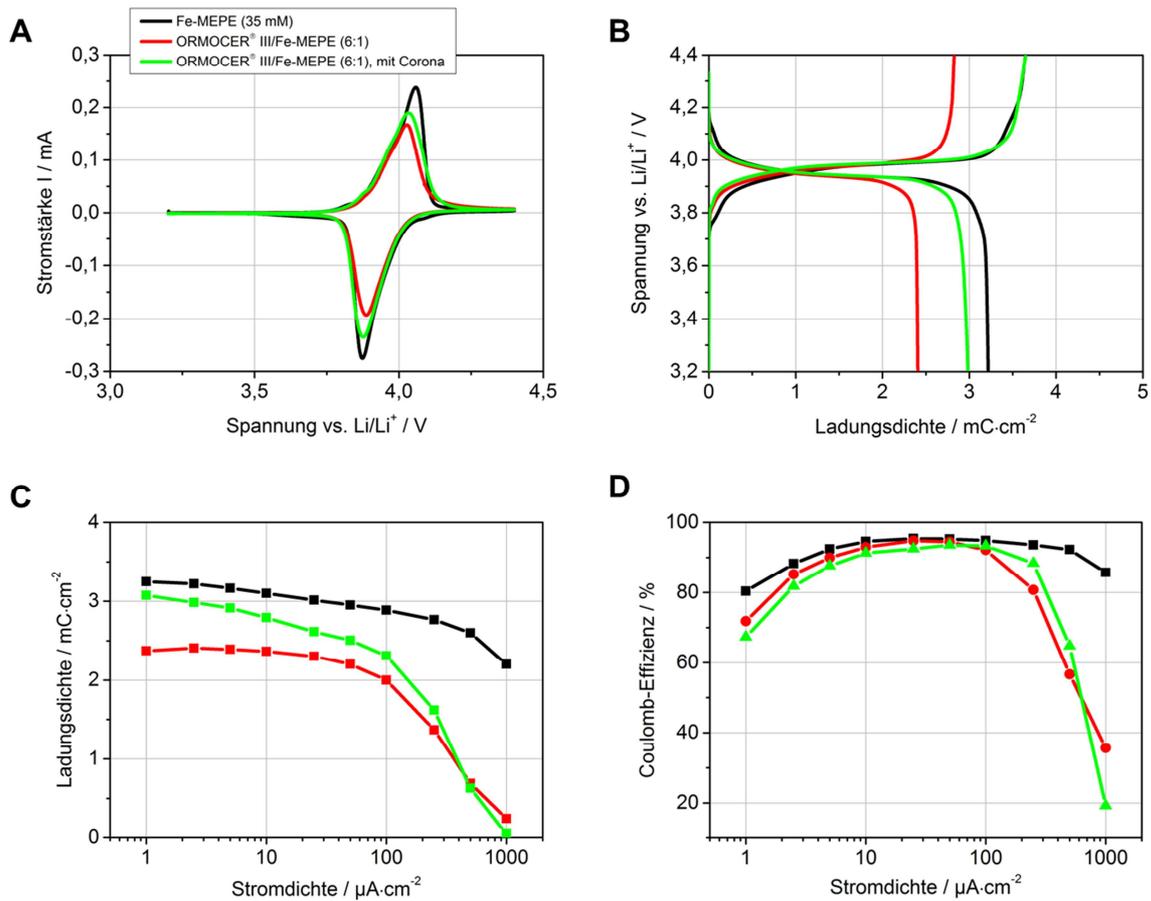


Abb. 5-61. Vergleich der elektrochemischen Messungen von Fe-MEPE zu ORMOCER[®] III/Fe-MEPE (6:1) mit und ohne Corona-Behandlung auf FTO-Glas. Die Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ hergestellt. (A) Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (B) Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, (C) Abhängigkeit der Ladungsdichte bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ von der Stromdichte, (D) Abhängigkeit der Coulomb-Effizienz von der Stromdichte.

Ergebnisse und Diskussion

Die Langzeitmessungen zur Schaltstabilität in Abb. 5-62 zeigen, dass die ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten über 5000 Zyklen reversibel zwischen blau und farblos schalten.

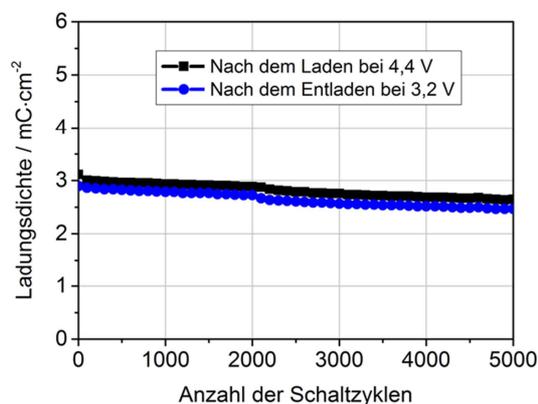


Abb. 5-62. Zyklenstabilität einer ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (6:1) auf FTO-Glas mit Corona-Behandlung. Die Ladungsdichte der Schicht wurde jeweils nach dem Laden bei 4,4 V und dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ bei einer Stromdichte von 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt.

Die Ladungsdichte der Schicht beträgt nach dem ersten Zyklus 2,89 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ und nach 5000 Zyklen 2,51 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Ladungsdichte nimmt während der Langzeitmessungen nur geringfügig um etwa 13 % ab. Die Fe-MEPE-Schicht ohne ORMOCER[®] hat nach 5000 Zyklen 22 % ihrer Ausgangsladung verloren (vgl. Abb. 5-36), da sich vermutlich mit der Zeit ein Teil des Fe-MEPE aus der Schicht herauslöst.

5.3.2.2 ORMOCER[®] IV/Fe-MEPE

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass möglicherweise das OH/Si-Verhältnis in den verwendeten ORMOCER[®]e einen Einfluss auf die Benetzbarkeit der TCO-Schicht mit der Beschichtungslösung aus ORMOCER[®] und Fe-MEPE und somit auch auf die optischen Eigenschaften der mittels Tauchbeschichtung hergestellten Schichten hat. Um dies zu verifizieren, wird an dem ORMOCER[®] IV untersucht, indem das OH/Si-Verhältnis variiert wird (1:1, 1,5:1 und 1,75:1). Die Löslichkeit in EtOH ist bei allen ORMOCER[®]en sehr gut und die Beschichtungslösungen homogen. Wie man anhand der UV/Vis-Spektren und der REM-Aufnahmen an der Bruchkante der ORMOCER[®] IV-b/Fe-MEPE- und ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten erkennen kann, wird durch ein hohes OH/Si-Verhältnis die Oberflächenrauigkeit der Schichten verringert und ist bei den ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten vergleichbar zu Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®]. An dem grau markierten Bereich in Abb. 5-63 A sieht man, dass die rote und grüne Kurve der Fe-MEPE-Schichten mit ORMOCER IV-a und b etwas nach oben verschoben sind und die optische Dichte bei 800 nm nicht auf 0 zurückgeht. Dies weist auf eine Streuung des Lichts und eine dadurch entstehende Eintrübung der Schichten (Haze > 1 %) hin.

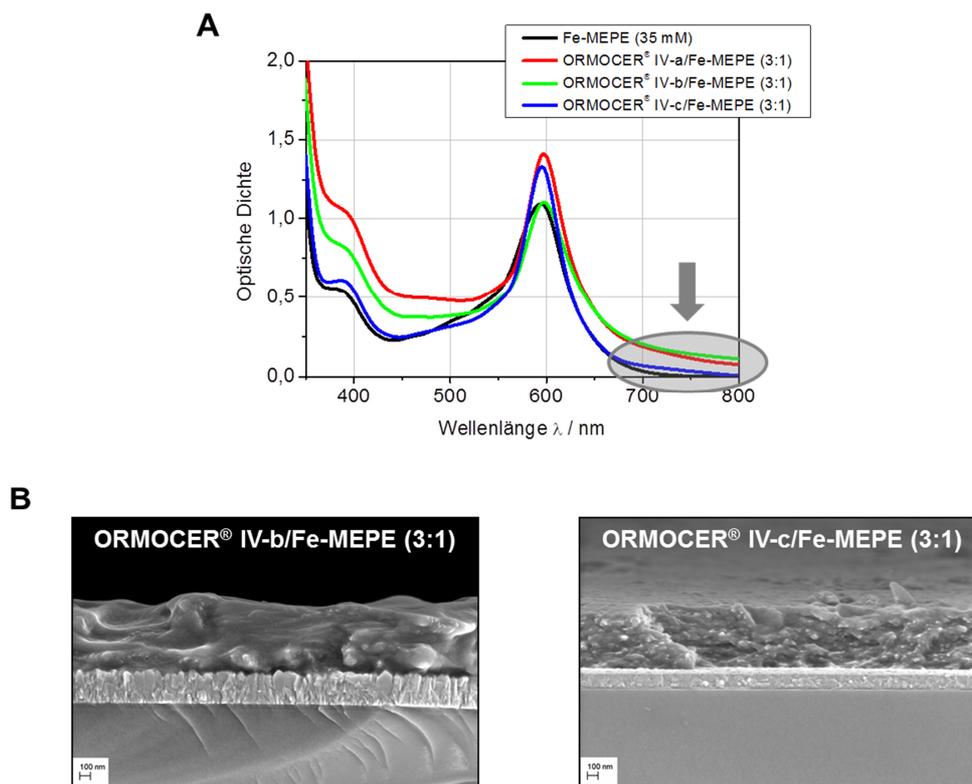


Abb. 5-63: Vergleich der UV/Vis-Spektren (A) und REM-Aufnahmen (B) der unterschiedlichen ORMOCER[®] IV/Fe-MEPE-Schichten. Der grau markierte Bereich weist auf die Eintrübung (Haze) der Schichten hin.

Von allen getesteten ORMOCER[®]en zeigen die Schichten mit ORMOCER[®] IV-c und Fe-MEPE die besten optischen Eigenschaften. Die weiteren Untersuchungen zur Einbindung von Fe-MEPE werden demnach nur noch mit diesem ORMOCER[®] durchgeführt. Die optische und elektrochemische Charakterisierung der ORMOCER[®] IV-a/Fe-MEPE- und ORMOCER[®] IV-b/Fe-MEPE-Schichten befinden sich im Anhang. Da die eingesetzten ORMOCER[®]e im Allgemeinen elektrische Isolatoren darstellen, ist es wichtig zu wissen, ab welchem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE- die Schichten nicht mehr elektrochemisch schaltbar sind. Hierfür wurde das Verhältnis von 1:1 bis 40:1 variiert und die optischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der Schichten untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

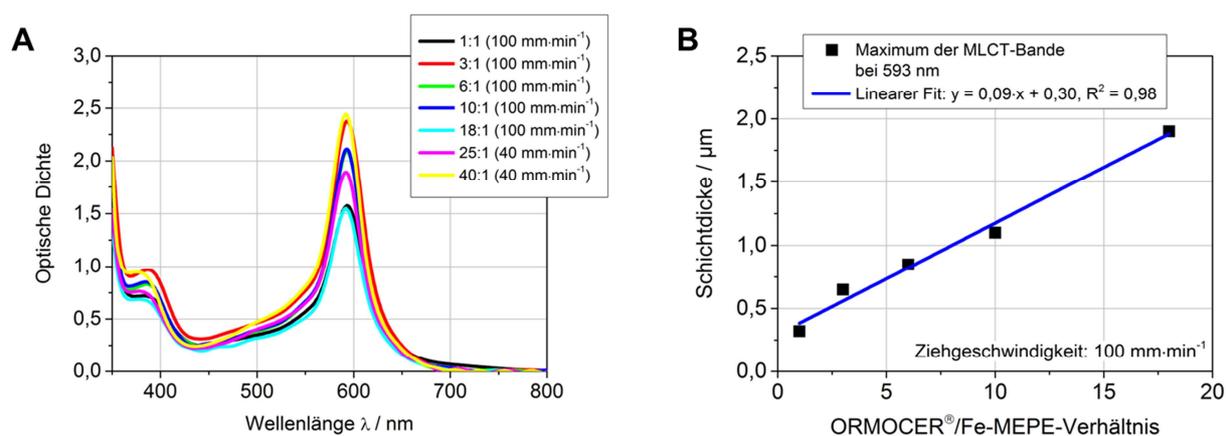


Abb. 5-64. UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der Schichtdicke der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas von dem ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Verhältnis bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ (B). Der Fehler der Schichtdicke beträgt etwa ± 3 %.

Tab. 5-12. L*a*b*-Werte und Schichtdicken der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis auf FTO-Glas.

| Stoffmengenverhältnis ORMOCER [®] / Fe-MEPE | Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | L* | a* | b* | Schichtdicke / μm |
|--|---|------|------|-------|---------------------------------|
| 1:1 | 100 | 54,9 | -7,2 | -26,7 | 0,32 |
| 3:1 | 100 | 47,7 | -2,2 | -34,1 | 0,65 |
| 6:1 | 100 | 53,7 | -5,1 | -30,0 | 0,85 |
| 10:1 | 100 | 50,3 | -2,3 | -30,9 | 1,1 |
| 18:1 | 100 | 56,4 | -4,9 | -27,4 | 1,9 |
| 25:1 | 40 | 55,5 | 1,9 | -38,5 | 4,4 |
| 25:1 | 100 | 39,2 | 14,9 | -42,7 | 7,0 |
| 40:1 | 40 | 51,4 | 8,0 | -41,6 | / |
| 40:1 | 100 | 35,4 | 23,2 | -43,9 | 11,9 |

Anhand der Intensität der MLCT-Bande bei 593 nm, die nur von der Menge an Fe-MEPE in der Schicht abhängt, gibt es bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ keine Abhängigkeit der optischen Dichte von dem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis (siehe Abb. 5-64 A). Dagegen nimmt die Schichtdicke der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ tauchbeschichtet wurden, bis zu einem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis von 18:1 linear zu (vgl. Abb. 5-64 B). Die Schichten mit einem Verhältnis von 25:1 und 40:1 ließen sich zwar mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ herstellen, aber die UV/Vis-Messung war nicht aussagekräftig, da die Schichten zu dunkel gefärbt waren und das UV/Vis-Spektrometer nur

Ergebnisse und Diskussion

bis zu einer maximalen optischen Dichte von 2,5 messen konnte. Eine ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht (40:1), die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ tauchbeschichtet wurde, hat eine Schichtdicke von etwa 11,9 µm. Bei diesen Schichten lässt sich die Farbintensität nur durch Colorimetrie-Messungen anhand der L*a*b*-Werte bestimmen. Den höchsten noch messbaren Wert für die optische Dichte mit etwa 2,4 zeigt eine ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht mit einem Verhältnis von 40:1, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm·min⁻¹ tauchbeschichtet wurde. Die dazugehörige Beschichtungslösung hat folglich die höchste Viskosität. Wie man den REM-Aufnahmen an der Bruchkante entnehmen kann, zeigen alle Schichten mit ORMOCER[®] IV-c und Fe-MEPE eine glatte Oberfläche, an der kaum Licht gestreut wird und die Schichten folglich vollkommen transparent sind und keine sichtbare Trübung aufweisen.

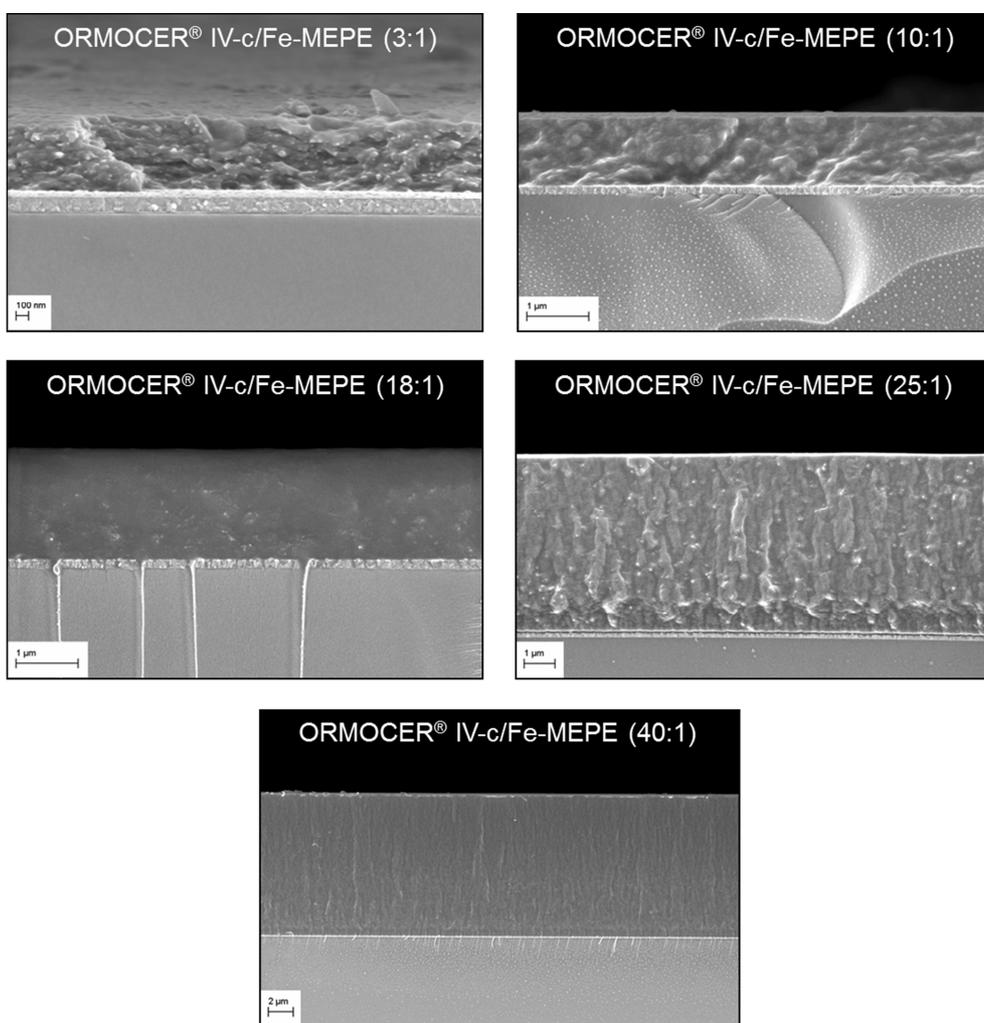


Abb. 5-65: REM-Aufnahmen der Bruchkante von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE.

Ergebnisse und Diskussion

Beispielhaft für alle ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten zeigt die TEM-Aufnahme einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (25:1) auf ITO-Glas, dass die ORMOCER[®] IV-c/ Fe-MEPE-Schichten homogen sind. Durch das EDX-Mapping der Elemente Fe und Si wird die gleichmäßige Verteilung von Fe-MEPE in der ORMOCER[®]-Matrix sichtbar.

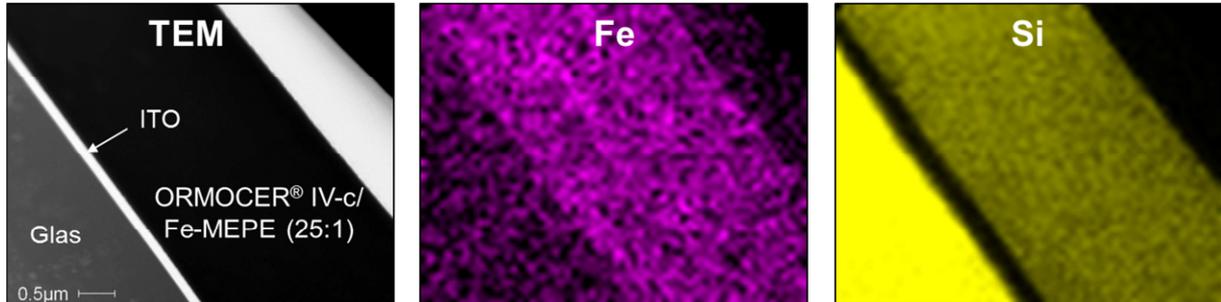


Abb. 5-66. TEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Fe und Si einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (25:1) auf ITO-Glas mit Corona-Behandlung hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm·min⁻¹.

Mit Hilfe eines zweidimensionalen Linien-Scans an der Bruchkante der Probe kann die Struktur der Schichten aufgelöst werden. Dabei werden 50 Punkte gemessen und der Anteil der Elemente Fe, Si, C, N und O in wt% an der jeweiligen Stelle mittels EDX bestimmt. Wie man der Abb. 5-67 entnehmen kann, ist der Anteil an Fe im Vergleich zu Si in der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht erwartungsgemäß gering und die Werte bleiben über die gesamte Schicht hinweg relativ konstant, was die gleichmäßige Verteilung von Fe-MEPE in der ORMOCER[®]-Matrix bestätigt.

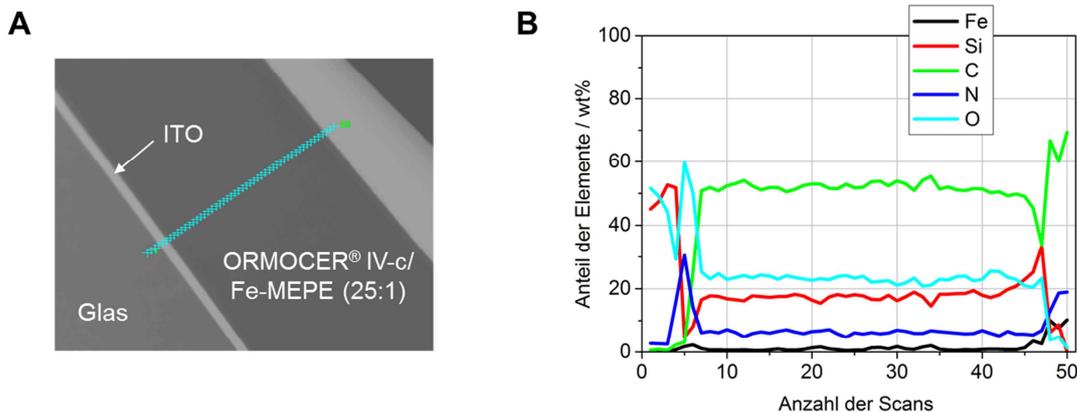


Abb. 5-67. Linien-Scan (A) und Anteile der Elemente Fe, Si, C, N und O in wt% (B) einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (25:1) auf ITO-Glas mit Corona-Behandlung hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm·min⁻¹.

Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann man sagen, dass die ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten eine homogene Schicht mit geringer Oberflächenrauigkeit auf den TCO beschichteten Glassubstraten bilden und die Schichten folglich eine hohe Transparenz und keinerlei Schichttrübung aufweisen.

Mit Hilfe von CV-Messungen konnte gezeigt werden, dass ein Schaltvorgang bei Fe-MEPE von blau nach farblos bis zu einem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE von 40:1 bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm·min⁻¹ zu beobachten ist (Abb. 5-68). Lediglich die Schichten mit einem Verhältnis von 40:1, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt wurden, lassen sich nicht mehr elektrochemisch schalten, da die Schichten mit über 11 µm zu dick sind (siehe Tab. 5-12). Zudem lösen sich diese Schichten aufgrund der schlechten Haftung mit der Zeit im flüssigen Elektrolyten von der TCO-Schicht ab.

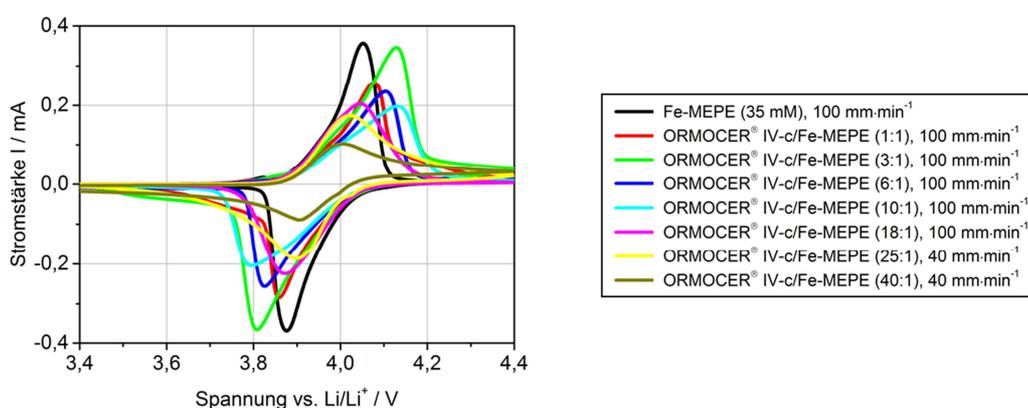


Abb. 5-68. Vergleich der CV-Messungen einer reinen Fe-MEPE-Schicht (381 nm) und von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis auf FTO-Glas. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC eingesetzt und die Scanrate betrug 10 mV·s⁻¹.

Am Verlauf der CV-Kurven lassen sich Aussagen über die Geschwindigkeit der Redoxprozesse machen. Mit zunehmendem Verhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE flacht der Abfall der Oxidationspeaks ab, d. h. die Geschwindigkeit des Ioneneinbaus in die Schicht wird gehemmt und die Entfärbung ist langsamer. Ebenso wird auch der Austritt der Ionen aus der Schicht langsamer, da der Anstieg der Reduktionspeaks bei einer Spannung unter 3,9 V vs. Li/Li⁺ abflacht. Die Schaltgeschwindigkeit wird durch die nichtleitende, Hybridpolymer-Matrix zwar leicht verringert, aber dennoch schalten alle Schichten innerhalb weniger Sekunden. Der Unterschied in der Schaltgeschwindigkeit ist bei den untersuchten Proben mit einer Größe von 1 x 1 cm² kaum sichtbar. Erst bei größeren Flächen würde dies einen stärkeren Effekt auf die Schaltgeschwindigkeit haben.

Wie bereits bei dem ORMOCER[®] III erkennbar (vgl. Abb. 5-59), wird die thermische Stabilität durch den Einbau von Fe-MEPE in die ORMOCER[®] IV-Matrix deutlich verbessert, wie man anhand der folgenden Abbildungen erkennen kann.

Ergebnisse und Diskussion

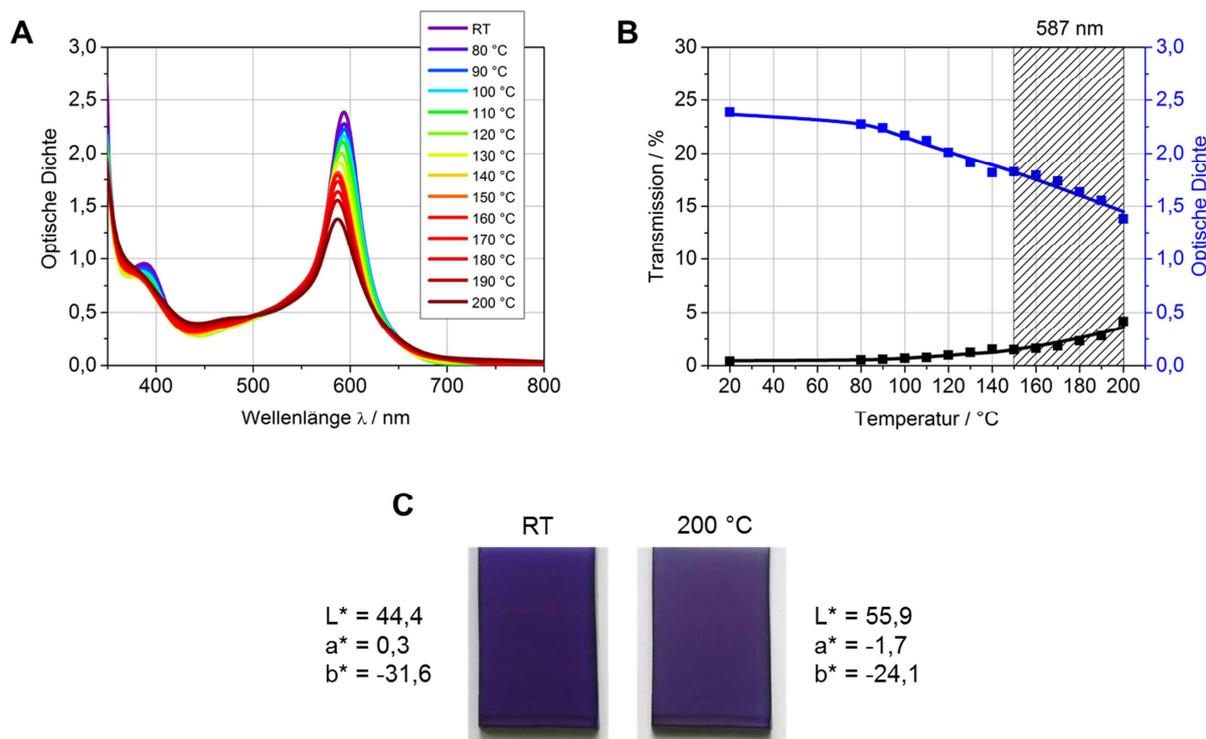


Abb. 5-69. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) sowie Fotos und $L^*a^*b^*$ -Werte einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas bei RT und nach dem Temperschritt bei 200 °C (C).

Die Intensität der MLCT-Bande bei 593 nm nimmt mit zunehmender Temperatur nur langsam ab und sogar nach dem Tempern bei 200 °C bleibt die blaue Farbe der Schicht erhalten. Die optische Dichte nimmt um 42 % von 2,39 auf 1,38 ab, was einer Zunahme der Transmission von 0,41 auf 4,16 % entspricht. Ab einer Temperatur von 150 °C verschiebt sich die MLCT-Bande zu 587 nm, wodurch sich die Farbe der Schichten zu blau-violett ändert. Im Vergleich zu den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] sind alle ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten temperaturstabiler. Mit zunehmendem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis nimmt die thermische Stabilität bis zu einem Verhältnis von 3:1 zu. Durch weitere Erhöhung des ORMOCER[®]-Anteils ist keine signifikante Verbesserung mehr zu erkennen (Abb. 5-70). Die prozentuale Abnahme der Intensität der MLCT-Bande nach den Temperschritten bei 100, 150 und 200 °C schwankt bei den Schichten mit einem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis von 3:1, 6:1, 10:1 und 18:1 nur geringfügig (vgl. Tab. 5-13).

Ergebnisse und Diskussion

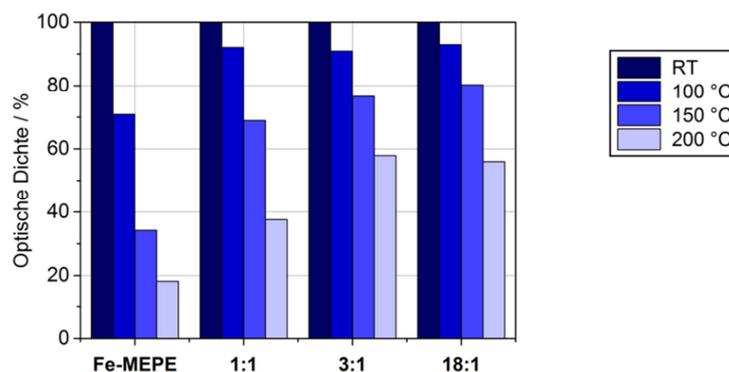


Abb. 5-70. Vergleich der Abnahme der optischen Dichte am Maximum der MLCT-Bande von ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas nach den Temperschritten bei 100, 150 und 200 °C.

Tab. 5-13. Prozentuale Anteile der optischen Dichte vom Ausgangszustand (bei RT) der ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas nach den Temperschritten bei 100, 150 und 200 °C.

| Stoffmengenverhältnis ORMOCER®/Fe-MEPE | Nach Tempern bei 100 °C / % | Nach Tempern bei 150 °C / % | Nach Tempern bei 200 °C / % |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0:1 | 71 | 34 | 18 |
| 1:1 | 92 | 69 | 38 |
| 3:1 | 91 | 77 | 58 |
| 6:1 | 89 | 81 | 59 |
| 10:1 | 92 | 81 | 59 |
| 18:1 | 93 | 80 | 56 |

Durch Röntgenabsorptionsmessungen kann gezeigt werden, dass die thermische Stabilität der ORMOCER®/Fe-MEPE-Schichten durch die Einbettung von Fe-MEPE in die Hybridpolymer-Matrix erhöht wird. Wenn man die XANES-Spektren der Fe-MEPE und ORMOCER® IV-b/Fe-MEPE-Schichten in Abb. 5-71 vergleicht, geht bei Fe-MEPE die Doppelpeakstruktur (3 und 4) nach der Temperaturbehandlung für 2 h bei 200 °C in einen Einzelpeak über und die leichte Welle bei der Absorptionskante (2) zwischen 7,12 und 7,13 keV verschwindet. Dies entspricht einem Übergang von der LT-Phase zur HT-Phase. Infolge der Strukturveränderungen färben sich die Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER® irreversibel grün (vgl. Kap. 5.2.2). Dagegen sind bei den ORMOCER®/Fe-MEPE-Schichten die vier XANES-Spektren in Abb. 5-71 B nahezu identisch. Auch nach dem Tempern für 2 h bei 200 °C bleibt der Pre-Peak (1), die Welle beim Anstieg der Absorptionskante (2) und die Doppelpeakstruktur (3 und 4) erhalten. Es findet kein Übergang von der LT- zur HT-Phase statt und an der Struktur von Fe-MEPE sind keine Veränderungen zu beobachten. Fe-MEPE wird durch die ORMOCER®-Matrix teilweise vor Temperatureinflüssen geschützt. Jedoch werden auch nach längerer Exposition bei Temperaturen > 150 °C Strukturveränderungen des in der ORMOCER®-Matrix eingebetteten Fe-MEPE sichtbar.

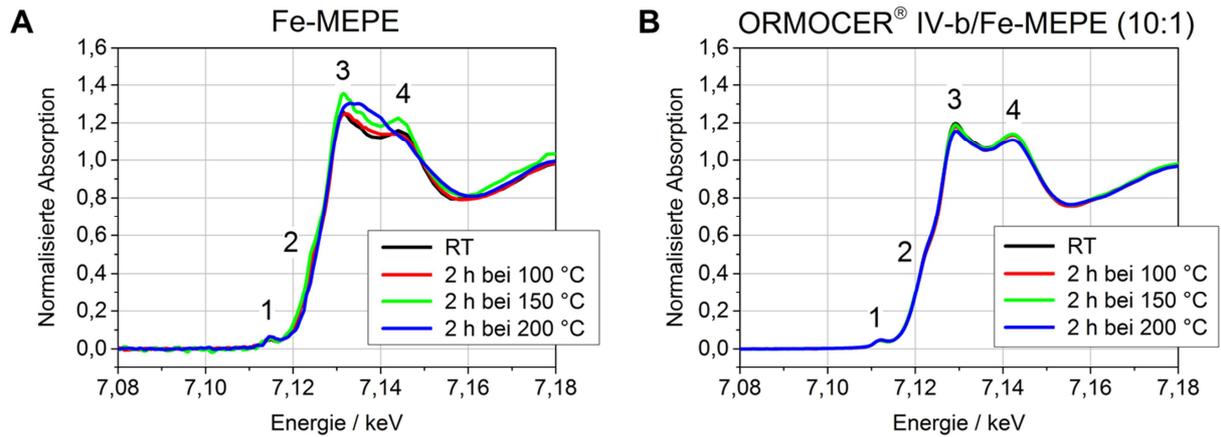


Abb. 5-71. XANES-Spektren einer reinen Fe-MEPE- (A) sowie einer ORMOCER® IV-b/Fe-MEPE-Schicht (10:1) (B) auf Quarzglas bei RT und nach 2 h bei 100, 150 und 200 °C. 1 = Pre-Peak, 2 = Absorptionskante von Eisen, 3 und 4 = Doppelpeak.

Um zu untersuchen, ob die getemperte ORMOCER®/Fe-MEPE-Schicht noch elektrochrome Eigenschaften besitzt, wurden elektrochemische Messungen einer ungetemperten und einer getemperten Probe, die vor der Messung für 2 h auf 200 °C erhitzt wurde, durchgeführt und analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

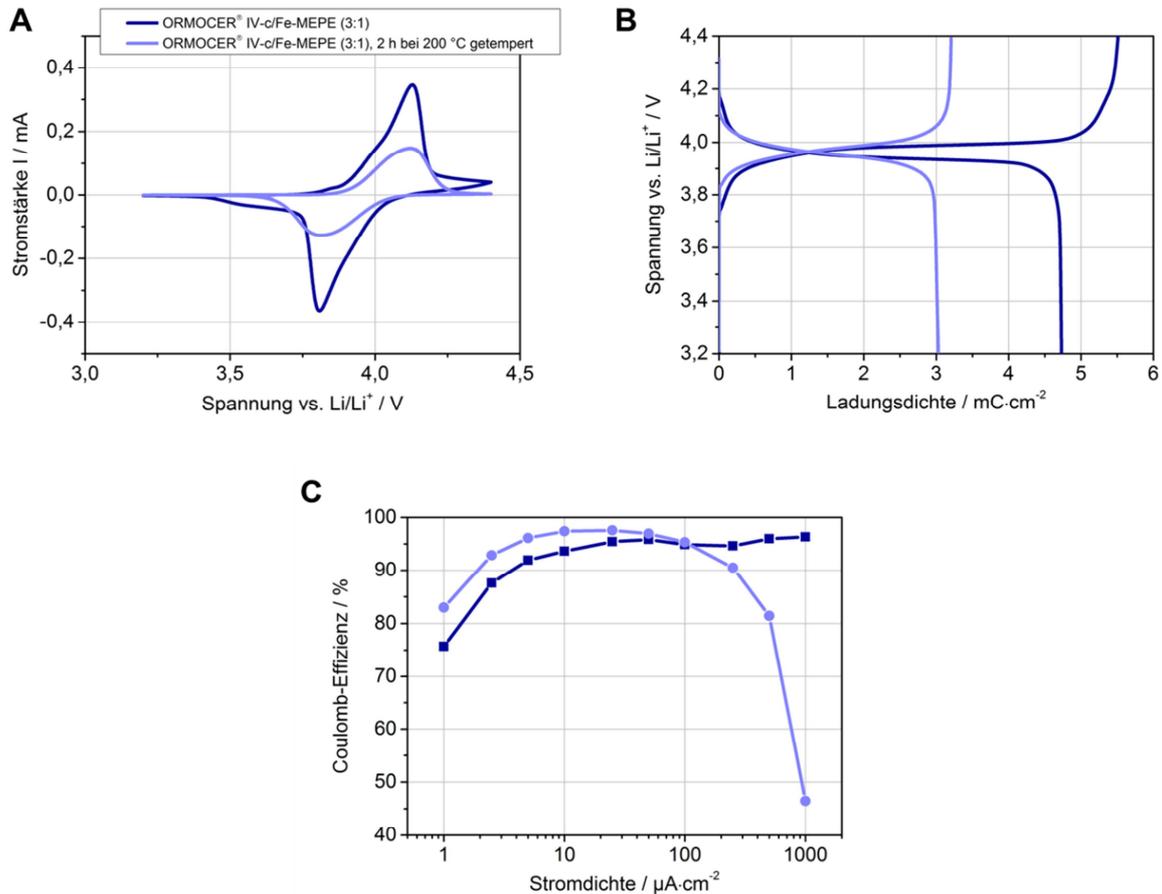


Abb. 5-72. Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A), Lade-/Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und Abhängigkeit der Coulomb-Effizienz von der Stromdichte einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas vor und nach dem Tempern bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

Die Ladungsdichte der bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ getemperten ORMOCER®/Fe-MEPE-Schicht mit $3,03 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist im Vergleich zur ungetemperten Probe, die eine Ladungsdichte von $4,73 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ hat, um 36 % zurückgegangen. Der Grund hierfür liegt möglicherweise an der irreversiblen Strukturveränderung von Fe-MEPE. Aber dennoch ist ein Schaltverhalten von blau-violett nach farblos zu beobachten, da ein Teil der Fe-MEPE-Polymere durch die ORMOCER®-Matrix vor Temperatureinflüssen geschützt wird. Die elektrochromen Eigenschaften bleiben nach dem Tempern bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ teilweise erhalten, was bei Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER® nicht der Fall ist. Diese zeigen nach der Temperaturerhöhung auf $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ und der auftretenden irreversiblen Grünfärbung (vgl. Abb. 5-25) keine elektrochromen Eigenschaften mehr.

Die ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit einem Verhältnis von 3:1 weisen die besten optischen Eigenschaften auf und werden im nachfolgenden Abschnitt ausführlich charakterisiert. Es wurden Schichten der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ auf FTO-Glas (vgl. Abb. 5-73) und PET-ITO-Folie (siehe Anhang Abb. 8-39) mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt, wobei die Intensitäten der MLCT-Bande bei den tiefblauen Schichten, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 70 und $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ tauchbeschichtet wurden, so hoch

Ergebnisse und Diskussion

waren, dass sie bereits im Sättigungsbereich des UV/Vis-Spektrometers lagen und die Spektren folglich in Abb. 5-73 B weggelassen wurden. Im Anhang sind die $L^*a^*b^*$ - und Haze-Werte der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas (Tab. 8-6) sowie die optischen Daten vergleichbarer Schichten auf PET-ITO-Folie (Abb. 8-39) zu finden.

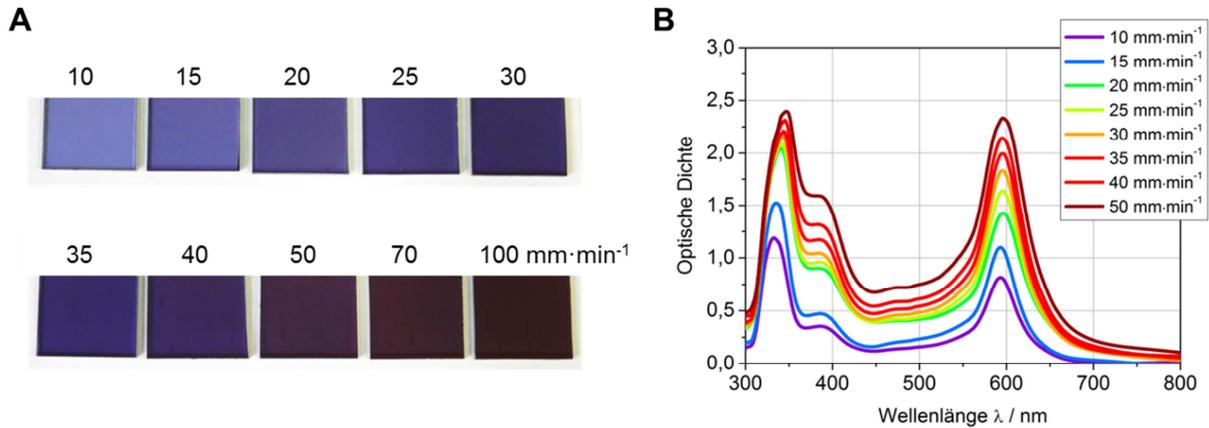


Abb. 5-73. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Die optische Dichte des Maximums der MLCT-Bande bei 593 nm ist abhängig von der Schichtdicke und hat bei $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ einen Wert von etwa 2,4, was einer Transmission von ungefähr 0,5 % entspricht. Die ORMOCER[®]-Matrix beeinflusst die optischen Eigenschaften von Fe-MEPE nicht (vgl. Abb. 5-17 der Fe-MEPE-Schichten). Die CV-Messungen sowie die Lade- und Entladekurven belegen, dass die ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) elektrochrome Eigenschaften besitzen und die Oxidation und Reduktion von Fe-MEPE eine reversible Farbänderung von blau nach farblos hervorruft.

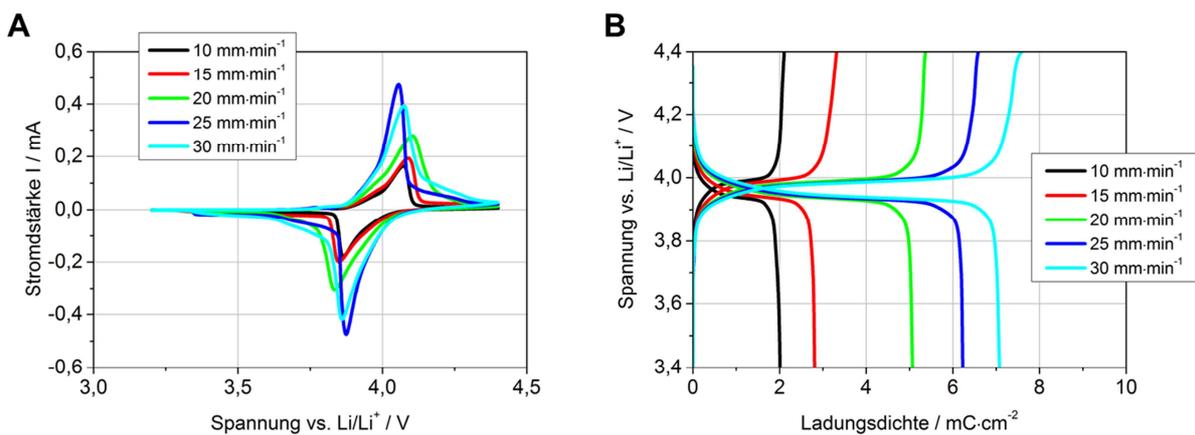


Abb. 5-74. Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A) und Lade-/Entladekurven von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Ergebnisse und Diskussion

Wenn man die Ladungsdichte, die nach dem Entladen bei 3,4 V vs. Li/Li⁺ und einer Stromdichte von 2,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemessen wurde, gegen die optische Dichte bei 593 nm aufträgt, erhält man wie auch bei den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] (vgl. Abb. 5-38) einen nahezu linearen Zusammenhang.

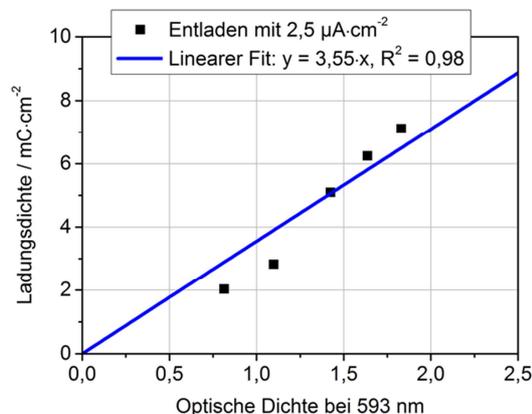


Abb. 5-75. Linearer Zusammenhang zwischen Ladungsdichte bei 3,4 V vs. Li/Li⁺ und optischer Dichte bei 593 nm von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas. Der Fehler beträgt etwa $\pm 5\%$.

Das Schaltverhalten der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) ist über 4000 Zyklen stabil, wie man in der Abb. Abb. 5-76 erkennen kann. Während der ersten hundert Zyklen steigt die Ladungsdichte der Schicht nach dem Laden und Entladen mit einer Stromdichte von 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ leicht an, was auf einen Formierungsprozess hinweist. Danach sind die Werte der Ladungsdichte nach dem Laden- und Entladen der Schicht konstant und nach 4000 Schaltzyklen ist die Abnahme der Ladungsdichte der Schicht von 2,74 auf 2,66 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ minimal, was einem Verlust von etwa 3 % entspricht.

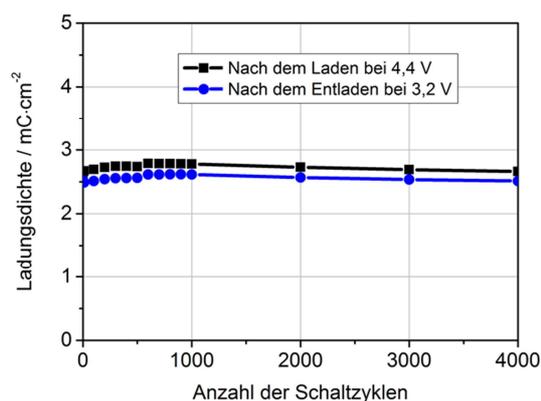


Abb. 5-76. Abhängigkeit der Ladungsdichte von der Anzahl der Schaltzyklen einer 300 nm dicken ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas. Die Ladungsdichte der Schicht wurde jeweils nach dem Laden bei 4,4 V und nach dem Entladen bei 3,2 V vs. Li/Li⁺ bei einer vorgegebenen Stromdichte von 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Die *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen können sowohl in 1 M LiClO₄ in PC als auch in 3 M KCl in H₂O durchgeführt werden, da sich die ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten unabhängig von der Schichtdicke in beiden Elektrolyten nicht ablösen. Der visuelle Transmissionhub $\Delta\tau_v$ ist dabei unabhängig von den verwendeten Elektrolyten.

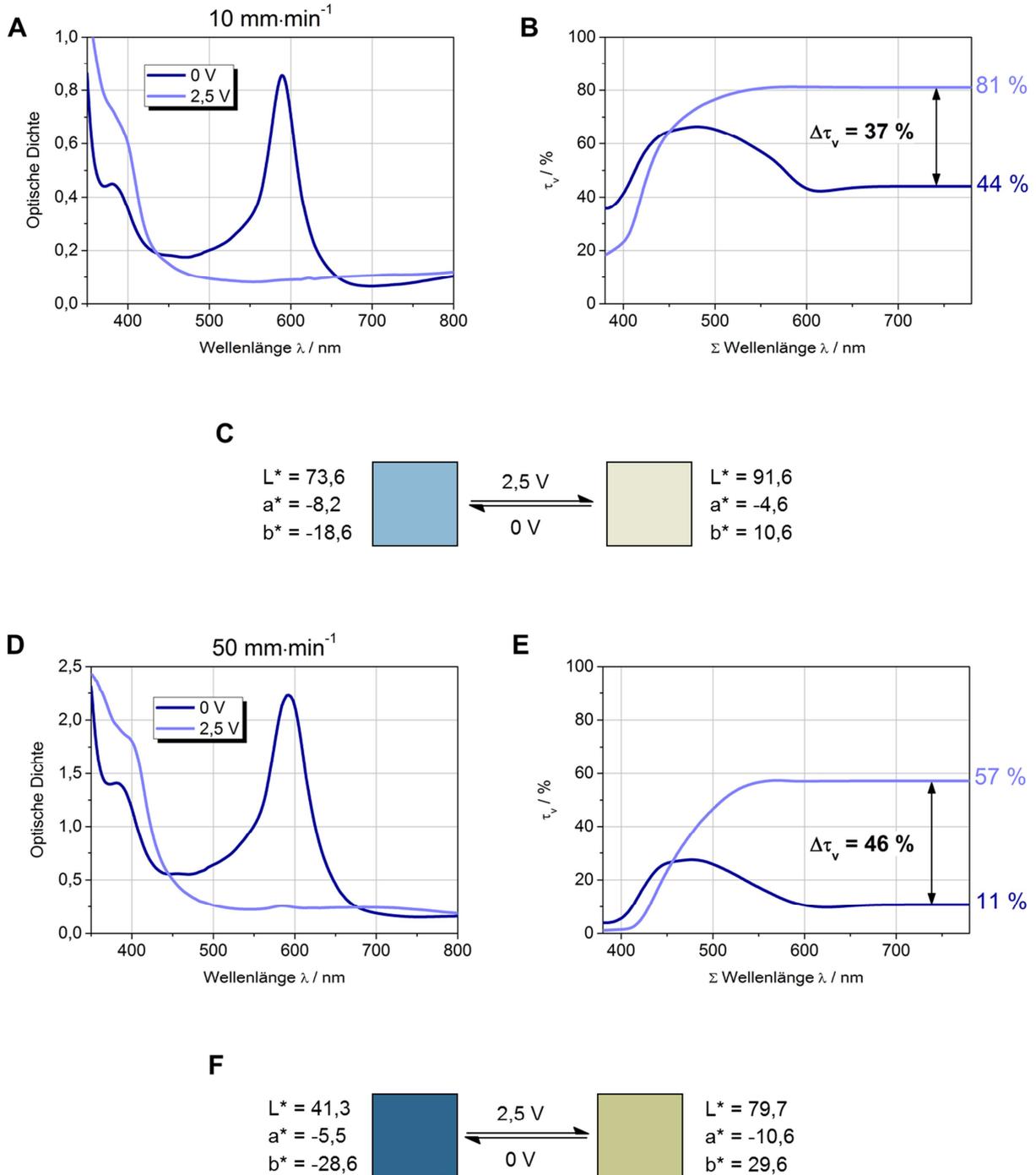


Abb. 5-77. Vergleich der *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen von ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm·min⁻¹ (A, B und C) und 50 mm·min⁻¹ (C, D und E). Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H₂O verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Bei einer dünnen ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm·min⁻¹ hergestellt wurde, wird eine visuelle Transmission von 44 % im Dunkelzustand bei einer Spannung von 0 V und 81 % im Hellzustand bei einer Spannung von 2,5 V erreicht. Der visuelle Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ zwischen Dunkel- und Hellzustand beträgt folglich 37 %. Durch Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit bei Beschichtungsprozess und folglich auch der Schichtdicke kann $\Delta\tau_v$ bis zu einem Maximalwert von 50 % erhöht werden. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke nimmt $\Delta\tau_v$ wieder ab. Wie man den Daten in Tab. 5-14 entnehmen kann, nimmt die visuelle Dunkel- und Helltransmission mit steigender Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke ab. Die entsprechenden *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen befinden sich im Anhang (siehe Abb. 8-40 bis Abb. 8-45). Die geringe Helltransmission bei den Schichten, die mit 70 und 100 mm·min⁻¹ gezogen wurden, kommt dadurch zustande, dass die MLCT-Bande im geschalteten Zustand bei 2,5 V nicht vollständig verschwindet. Ein Grund könnte die hohe Schichtdicke sein, wodurch nicht alle Fe-Zentren in der Schicht erreicht und oxidiert werden. Anhand der L*a*b*-Werte in Abb. 5-77 erkennt man, dass die ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten im Hellzustand nicht komplett farblos sind, sondern eine leichte Gelbfärbung aufweisen, die mit zunehmender Schichtdicke intensiver wird.

Tab. 5-14. Visuelle Transmission τ_v im ungeschalteten (Dunkel-) Zustand bei 0 V und im geschalteten (Hell-) Zustand bei 2,5 V der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, Elektrolyt: 3 M KCl in H₂O.

| Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | $\tau_{v, \text{dunkel}} / \%$ | $\tau_{v, \text{hell}} / \%$ | $\Delta\tau_v / \%$ |
|--|--------------------------------|------------------------------|---------------------|
| 10 | 44 | 81 | 37 |
| 15 | 35 | 79 | 44 |
| 25 | 26 | 72 | 46 |
| 35 | 18 | 68 | 50 |
| 40 | 14 | 62 | 48 |
| 50 | 11 | 57 | 46 |
| 70 | 8 | 51 | 43 |
| 100 | 2 | 42 | 38 |

Die Oberflächenstruktur der Schichten kann im REM sichtbar gemacht werden. Die fadenförmige Struktur der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 15 mm·min⁻¹ beschichtet wurden, ist vergleichbar mit den Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas (vgl. Tab. 5-6). Die Oberfläche ist gleichmäßig und es sind keinerlei Risse in der Schicht vorhanden (Abb. 5-78 A). Anhand von REM-Messungen an der Bruchkante in Abb. 5-78 B und C erkennt man, dass die Oberfläche glatt und folglich die Transparenz hoch ist.

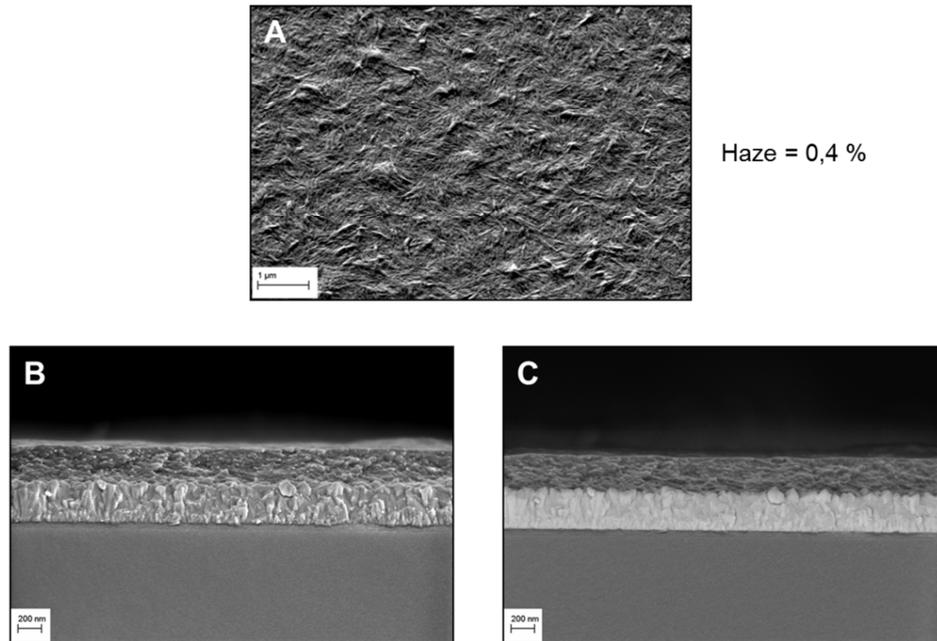


Abb. 5-78. REM-Aufnahmen der Oberfläche (A) und der Bruchkante (B, C) einer etwa 300 nm dicken ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die guten Oberflächeneigenschaften der Schichten mit einem Haze $< 0,5 \%$ werden allerdings nur bei Ziehgeschwindigkeiten von $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ und geringer erhalten. Die Trübung und folglich auch der Haze-Wert der ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten nehmen ab einer Ziehgeschwindigkeit von $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ deutlich zu, wie man in Abb. 5-79 erkennen kann. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ wird der höchste Haze-Wert mit $6,1 \%$ erreicht.

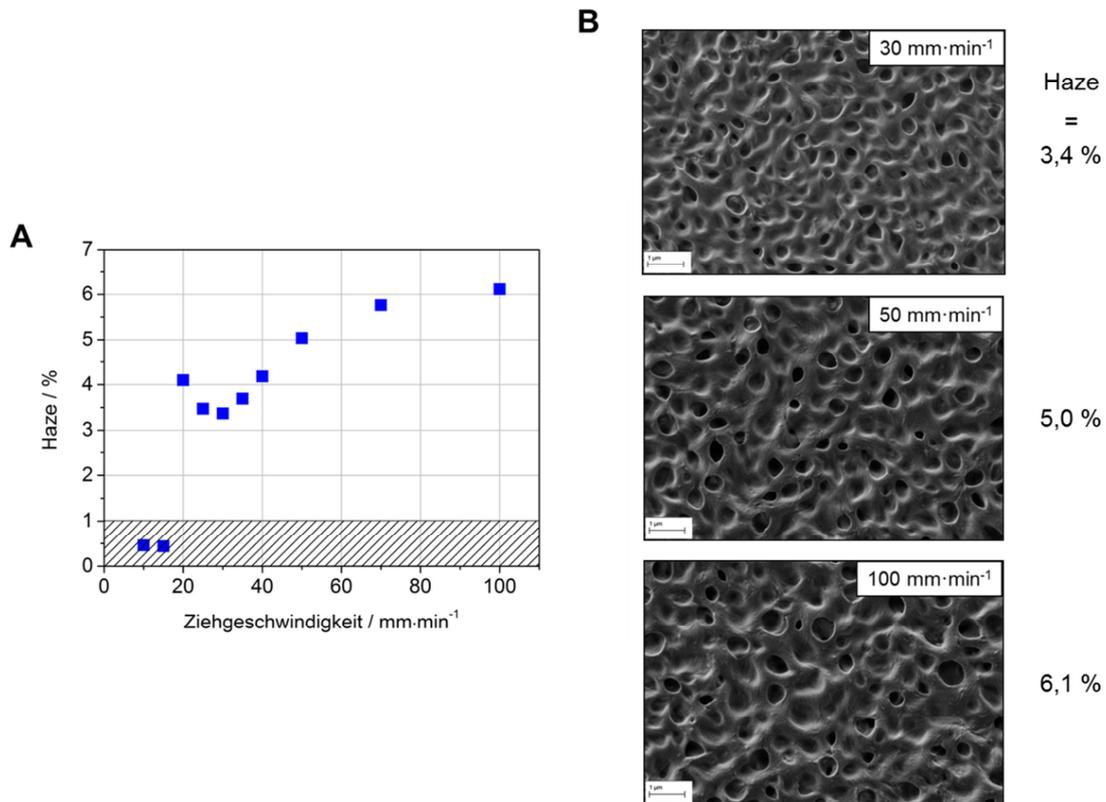


Abb. 5-79. Abhängigkeit der Haze-Werte von der Ziehgeschwindigkeit (A) und REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur (B) der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Beim Tauchbeschichtungsprozess hat das Verdampfungsverhalten des Lösungsmittels starken Einfluss auf die Strukturbildung der Schichten.^[187] Eine ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels kann zu lokalen Temperatur- und auch Konzentrationsänderungen auf der Schicht führen. Diese Instabilitäten, die durch lokale Änderung der Oberflächenspannung erzeugt werden, bezeichnet man als Marangoni-Effekt.^[188] Es gibt im Grunde zwei mögliche Entmischungsprozesse, die eine Strukturierung der Oberfläche verursachen können: die binodale und die spinodale Entnetzung. Bei der binodalen Entnetzung (Keimbildung) entstehen durch Verunreinigungen oder Defekte keine regelmäßig verteilten Oberflächenstrukturen im Film. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der spinodalen Entnetzung durch thermische Fluktuationen auf der Oberfläche des flüssigen Films Wellen aus, die zu einer Phasenseparation führen und erst ab einer bestimmten Filmdicke auftreten.^[189] Dabei ist die eine Phase reich an ORMOCER[®]/Fe-MEPE und die andere Phase reich an Lösungsmittel. Da beide Phasen vor dem weiteren Verdampfen des Lösungsmittels die gleiche Dicke haben, entstehen an den Stellen der lösungsmittelreichen Phase Löcher in der Schicht. Die Größe der Oberflächenstrukturen ist folglich von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängig, die durch die Wahl des Lösungsmittels und die Ziehgeschwindigkeit beim Beschichtungsprozess beeinflusst werden kann. Da sich alle Löcher zu einem bestimmten Zeitpunkt ausbilden, spricht man bei diesem Entnetzungsmechanismus von einem kollektiven Prozess. Das Phänomen der spinodalen Entnetzung wurde bisher unter anderem in Flüssigkristallfilmen,

Ergebnisse und Diskussion

flüssigen Metallfilmen, wie z. B. Gold,^[190] und Polystyrolfilmen beobachtet.^[191,192] Aufgrund der starken Eintrübung der Schichten und der löchrigen Oberflächenstruktur ist eine Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie oder REM an der Bruchkante nicht möglich. Die Oberflächenrauigkeit dieser Schichten ist sehr groß, wie die Aufnahme einer Bruchkante einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1), die mit einer Ziehgeschwindigkeit von $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ hergestellt wurde, zeigt. Es kann folglich nur ein Mittelwert der Schichtdicke abgeschätzt werden, der hier bei etwa 500 nm liegt.

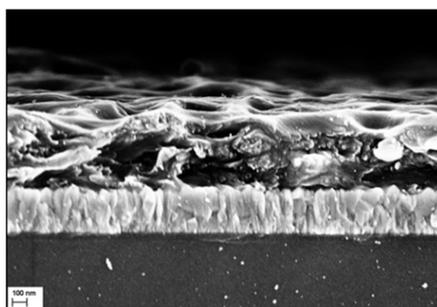
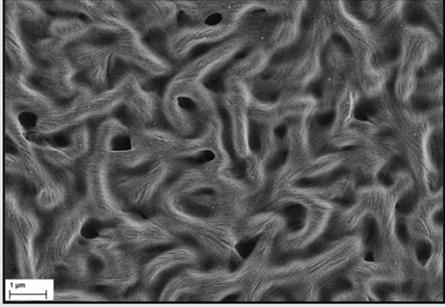
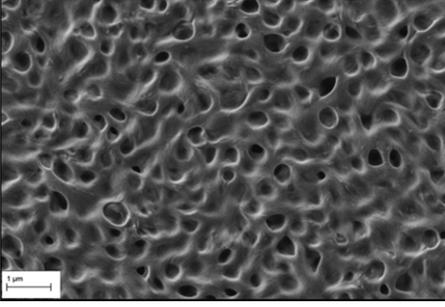
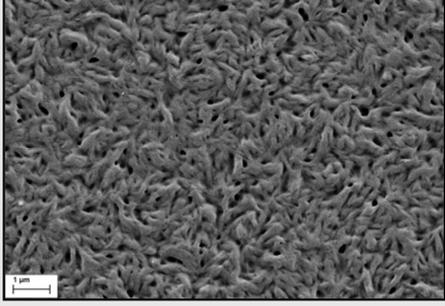
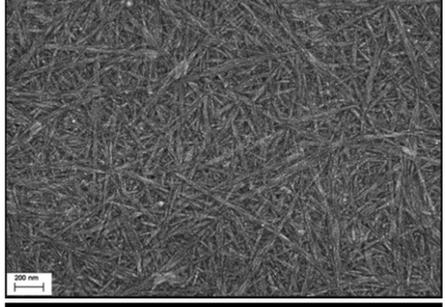
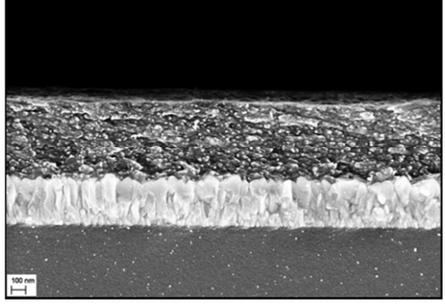


Abb. 5-80. REM-Aufnahme der Bruchkante einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Bildung von Oberflächenstrukturen, wie sie bei der Tauchbeschichtung mit ethanolischen ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Lösungen auftreten, kann sich durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel vermeiden lassen. Hierzu wurden wiederum verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische getestet, um deren Einfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit und Schichteigenschaften zu untersuchen. Die Herstellung von homogenen, transparenten Schichten mit möglichst geringer Oberflächenrauigkeit steht dabei im Vordergrund. In Wasser oder Wasser/EtOH-Gemischen ist das ORMOCER[®] IV-c nicht löslich, da sofort ein weißer Niederschlag ausfällt. In MeOH, EtOH und Lösungsmittelgemische aus EtOH/MeOH sowie EtOH/MeOH mit 2-Butoxyethanol ist das ORMOCER[®] jedoch sehr gut löslich. Folglich konnten mit diesen Lösungsmitteln geeignete ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Beschichtungslösungen hergestellt werden. Die optische Charakterisierung der Schichten auf FTO-Glas ist in Tab. 5-15 zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-15. ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm·min⁻¹.

| Lösungsmittel | L* | a* | b* | Haze / % | REM-Aufnahme der Oberfläche und Bruchkante |
|---|------|-------|-------|-------------|--|
| MeOH | 51,9 | -21,7 | -9,5 | 5,6 |  |
| EtOH | 51,3 | -13,9 | -24,7 | 3,4 |  |
| EtOH/MeOH (90/10 wt%) | 53,1 | -7,3 | -31,5 | 1,8 |  |
| EtOH/MeOH (90/10 wt%) + 12,5 wt% 2-Butoxyethanol | 51,3 | -2,3 | -33,6 | -0,1 |   |

Ergebnisse und Diskussion

Anhand der REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur in Tab. 5-15 erkennt man, dass eine schnelle Verdampfung des Lösungsmittels, wie bei MeOH (Siedepunkt: 64,7 °C) und EtOH (Siedepunkt: 78 °C), eine löchrige Oberflächenstruktur und folglich eine sichtbare Schichttrübung (großer Haze) verursacht. Durch Zusatz eines hochsiedenden Lösungsmittels, wie 2-Butoxyethanol mit einem Siedepunkt von 171 °C, kann die Verdampfungs-geschwindigkeit verringert werden, was dazu führt, dass keine Löcher im ORMOCER®/Fe-MEPE-Film auftreten. Die mit dem Lösungsmittelgemisch aus EtOH, MeOH und 2-Butoxyethanol hergestellten Filme zeigen die besten optischen Eigenschaften. Die Schichten sind unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit vollkommen transparent und der Haze liegt nahezu bei 0 %. Der negative Wert verdeutlicht, dass durch die Beschichtung die Oberflächenrauigkeit und somit der Haze im Vergleich zum reinen FTO-Glas sogar noch verbessert wird. Der Farbabstand ΔE der Schichten liegt unter 1, d. h. die Farbunterschiede sind kaum sichtbar und bestätigen die Homogenität der Schichten. Auch die Lage des Maximums der MLCT-Bande der ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. In MeOH liegt es bei 598 nm (vgl. Abb. 8-46 im Anhang), in EtOH bei 593 nm (vgl. Abb. 5-73), in EtOH/MeOH bei 594 nm (vgl. Abb. 8-47 im Anhang) und in EtOH/MeOH mit 2-Butoxyethanol bei 593 nm (siehe Abb. 5-81). Bei den aus methanolischer Lösung hergestellten Schichten ist die leichte Verschiebung um 4 bis 5 nm zu größeren Wellenlängen vermutlich auf die Trübung der Schichten (Haze > 3 %) zurückzuführen.

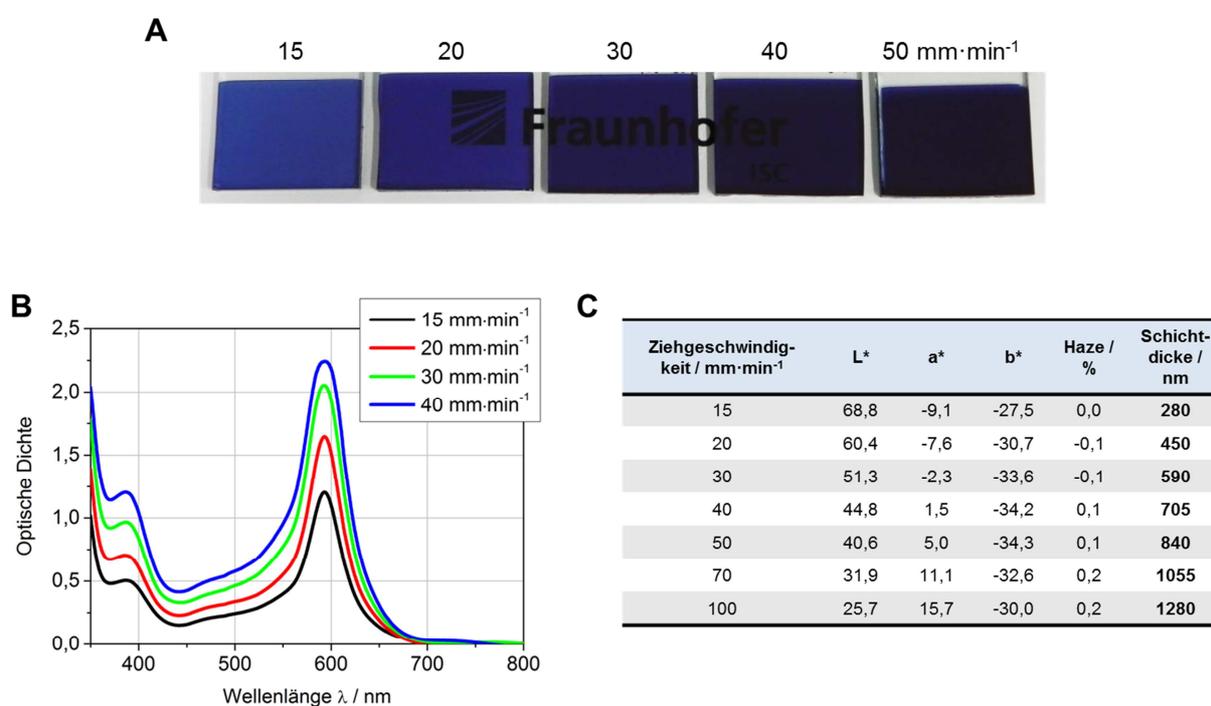


Abb. 5-81. Fotos (A), UV/Vis-Spektren (B) sowie $L^*a^*b^*$ -Werte, Haze und Schichtdicke (C) der ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten auf FTO-Glas. Als Lösungsmittel für das ORMOCER® IV-c und Fe-MEPE wurde ein Gemisch aus EtOH, MeOH (90/10 wt%) mit 12,5 wt% 2-Butoxyethanol eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Schichtdicken der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1), für deren Herstellung beim Tauchbeschichtungsprozess das Lösungsmittelgemisch aus MeOH, EtOH und 2-Butoxyethanol verwendet wurde, können aufgrund der hohen Transparenz und geringen Oberflächenrauigkeit (siehe Haze und REM-Aufnahmen in Tab. 5-15) ellipsometrisch ermittelt werden. Die REM-Aufnahmen an der Bruchkante bestätigen die ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken (n- und k-Werte: siehe Anhang Abb. 8-48). Analog zu den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] (vgl. Abb. 5-21) liegt bei den ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) bei doppellogarithmischer Auftragung ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Ziehgeschwindigkeit vor (siehe Abb. 5-82), der es ermöglicht, die Schichtdicke und folglich die Farbe der Schichten durch den Herstellungsprozess den Anforderungen entsprechend anzupassen.

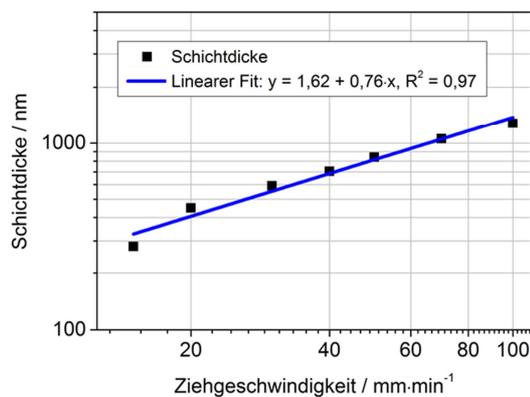


Abb. 5-82. Linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Ziehgeschwindigkeit der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas.

Durch die Bestimmung der Ladungsdichte nach dem Entladen mit einer angelegten Stromdichte von $2,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der optischen Dichte und der Ladungsdichte sowie der Schichtdicke, die mit Hilfe der optischen Daten berechnet wurde, feststellen. Die Transmission hingegen nimmt exponentiell mit zunehmender Ladungsdichte der Schichten ab (Abb. 5-83).

Ergebnisse und Diskussion

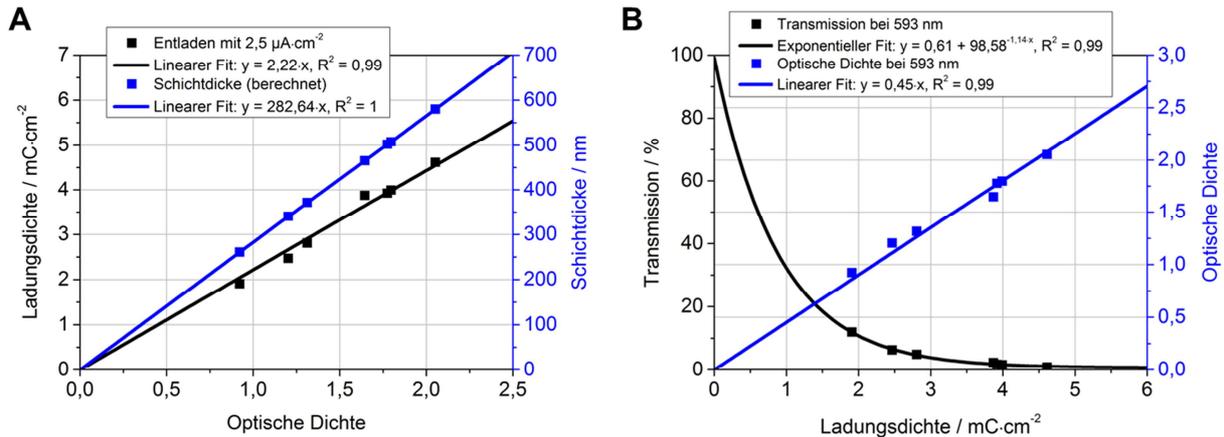


Abb. 5-83. (A) Lineare Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen und der Schichtdicke von der optischen Dichte bei 593 nm einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas. (B) Änderung der Transmission und optischen Dichte bei 593 nm in Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen der Schicht.

Mittels elektrochemischer Messmethoden wurde untersucht, ob sich die Eigenschaften von Fe-MEPE in der ORMOCER[®]-Matrix verändern.

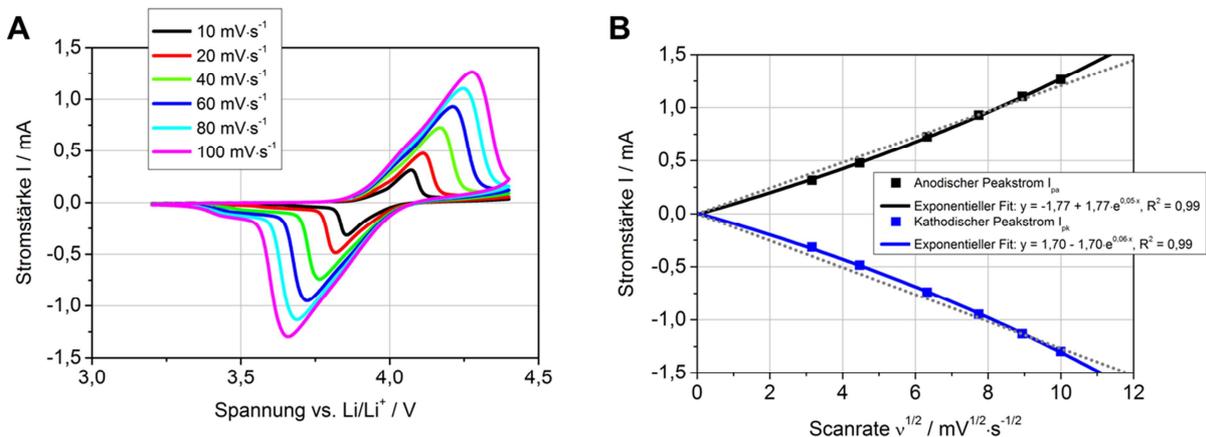


Abb. 5-84. Cyclovoltammogramm einer 450 nm dicken ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas (A) bei unterschiedlichen Scanraten und Abhängigkeit der Stromstärke I von der Wurzel der Scanrate v (B). Die gestrichelten Linien zeigen den linearen Fit des anodischen und kathodischen Peakstroms von der Wurzel der Scanrate.

In Abb. 5-84 A ist bei den CV-Messungen bei höheren Scanraten eine deutliche Separation der Peakpotentiale zwischen dem Oxidations- und Reduktionspeak zu erkennen. Der Elektronentransfer wird dabei vermutlich durch die Diffusion der Ladungsträger im redoxaktiven Material (Fe-MEPE), das in ein elektrisch isolierendes Hybridpolymer (ORMOCER[®] IV-c) eingebettet ist, beeinflusst. Die Stromstärke I nimmt in Abhängigkeit von der Wurzel der Scanrate exponentiell zu (Abb. 5-84 B). Der Fehler, der mittels statistischer Untersuchungen ermittelt wurde, beträgt etwa $\pm 5\%$. Bis zu einer Scanrate von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ verlaufen die Kurven jedoch annähernd linear, was auf reversible Redoxprozesse

Ergebnisse und Diskussion

hinweist. Der exponentielle Anstieg der Stromstärke mit der Wurzel der Scanrate könnte auf die Dicke des abgeschiedenen Polymerfilms zurückzuführen sein. Durch die höhere Filmdicke im Vergleich zu den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] wird die Diffusion der Ladungsträger innerhalb der Polymerschicht beeinflusst, was sich vor allem bei höheren Scanraten bemerkbar macht. Ein nahezu linearer Zusammenhang ist bei dünnen Polymerfilmen und geringen Scanraten zu erwarten, da der Elektronentransfer durch das redoxaktive Material beeinflusst wird.^[193,194] Der Mechanismus des Elektronentransfers durch die Fe-MEPE- bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht kann als *Hopping*-Mechanismus zwischen benachbarten Fe-Zentren beschrieben werden,^[138,195] da der Abstand der Fe-Ionen etwa 1,55 nm^[123] beträgt (vgl. Abschnitt 2.4). Durch eine Erhöhung des ORMOCER[®]-Anteils in der Schicht wird der Abstand zwischen den Fe-Zentren vergrößert und folglich der e⁻-Transfer durch das elektrochrome Material beeinträchtigt. Der Ladungsausgleich in der elektrochromen Schicht wird durch die Einlagerung der ClO₄⁻-Ionen des Elektrolyten erreicht. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen wurden durchgeführt, um die Änderung der visuellen Transmission τ_v im Dunkel- und Hellzustand der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1), die aus der optimierten Beschichtungslösung hergestellt wurden, zu ermitteln. Im Vergleich zu den Schichten aus ethanolischer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Lösung, die einen hohen Haze besitzen, kann der visuelle Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ bei diesen Schichten nochmals gesteigert werden. Ein Grund hierfür könnte die hohe Transparenz der Schichten sein. Ein maximaler Kontrast von 62 % wird bei den Schichten, die mit 30 mm·min⁻¹ hergestellt wurden, bei einer angelegten Spannung von etwa 2,5 V erreicht. Eine visuelle Transmission im Hellzustand größer 80 % ist bei dünnen ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) möglich.

Tab. 5-16. Visuelle Transmission τ_v im ungeschalteten (Dunkel-) Zustand bei 0 V und im geschalteten (Hell-) Zustand bei 2,5 V der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas.

| Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | τ_v (dunkel) / % | τ_v (hell) / % | $\Delta\tau_v$ / % |
|--|-----------------------|---------------------|--------------------|
| 15 | 32 | 83 | 51 |
| 20 | 25 | 81 | 56 |
| 30 | 15 | 77 | 62 |

Ergebnisse und Diskussion

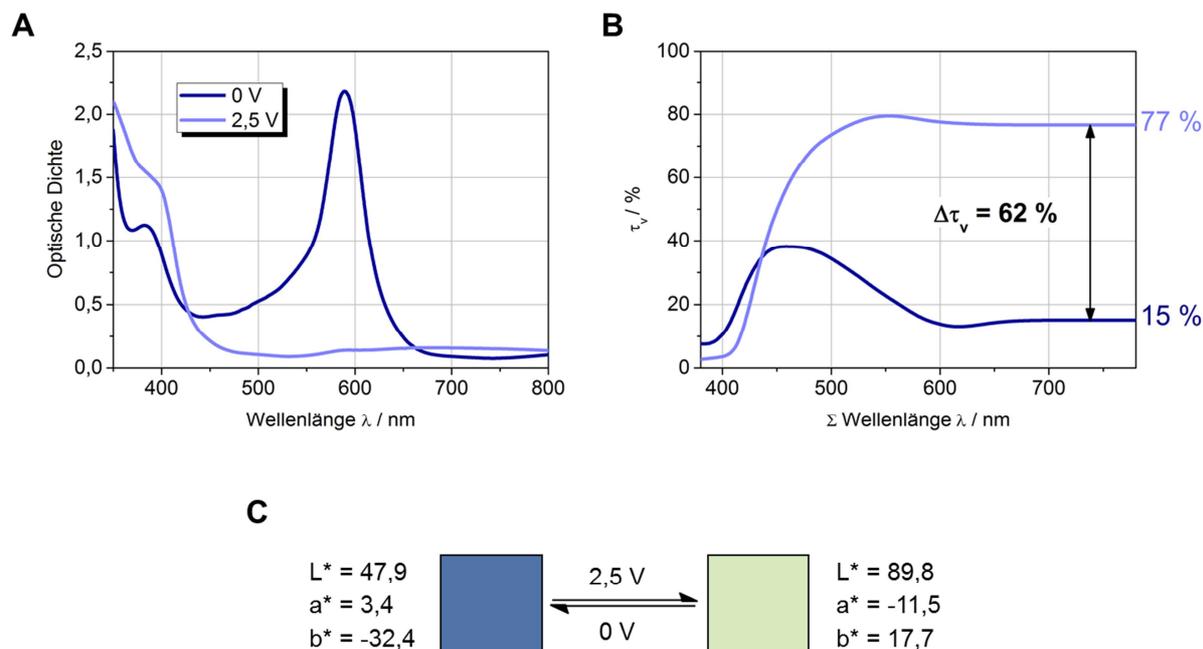


Abb. 5-85. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer 590 nm dicken ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm·min⁻¹. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC verwendet.

Mittels *in-situ* spektroelektrochemischer Messungen und der gemessenen Ladungsdichte kann die Färbeeffizienz der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten ermittelt werden. Die Färbeeffizienz η einer 590 nm dicken Schicht auf FTO-Glas mit einer Ladungsdichte von 4,61 mC·cm⁻² beträgt etwa 443 cm²·C⁻¹ bei 593 nm und ist im Vergleich zu den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] ($\eta > 500$ cm²·C⁻¹, vgl. Kap. 5.2.2) geringer. Die visuelle Färbeeffizienz η_v im gesamten sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 780 nm beträgt demnach etwa 154 cm²·C⁻¹. Die *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, die mit 15 und 20 mm·min⁻¹ hergestellt wurden, befinden sich im Anhang in Abb. 8-49.

Weitere elektrochemische und *in-situ* spektroelektrochemische Messungen wurden an der Universität Mailand durchgeführt. Die Messungen in Abb. 5-86 zeigen, dass Fe-MEPE neben den beiden bekannten elektrochromen Farbzuständen (blau und farblos) noch einen dritten Farbzustand (grün) bei negativen Spannungen besitzt. Fe-MEPE weist folglich polyelektrochrome Eigenschaften auf. Die untersuchte Schicht ist eine 840 nm dicke ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹.

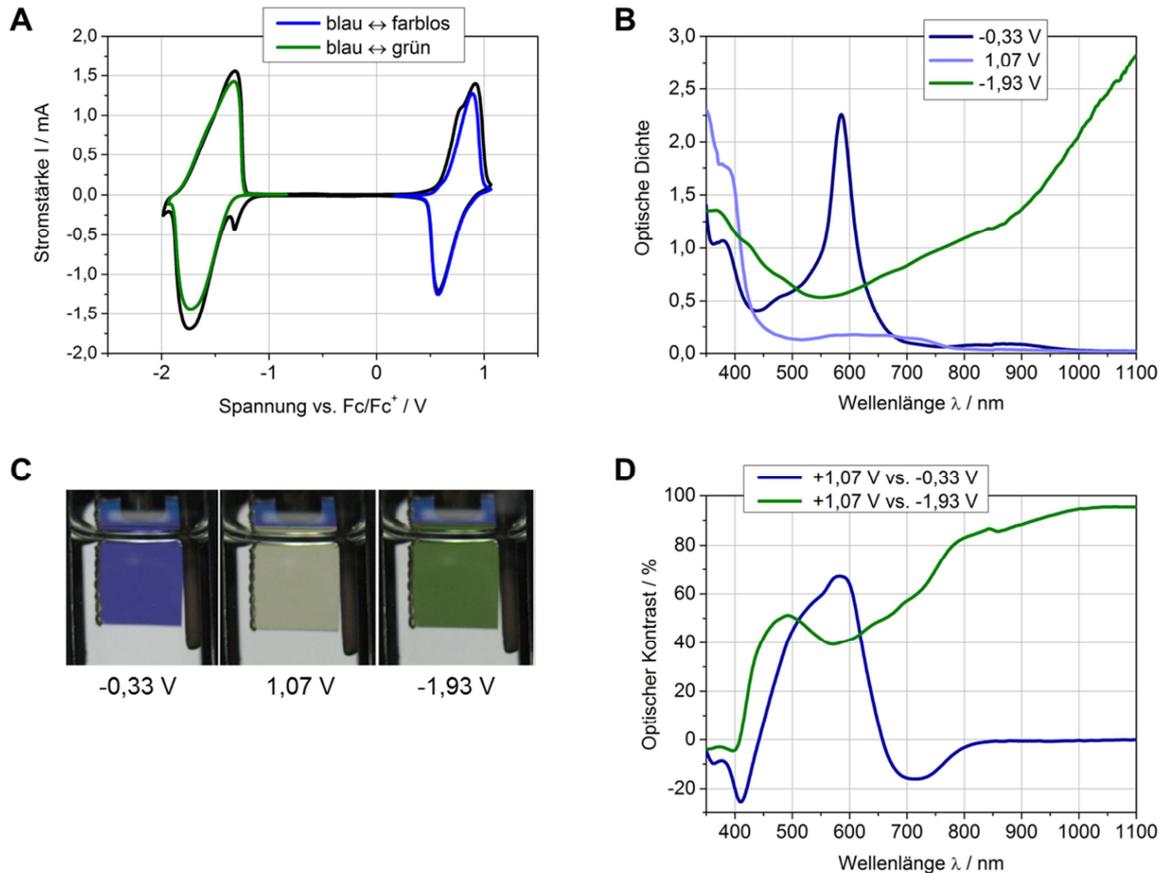


Abb. 5-86. Cyclovoltammogramm bei einer Scanrate von $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A), UV/Vis-Spektren bei unterschiedlichen Spannungen (B), Fotos der Farbzustände (C) und Abhängigkeit des optischen Kontrasts von der Wellenlänge (D) einer 840 nm dicken ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde $0,1 \text{ M}$ Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril eingesetzt.

Durch Anlegen einer Spannung von $-1,93 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ konnte ein weiterer, grüner Zustand von Fe-MEPE beobachtet werden, der eine starke Absorption im NIR-Bereich zeigt (vgl. Abb. 5-86 B). Anhand des Cyclovoltammogramms Abb. 5-86 A erkennt man die Oxidations- und Reduktionspeaks bei der reversiblen Reaktion von Fe(II) (blau) nach Fe(III) (farblos) bei positiven Spannungen im Bereich von $0,40$ bis $1,05 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ . Das anodische Spitzenpotential E_{pa} liegt bei $0,89 \text{ V}$ und das kathodische Spitzenpotential E_{pk} bei $0,57 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ . Während des Schaltvorgangs von blau nach farblos ist der maximale optische Kontrast 67% bei einer Wellenlänge von 584 nm . Ein weiterer Reduktionsprozess findet bei negativen Spannungen statt und verursacht die Grünfärbung von Fe-MEPE. Die Reduktion (Grünfärbung) ist bei $-1,73 \text{ V}$ und die Oxidation (Blaufärbung) bei $-1,32 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ zu beobachten. Beim Schaltvorgang von blau nach grün liegt der maximale Kontrast im NIR-Bereich (1060 nm) und beträgt etwa 96% . Die Zyklusstabilität der beiden Zustände wurde mittels CV-Messungen über 250 Zyklen ermittelt (vgl. Abb. 5-87). Mit zunehmender Zyklenzahl nehmen die Redoxpeaks während des Schaltvorgangs von blau nach farblos bei positiven Spannungen ab und sind nach 250 Zyklen komplett verschwunden, d. h. dass kein Schalten mehr von blau nach farblos beobachtet werden kann. Der Schaltvorgang von blau

Ergebnisse und Diskussion

nach grün ist aber noch sichtbar, obwohl die Ladungsdichte nach 250 Zyklen etwas abgenommen hat.

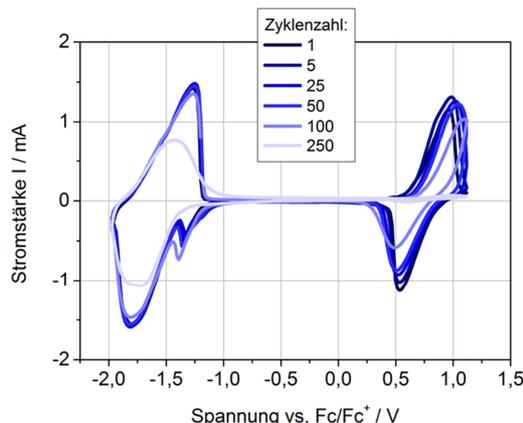


Abb. 5-87. Zyklenstabilität einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 0.1 M TBAP in Acetonitril verwendet und die Scanrate betrug $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Reduktion von Fe-MEPE, die eine Grünfärbung der Schicht verursacht, könnte durch eine Reduktion am Terpyridin-Liganden hervorgerufen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Fe(II)-Komplexen^[196] oder Ru(II)-Komplexen^[197] die Polypyridin-Liganden elektrochemisch reduziert werden können. Eine weitere Messung einer dünneren ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt bei einer Ziehgeschwindigkeit von $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ bestätigt die polyelektrochromen Eigenschaften von Fe-MEPE (vgl. Abb. 8-50 im Anhang).

Abschließend wird in Abb. 5-88 der Memory-Effekt einer Fe-MEPE- und einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas verglichen. Der Memory-Effekt gibt an, wie lange der farblose Zustand von Fe-MEPE ohne Stromzufuhr aufrechterhalten wird. Um den Memory-Effekt zu bestimmen, wird der Ladungszustand bei abgeschaltetem Strom nach 2 h und 5 h gemessen und im Verhältnis zur Ausgangsladung gesetzt.

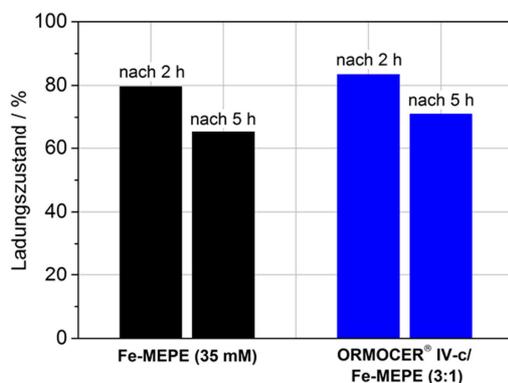


Abb. 5-88. Vergleich des Memory-Effekts einer Fe-MEPE- und einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas.

In der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) sind nach 2 h noch 83 % und nach 5 h noch 71 % der ursprünglichen Ladung vorhanden. Im Vergleich zu einer reinen Fe-MEPE-Schicht, deren Ladungszustand nach 2 h bei 80 % und nach 5 h nur noch bei 65 % der Ausgangsladung liegt, wird der Memory-Effekt durch die Einbettung von Fe-MEPE in die ORMOCER[®]-Matrix um wenige Prozentpunkte verbessert, d. h. der Elektronentransport durch die Schicht und der Austritt der ClO₄⁻-Ionen wird durch das ORMOCER[®] kaum beeinflusst.

5.3.2.3 Thermische Härtung der elektrochromen ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten

Eine homogene Filmbildung kann sowohl durch Trocknung, d. h. durch Abgabe des Lösungsmittels, als auch durch chemische Vernetzung reaktionsfähiger Gruppen, wie C=C-Doppelbindungen, stattfinden. Für eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation werden als Initiatoren meist Azoverbindungen oder Peroxide eingesetzt, da diese eine geringe Bindungsdissoziationsenergie haben ($< 40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und folglich bereits bei der Zufuhr geringer Wärme in Radikale gespalten werden. Für die Vernetzung der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Kompositmaterialien wurden Dibenzoylperoxid (DBPO)^[198] und 2,2'-Azodiisobutyronitril (AIBN)^[199] getestet, die bei Temperaturen von weniger als 100 °C Radikale erzeugen. AIBN hat beispielsweise bei 80 °C eine Halbwertszeit von etwa 1,5 h. Bei der Zugabe von 1 wt% DBPO nimmt die Viskosität der ethanolischen Beschichtungslösung aus ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE (18:1) mit der Zeit ab. Folglich verringern sich auch die Schichtdicken der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten, da die Schichtdicken beim Tauchbeschichtungsprozess von der Viskosität abhängen (vgl. Kap. 2.6.2). Ein Vergleich der optischen Eigenschaften von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (18:1) ohne und mit Zusatz von 1 wt% DBPO zeigt, dass die Schichtdicken bei der Tauchbeschichtung mit gleichbleibender Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ dünner werden (Abb. 5-89). Um die zeitabhängige Abnahme der Viskosität der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Lösung durch DBPO zu bestätigen, wurden die Beschichtungslösungen für 30 min und 24 h gerührt und anschließend mit der jeweiligen Lösung tauchbeschichtet. Nach dem Tauchbeschichtungsprozess wurden die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten mit DBPO für 3 h bei 80 °C im Umluftofen ausgehärtet. Die Abnahme der Intensität der MLCT-Bande und der Farbwerte wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie und Colorimetrie-Messungen ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

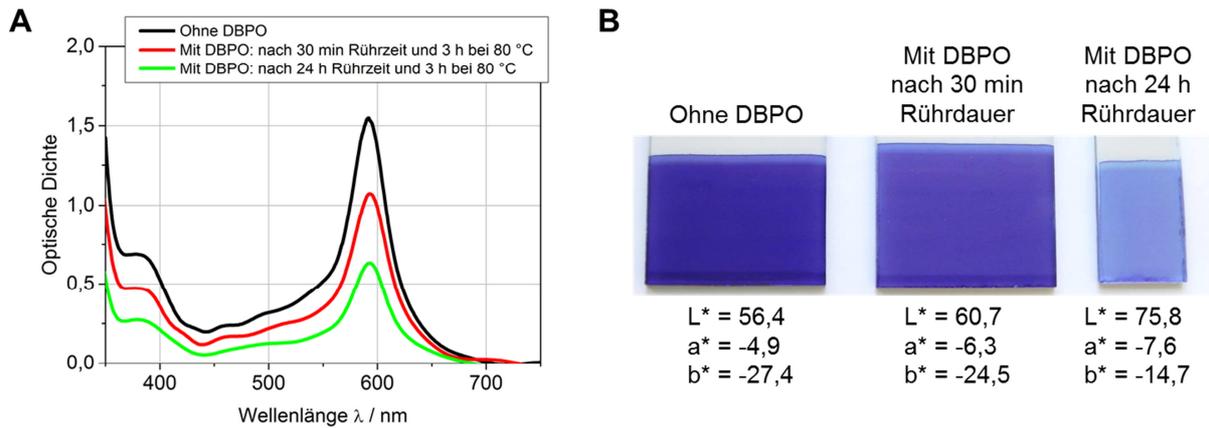


Abb. 5-89. UV/Vis-Spektren (A), Fotos und $L^*a^*b^*$ -Werte (B) von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (18:1) mit 1 wt% DBPO (bezogen auf den ORMOCER[®]-Anteil) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Schichten mit DBPO wurden für 3 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgehärtet.

Die Versuche zeigen, dass DBPO in den ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Mischungen nicht als Initiator für die Vernetzung der C=C-Doppelbindungen geeignet ist, da er mit der Zeit die Viskosität der Beschichtungslösung aus Hybridpolymer und Fe-MEPE verringert.

Dagegen weisen die UV/Vis-Spektren und $L^*a^*b^*$ -Werte in Abb. 5-90 der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (25:1) mit einem Zusatz von 1 wt% AIBN keine signifikanten Unterschiede der optischen Eigenschaften im Vergleich zu den Schichten ohne AIBN auf.

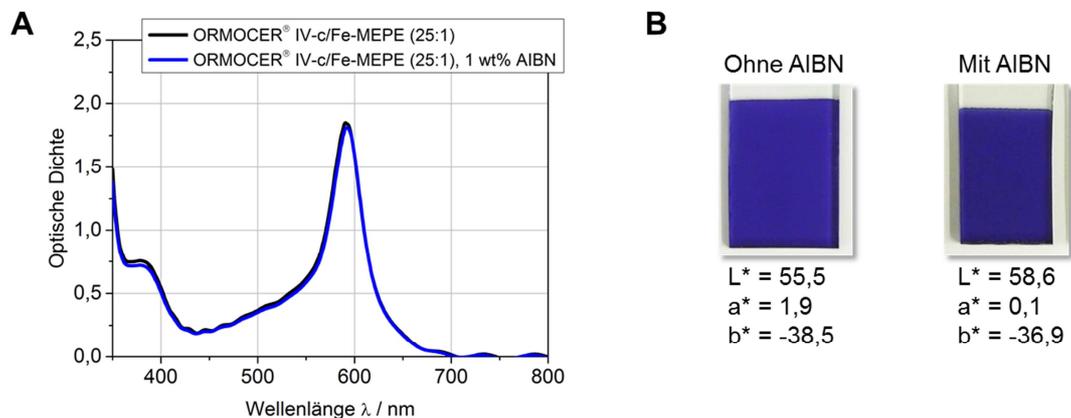


Abb. 5-90. UV/Vis-Spektren (A), Fotos und $L^*a^*b^*$ -Werte (B) von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (25:1) ohne und mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Schicht mit AIBN wurden für 3 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgehärtet.

Wie Abb. 5-91 zeigt, ist die Oberfläche von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit AIBN homogen und weist keinerlei Risse auf. Anhand der Bruchkante sieht man die einheitliche Schichtdicke und die glatte Oberfläche.

Ergebnisse und Diskussion

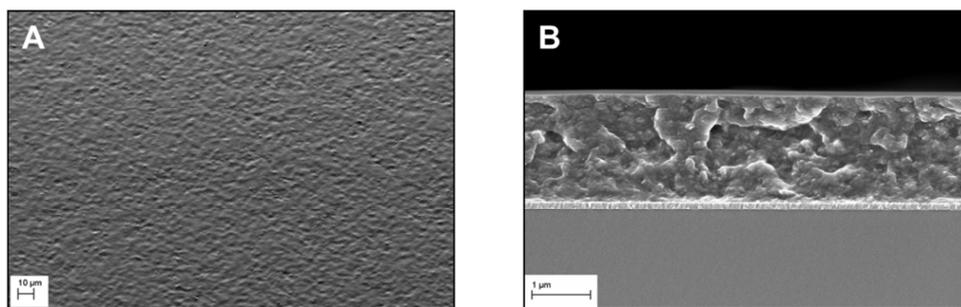


Abb. 5-91. REM-Aufnahmen der Oberfläche (A) und der Bruchkante (B) einer ORMOCER[®] IV-b/Fe-MEPE-Schichten (10:1) mit 1 wt % AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹.

Auch die elektrochemischen Eigenschaften der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten werden durch den Zusatz an AIBN nicht beeinflusst. So sind die Cyclovoltammogramme und die Lade-/Entladekurven bei 100 µA·cm⁻² nahezu identisch zu den Schichten ohne Zusatz an AIBN (Abb. 5-92).

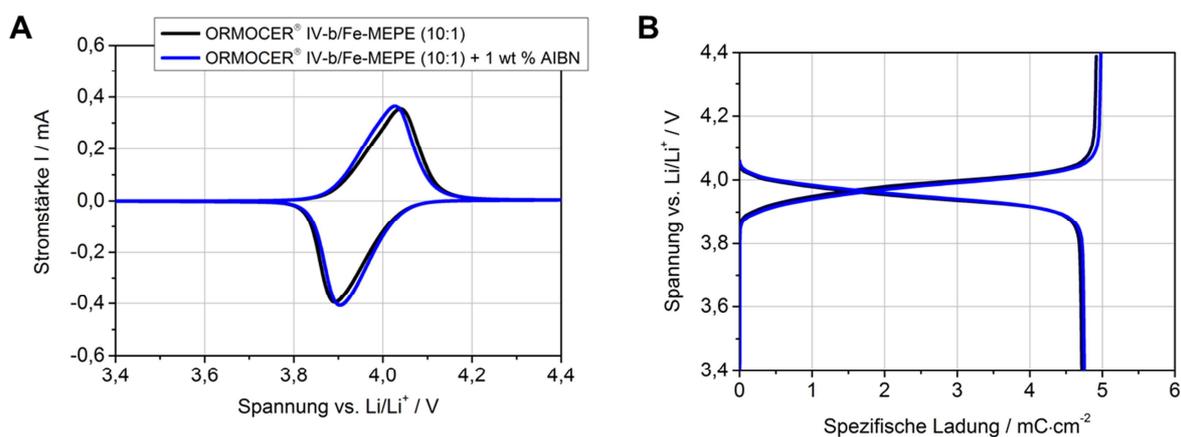


Abb. 5-92. Cyclovoltammogramme (A) und Lade-/Entladekurven bei 100 µA·cm⁻² (B) von ORMOCER[®] IV-b/Fe-MEPE-Schichten (10:1) ohne und mit 1 wt % AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹.

Langzeitmessungen zeigen, dass sowohl die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten ohne als auch mit AIBN über 1000 Schaltzyklen stabil sind. Der Verlust an Ladungsdichte nach 1000 Zyklen liegt bei beiden Proben unter 10 %.

Ergebnisse und Diskussion

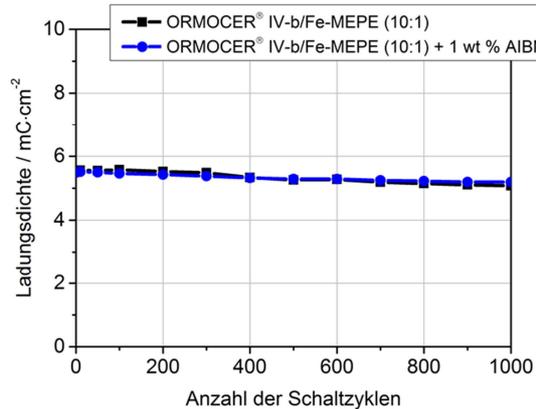


Abb. 5-93: Vergleich der Zyklenstabilität über 1000 Schaltzyklen von ORMOCER® IV-b/Fe-MEPE-Schichten (10:1) ohne und mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas. Die angelegte Stromdichte betrug $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Somit kann AIBN als Initiator für eine mögliche Vernetzung der C=C-Doppelbindungen im ORMOCER® eingesetzt werden. Da aber sowohl optisch als auch elektrochemisch keine Unterschiede zu den ORMOCER®/Fe-MEPE-Schichten ohne AIBN festgestellt wurden, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Vernetzung verzichtet und nicht weiter untersucht. Auch bei den ORMOCER®/Fe(ph-tpy)₂-Schichten ist eine thermische Vernetzung durch AIBN möglich. Die rosa-violetten ORMOCER®/Fe(ph-tpy)₂-Schichten (5:1) ohne und mit 1 wt% AIBN zeigen ebenfalls keine optischen Unterschiede.

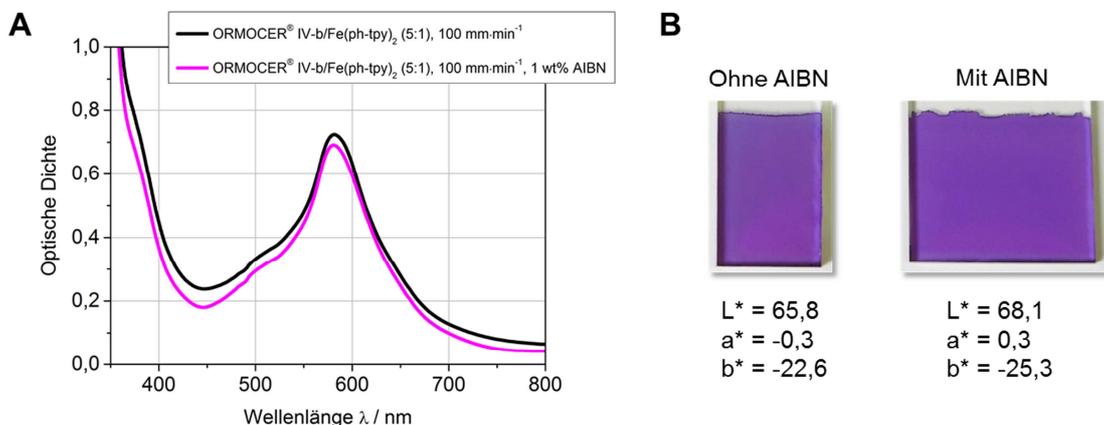


Abb. 5-94. Vergleich von ORMOCER® IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schichten (5:1) ohne und mit 1 wt% AIBN auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die leichte Abnahme der Intensität der MLCT-Bande während dem Aushärten der Schichten für 3 h bei 80°C ist auf die geringere thermische Stabilität von Fe(ph-tpy)₂ im Vergleich zu Fe-MEPE zurückzuführen.

5.3.2.4 Theoretische Betrachtung der Fe-Zentren in Fe-MEPE- und ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten

Die Bestimmung der Fe-Zentren erfolgt mit Hilfe der Struktur von Fe-MEPE-Nanokristallen.^[123] Anhand dieser monoklinen Elementarzelle ($a = 10,4 \text{ \AA}$, $b = 10,7 \text{ \AA}$, $c = 34,0 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$ und $Z = 4$) und der Annahme, dass in den homogenen Schichten die Fe-Zentren gleichmäßig verteilt sind, lässt sich die Anzahl der Fe-Zentren pro Volumeneinheit in einer reinen Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas bestimmen. Das Volumen der Elementarzelle V_{EZ} lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$V_{EZ} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 3,769 \text{ nm}^3 = 3,769 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$$

In der monoklinen Elementarzelle befinden sich 4 Fe-Zentren, d. h. pro $0,942 \text{ nm}^3$ liegt ein Fe-Zentrum vor. Daraus folgt, dass sich pro Kubikzentimeter $1,06 \cdot 10^{21}$ Fe-Zentren in der Schicht befinden. Wenn man sich die Anzahl der Fe-Zentren pro Fläche betrachtet, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der optischen Dichte und folglich auch der Schichtdicke, die linear von der optischen Dichte abhängt.

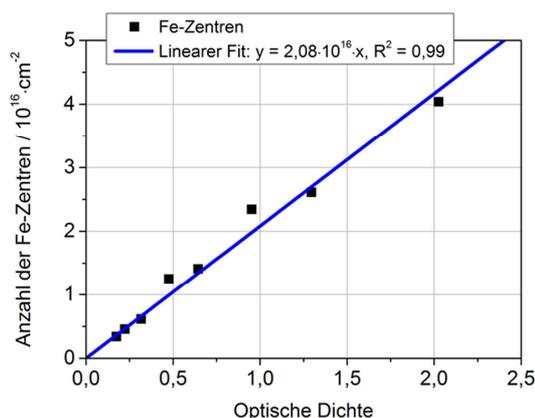


Abb. 5-95. Linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Fe-Zentren pro cm^2 und der optischen Dichte bei 592 nm von Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke auf FTO-Glas.

Die Steigung der Geraden in Abb. 5-95 hat einen Wert von $2,08 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und wird für die Bestimmung der Fe-Zentren in den ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten verwendet. Dabei erfolgt die Berechnung der Fe-Zentren unter der Annahme, dass die Intensität der MLCT-Bande von der Menge an Fe-MEPE in der ORMOCER[®]-Matrix abhängt. Multipliziert man die optische Dichte (am Maximum der MLCT-Bande bei 593 nm) der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem Stoffmengen-verhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE (siehe Abb. 5-64) mit der Steigung von $2,08 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, erhält man die Anzahl der Fe-Zentren pro Flächeneinheit (in cm^2). Daraus lässt sich mit der gemessenen Schichtdicke (vgl. Tab. 5-12) die Anzahl an Fe-Zentren pro Volumeneinheit der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten berechnen.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-17. Anzahl der Fe-Zentren der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

| ORMOCER [®] / Fe-MEPE- Verhältnis | Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | Optische Dichte | Schichtdicke / nm | Fe-Zentren pro cm ² | Fe-Zentren pro cm ³ |
|--|---|--------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1:1 | 100 | 1,57 | 320 | $3,27 \cdot 10^{16}$ | $1,02 \cdot 10^{21}$ |
| 3:1 | 100 | 2,39 | 640 | $4,98 \cdot 10^{16}$ | $7,78 \cdot 10^{20}$ |
| 6:1 | 100 | 2,09 | 850 | $4,36 \cdot 10^{16}$ | $5,12 \cdot 10^{20}$ |
| 10:1 | 100 | 2,11 | 1050 | $4,39 \cdot 10^{16}$ | $4,18 \cdot 10^{20}$ |
| 18:1 | 100 | 1,55 | 1870 | $3,22 \cdot 10^{16}$ | $1,72 \cdot 10^{20}$ |
| 25:1 | 40 | 1,85 | 4330 | $3,85 \cdot 10^{16}$ | $8,88 \cdot 10^{19}$ |

Tab. 5-17 und Abb. 5-96 zeigen, dass in den ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten die Anzahl der Fe-Zentren pro Volumeneinheit im Vergleich zu den Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®], in denen etwa $1,06 \cdot 10^{21}$ Fe-Zentren pro cm³ vorliegen, geringer ist und mit zunehmendem Stoffmengenverhältnis von ORMOCER[®] zu Fe-MEPE exponentiell abnimmt.

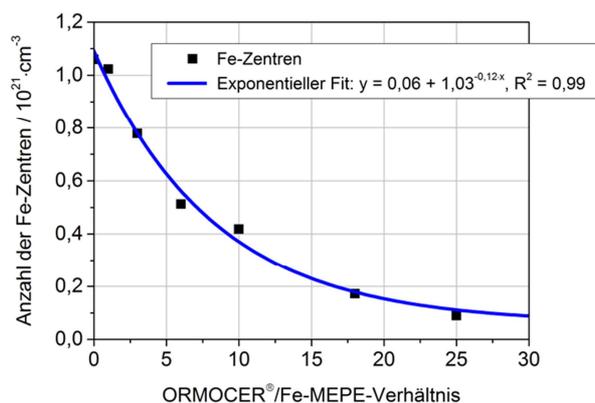


Abb. 5-96. Exponentielle Abnahme der Anzahl der Fe-Zentren pro Volumeneinheit mit zunehmendem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis in den ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

5.4 Materialien für die Gegenelektrode

Als mögliche Materialien für die Gegenelektrode in einem elektrochromen Element mit einer Fe-MEPE-basierten Arbeitselektrode wurden in dieser Arbeit Zinn-dotierte Indiumoxid (ITO)-, Titanvanadiumoxid (TiVO_x)- und Preußisch Blau (PB)-Schichten untersucht.

5.4.1 ITO (*indium doped tin oxide*)

Durch die Verwendung einer ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$)-Schicht als Gegenelektrode besteht das elektrochrome Element (ECD) aus lediglich 4 aktiven Schichten, wie in Abb. 5-97 dargestellt.

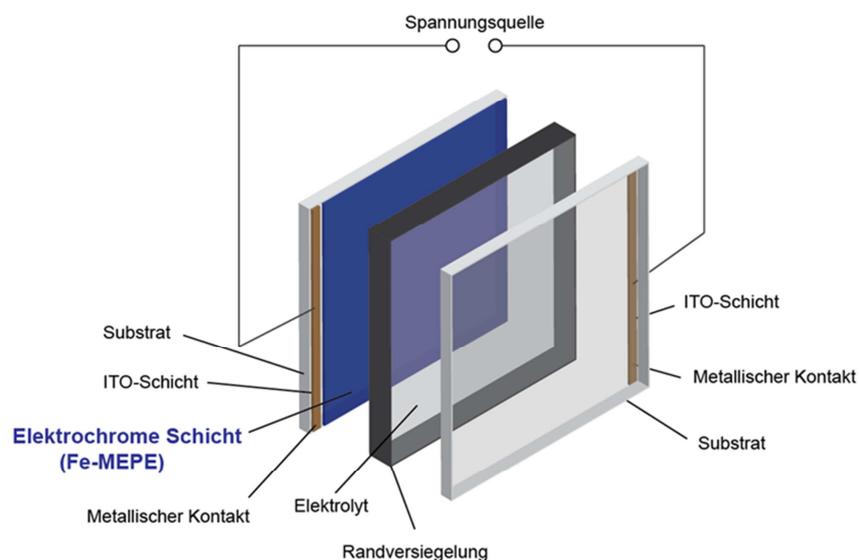


Abb. 5-97. Schematische Darstellung eines elektrochromen Elements (ECD) mit Fe-MEPE als elektrochrome Schicht (Arbeitselektrode, WE) und ITO als Gegenelektrode (CE).

Bei Ausbildung einer ausreichend hohen Doppelschichtkapazität, welche die gesamte Ladung der Fe-MEPE-Arbeitslektrode aufnehmen kann, wäre es möglich, TCO-Schichten als Gegenelektroden in elektrochromen Elementen einzusetzen. Jedoch zeigen die CV-Messungen einer ITO-Schicht (135 nm) auf Glas über 800 Zyklen in Abb. 5-98, dass die Oxidations- und Reduktionspeaks mit der Zyklenzahl deutlich abnehmen. Folglich verringert sich auch die Ladungsdichte der ITO-Schicht.

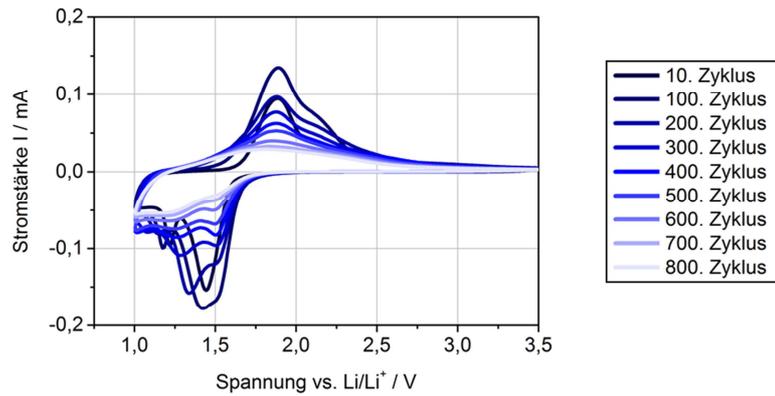


Abb. 5-98. Cyclovoltammogramme über mehrere hundert Schaltzyklen eines ITO-beschichteten Glas-Substrats, gemessen bei einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Demnach besitzen TCO-Schichten keine ausreichende Schaltstabilität und können für elektrochrome Anwendungen nicht als ionenspeichernde Gegenelektrode verwendet werden. Wie anhand der *in-situ* spektroelektrochemischen Messungen in Abb. 5-99 zu sehen ist, eignet sich für Arbeitselektroden auf Fe-MEPE-Basis eine ITO-Gegenelektrode nur für eine begrenzte Anzahl von Schaltzyklen.

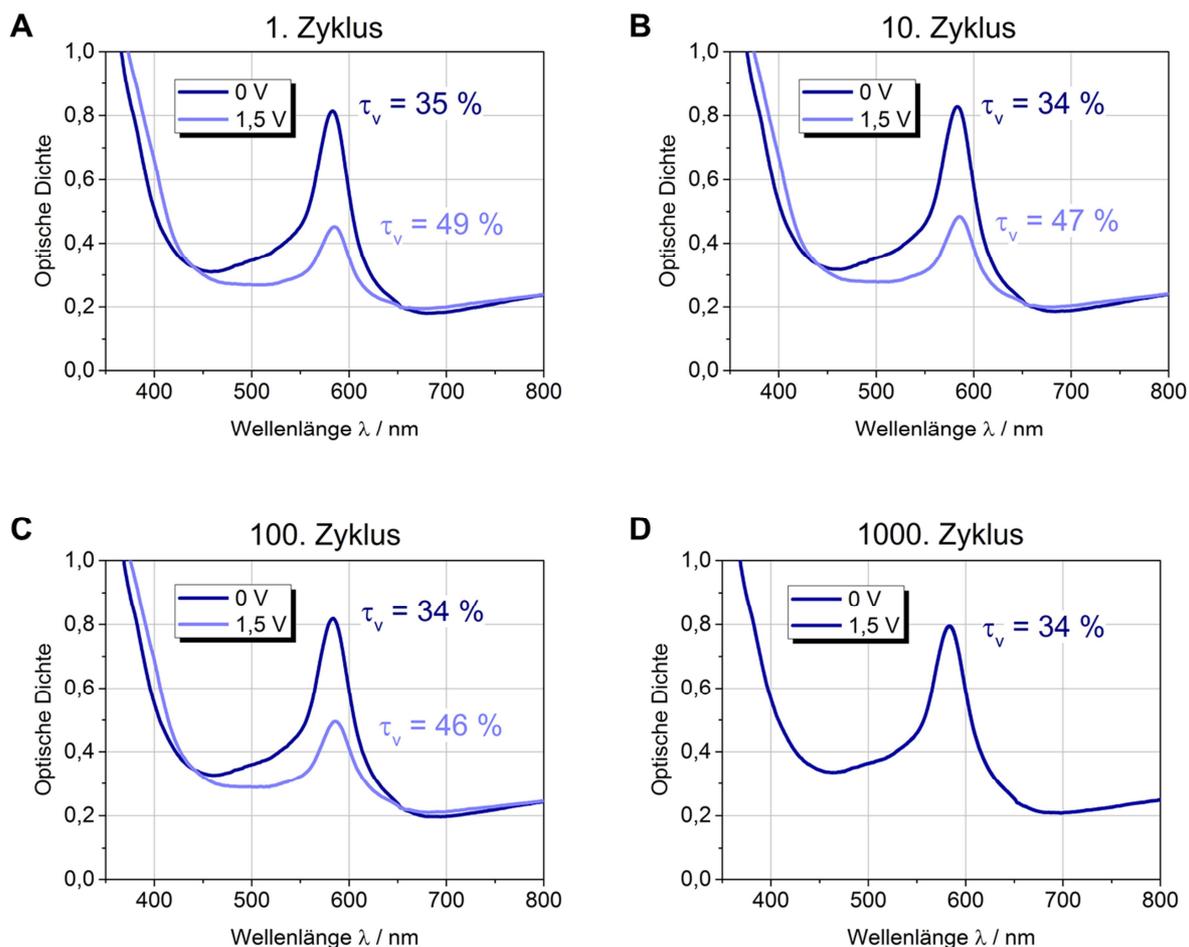


Abb. 5-99. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen eines elektrochromen Elements (ECD) aus Fe-MEPE (28 mM, $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) auf ITO-Glas als WE und ITO beschichtetem Glas als CE während des 1. (A), 10. (B), 100. (C) und 1000. Zyklus (D).

Anhand der Restabsorption der MLCT-Bande bei 592 nm erkennt man, dass Fe(II) nicht vollständig zu Fe(III) oxidiert wird und folglich das elektrochrome Element noch eine blaue Restfärbung aufweist. Nach 1000 Zyklen ist kein Schaltverhalten mehr bei einer angelegten spannung von 1,5 V zu beobachten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden ITO-Schichten für den Einsatz als Gegenelektrode in dieser Arbeit nicht weiter untersucht, da für die Anwendung von elektrochromen Elementen eine Zyklenstabilität von unter 1000 Zyklen nicht ausreichend ist.

5.4.2 Titanvanadiumoxid (TiVO_x)

Eine weitere Möglichkeit für die Gegenelektrode stellen mehrkomponentige Metalloxidsysteme dar, die prinzipiell eine Variation der elektrochemischen Eigenschaften von dünnen Schichten in elektrochromen Systemen erlauben. Ein Beispiel hierfür sind dünne TiVO_x -Schichten, die aus V_2O_5 und TiO_2 bestehen. Die in dieser Arbeit verwendeten TiVO_x -Schichten^[200] wurden industriell durch Sputtern auf FTO-Glas hergestellt. Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop an der Bruchkante einer TiVO_x -Schicht auf FTO-Glas zeigen die körnige Oberfläche der Mischoxidschicht.

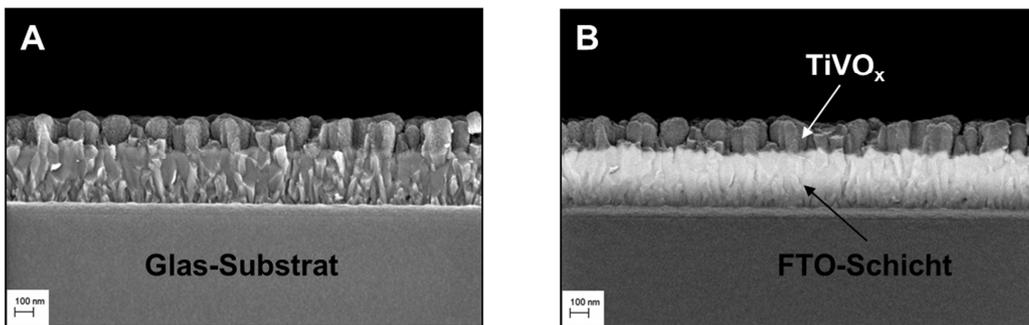


Abb. 5-100. REM-Aufnahmen der Bruchkante (A, B) von TiVO_x -Schichten auf FTO-Glas, hergestellt durch Sputterverfahren. (B) verdeutlicht den Materialkontrast der einzelnen Schichten durch Aufnahme der Rückstreuelektronen.

Die Schichtdicke der leicht gelblichen TiVO_x -Schichten beträgt ungefähr 100 nm. Anhand der UV/Vis-Spektren und $L^*a^*b^*$ -Werte in Abb. 5-101 wird die hohe visuelle Transmission τ_v von etwa 93 % im gesamten sichtbaren Bereich deutlich.

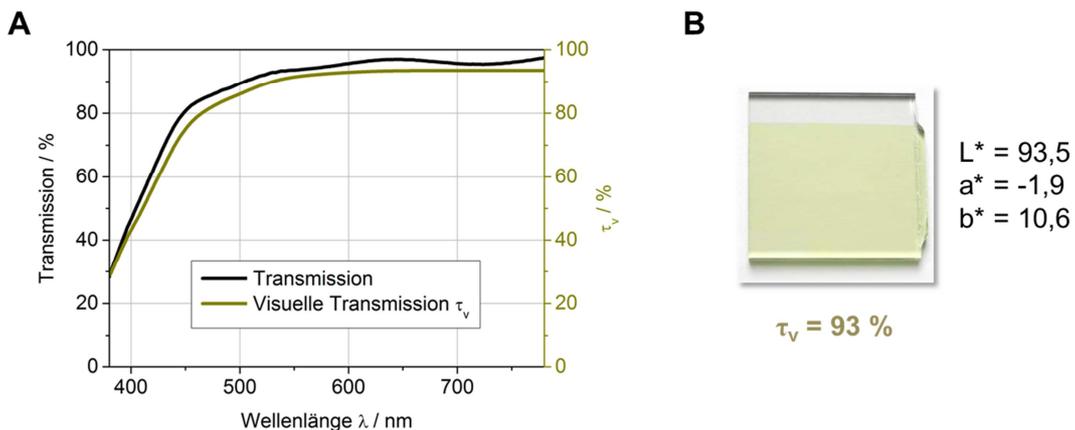


Abb. 5-101. UV/Vis-Spektrum und visuelle Transmission τ_v in Abhängigkeit der Wellenlänge (A) sowie $L^*a^*b^*$ -Werte (B) einer etwa 100 nm dicken TiVO_x -Schicht auf FTO-Glas.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Multiplikation mit dem τ_v -Wert des FTO-beschichteten Glas-Substrats, der bei 84 % liegt, kommt man auf eine visuelle Gesamttransmission der TiVO_x -Schicht mit dem FTO-Glas von 78 %. Das elektrochemische Verhalten einer TiVO_x -Schicht ist in den nachfolgenden Abbildungen zu sehen. Es ist bekannt, dass dieses System schwach elektrochrom ist und sich die Farbe bei Reduktion und gleichzeitiger Ionen-Interkalation von hellgelb ($\text{V}_2^{5+}\text{O}_5^{2-}$) nach hellgrau/-braun ($\text{M}_x^+\text{V}_{2-x}^{5+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_5^{2-}$) ändert, wodurch sich auch die visuelle Transmission τ_v verringert.^[44] Mittels CV-Messungen über 500 Zyklen wurde das Redoxverhalten der Titanvanadiumoxid-Schichten auf FTO-Glas untersucht.

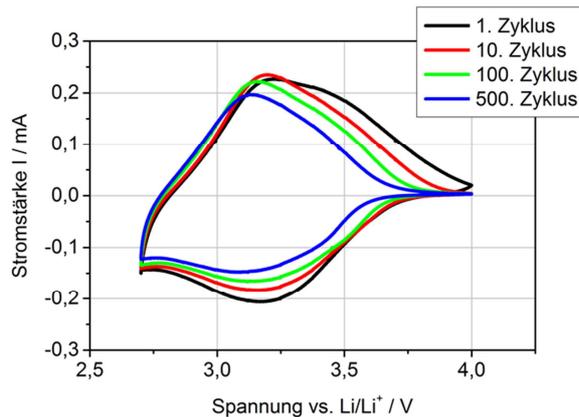


Abb. 5-102. Cyclovoltammogramme einer 100 nm dicken TiVO_x -Schicht auf FTO-Glas, aufgenommen mit einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Ladungsdichte, die aus den Lade- und Entladekurven ermittelt werden kann (siehe Abb. 5-103), beträgt etwa $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Stromdichte von $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und nimmt nach 500 Zyklen nur geringfügig ab. Die Coulomb-Effizienz liegt bei mittleren Stromdichten von 10 bis $250 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ über 95 %, fällt aber bei höheren Stromdichten schnell ab. Die Ladungsdichte der TiVO_x -Schichten ist ausreichend, um die Ladung der Fe-MEPE- oder ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten, die um ein Vielfaches geringer sind, reversibel zu speichern.

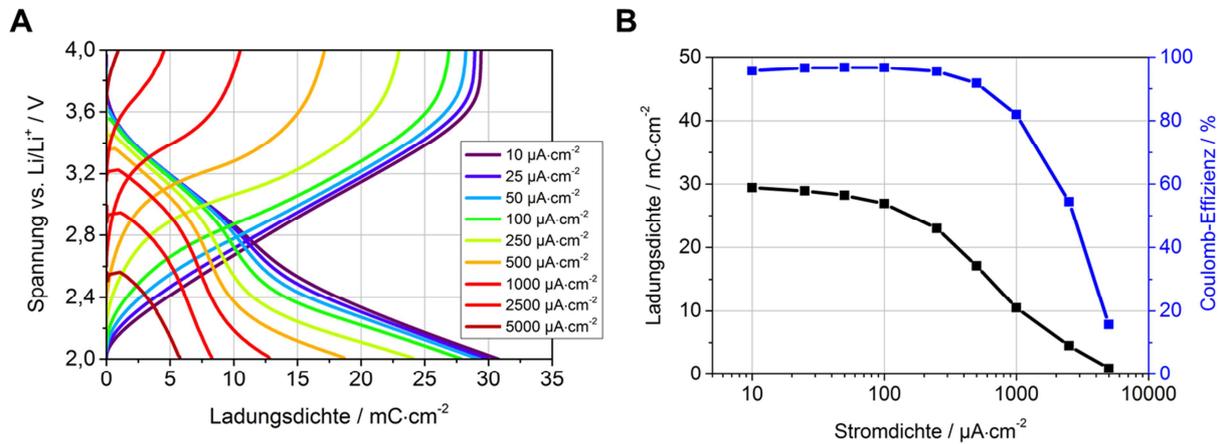


Abb. 5-103. (A) Lade-/Entladekurven einer 100 nm dicken TiVO_x -Schicht auf FTO-Glas. (B) Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen der Schicht bei 4,0 V vs. Li/Li^+ und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte.

Die TiVO_x -Schichten sind deutlich stabiler als reine Vanadiumoxid-Schichten, die nicht vollständig reversibel sind und bereits nach wenigen hundert Zyklen einen Verlust an Ladungsdichte zeigen.^[101]

5.4.3 Preußisch Blau (PB)

Ein weiteres Material für die Gegenelektrode ist PB, das im Gegensatz zu TiVO_x ein komplementäres Schaltverhalten zu Fe-MEPE besitzt. Im Ausgangszustand, d. h. direkt nach der Beschichtung, sind sowohl die PB- als auch die Fe-MEPE-Schichten bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten blau gefärbt. Dies hat den Vorteil, dass die Dunkeltransmission in einer elektrochromen Zelle aus Fe-MEPE und PB noch geringer wird, da PB zusätzlich zu Fe-MEPE die optische Dichte im sichtbaren Bereich verringert. Die Farbe der PB-Schichten variiert je nach Schichtdicke von hellblau bis dunkelblau, wohingegen die Fe-MEPE- bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten ab einer bestimmten Schichtdicke eine blau-violette Färbung zeigen.

Die galvanostatische Abscheidung der PB-Schichten aus wässrigen Eisen(III)salz-Lösungen auf leitfähigen Substraten wurde mit Hilfe einer elektrophoretischen Tauchlackierungsanlage (ETL-Anlage) durchgeführt. Bei konstanter Stromdichte J und entsprechender Zeit t kann die gewünschte (nominale) Abscheidkapazität ($= J \cdot t$) der PB-Schicht genau eingestellt werden. Anhand der UV/Vis-Spektren in Abb. 5-104 erkennt man, dass die optische Dichte und die Schichtdicke mit der nominalen Abscheidkapazität zunehmen. Das Maximum der Peaks liegt bei 710 nm (IVCT-Übergang).

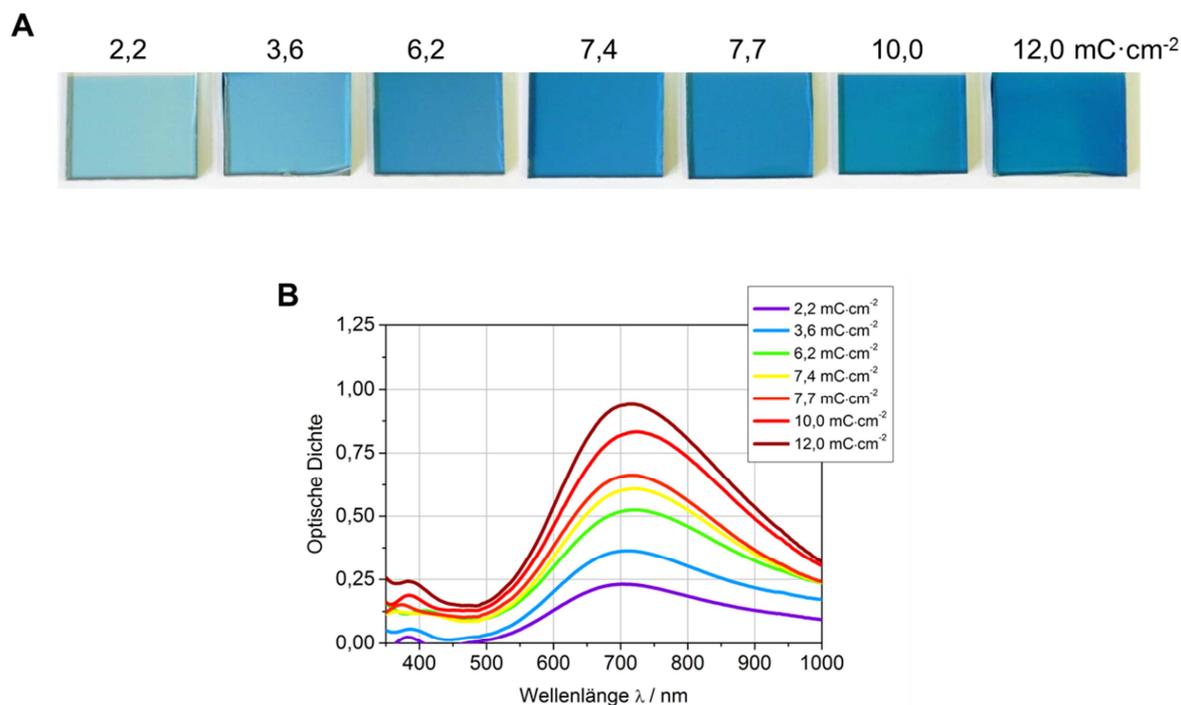


Abb. 5-104. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) von galvanostatisch abgeschiedenen PB-Schichten mit unterschiedlichen nominalen Abscheidekapazitäten.

Weitere optische Eigenschaften der PB-Schichten mit unterschiedlichen nominalen Abscheidekapazitäten, wie Farbwerte ($L^*a^*b^*$), Haze und visuelle Transmission τ_v im Dunkelzustand, sind in Tab. 5-18 beschrieben. Die Farb- und τ_v -Werte nehmen mit zunehmender nominaler Abscheidekapazität und folglich höherer Schichtdicke ab.

Tab. 5-18. Optische Daten der PB-Schichten auf FTO-Glas mit unterschiedlichen nominalen Abscheidekapazitäten.

| Nominale Abscheidekapazität / mC·cm ⁻² | L* | a* | b* | Haze / % | τ_v / % |
|---|------|-------|-------|----------|--------------|
| 2,2 | 94,4 | -8,1 | -10,8 | -0,1 | 85 |
| 3,6 | 91,0 | -12,4 | -12,6 | 0,0 | 77 |
| 6,2 | 84,7 | -15,2 | -11,5 | 0,1 | 64 |
| 7,4 | 83,6 | -17,2 | -14,1 | 0,1 | 61 |
| 7,7 | 81,5 | -17,7 | -15,8 | 0,1 | 57 |
| 10,0 | 78,2 | -20,0 | -18,1 | 0,4 | 55 |
| 12,0 | 75,5 | -23,0 | -19,2 | 0,7 | 47 |

Ergebnisse und Diskussion

Mit steigender nominaler Abscheidkapazität nimmt der Haze leicht zu, bleibt aber bei allen Schichten unter 1 %. Die REM-Aufnahme der Oberfläche (siehe Abb. 5-105 A) zeigt die bekannte körnige PB-Schichtstruktur. Die Schichtdicke lässt sich anhand der Bruchkante bestimmen und beträgt bei einer PB-Schicht mit einer nominalen Abscheidkapazität von $3,6 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas etwa 80 nm.

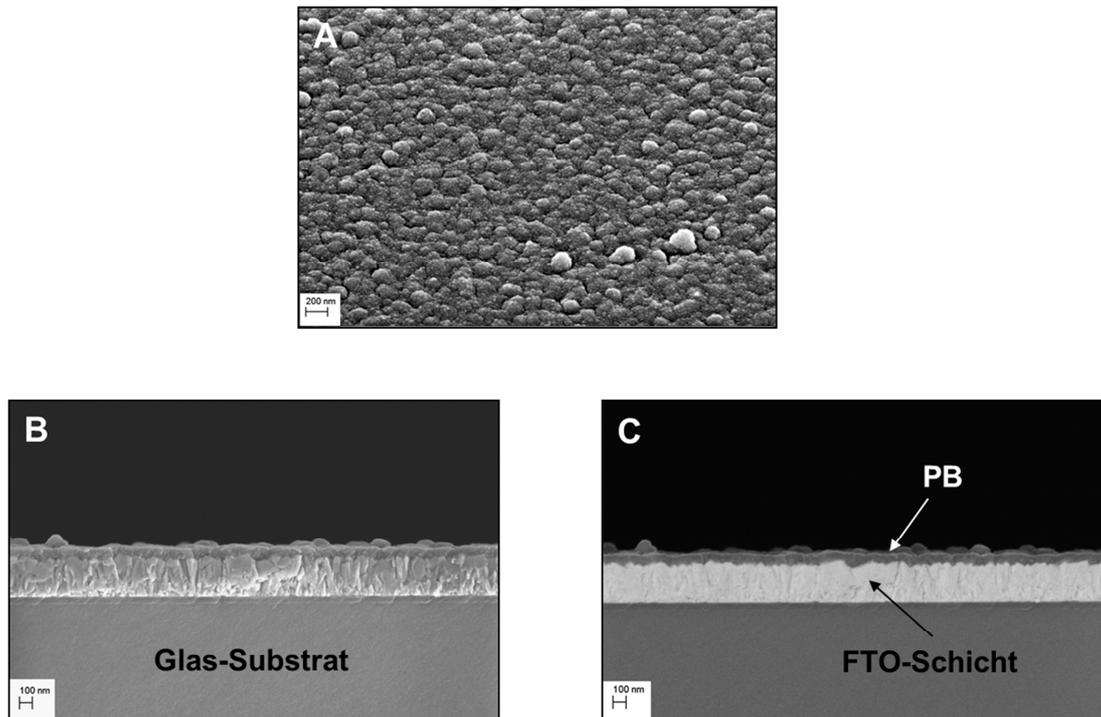


Abb. 5-105. REM-Aufnahmen der Oberfläche (A) und der Bruchkante (B, C) einer PB-Schicht mit einer nominalen Abscheidkapazität von $3,6 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas, hergestellt mittels galvanostatischer Abscheidung. Der Materialkontrast der einzelnen Schichtkomponenten ist in (C) dargestellt.

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität der PB-Schichten in Abb. 5-106 zeigen, dass PB bis etwa $130 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist und erst bei höheren Temperaturen die Intensität der *Intervalence Charge Transfer* (IVCT)-Bande abnimmt und PB dadurch irreversibel zerstört wird. Die Farbe der Schichten ändert sich von hellblau zu gelblich-braun.

Ergebnisse und Diskussion

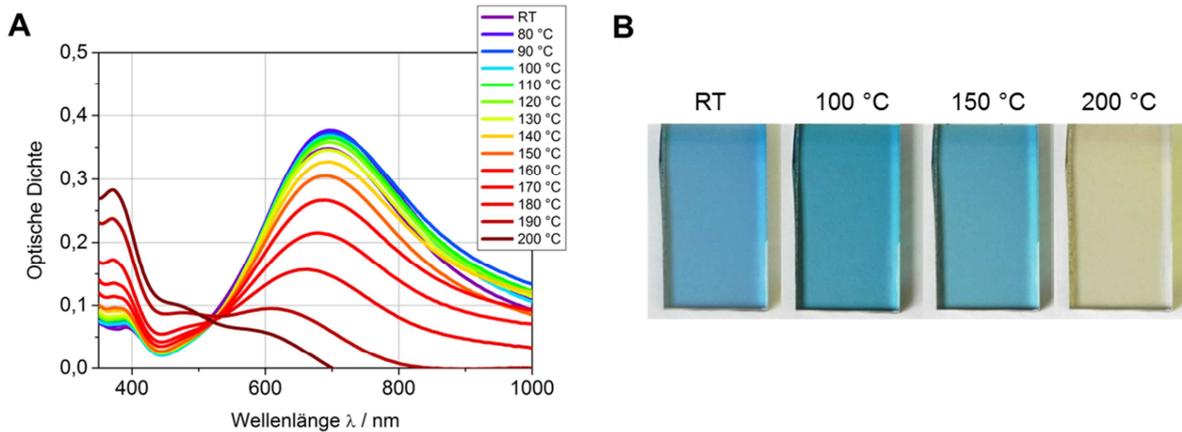


Abb. 5-106. UV/Vis-Spektren (A) und Fotos (B) einer PB-Schicht auf FTO-Glas mit einer nominalen Abscheidekapazität von $3,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, die für jeweils 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurde.

Durch die galvanostatische Abscheidung der PB-Schichten lässt sich die Ladungsdichte der PB-Gegenelektrode entsprechend der Arbeitselektrode in einem elektrochromen Element exakt anpassen. Die Schichtdicke und die optische Dichte hängen dabei linear von der nominalen Abscheidekapazität ab (Abb. 5-107 A). Um zu untersuchen, ob die nominale Abscheidekapazität auch den gemessenen Ladungsdichte der PB-Schichten nach dem Entladen bei $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ entspricht, wurden die Proben bei unterschiedlichen Stromdichten geladen und wieder entladen. Die dazugehörigen Cyclovoltammogramme sowie Lade- und Entladekurven befinden sich im Anhang in Abb. 8-51. Die Abhängigkeit der Ladungsdichte der PB-Schichten von der nominalen Abscheidekapazität bei bestimmten Stromdichten ist in Abb. 5-107 B zu sehen.

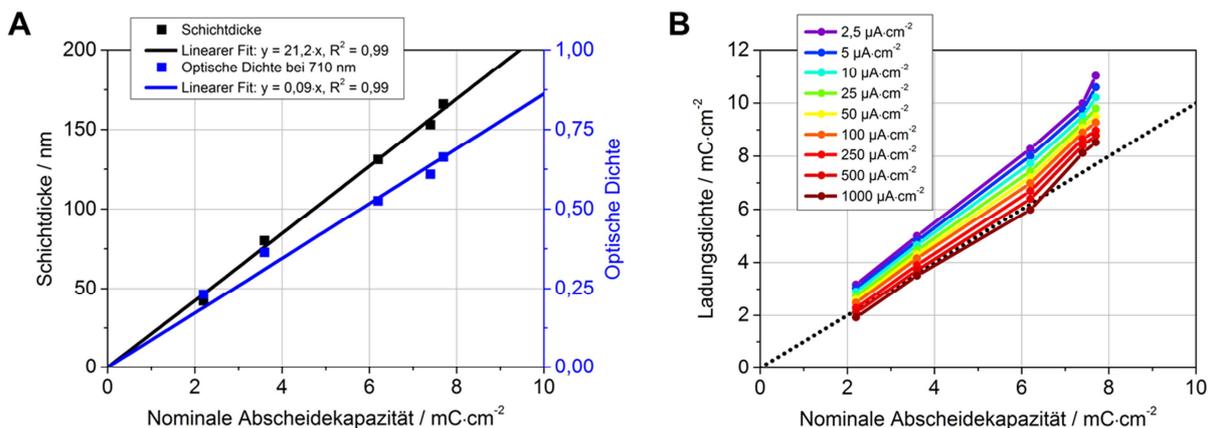
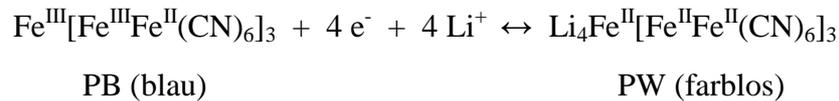


Abb. 5-107. Lineare Abhängigkeit der Schichtdicke und der optischen Dichte am Maximum der MMCT-Bande bei 710 nm von der nominalen Abscheidekapazität (A) sowie Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und der nominalen Abscheidekapazität (B) der PB-Schichten auf FTO-Glas. Die gestrichelte Linie symbolisiert eine Gerade, bei der die Ladungsdichte genau der nominalen Abscheidekapazität entspricht.

Ergebnisse und Diskussion

Es zeigt sich, dass die Ladungsdichte der PB-Schichten bei geringen Stromdichten größer als die nominalen Abscheidekapazitäten sind, d. h. die PB-Schichten können generell mehr Ladung aufnehmen als durch die nominale Abscheidekapazität bestimmt ist. Der Grund hierfür ist, dass bei der Redoxreaktion von Preußisch Blau (PB) nach Preußisch Weiß (PW) bis zu 4 Elektronen übertragen werden können, wie man anhand der nachfolgenden Gleichung sieht.^[201]



Demnach ist die Ladungsdichte der PB-Schichten theoretisch um den Faktor 4/3 größer als die nominale Abscheidekapazität, was mit den gemessenen Werten bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ annähernd übereinstimmt. In Abb. 5-108 ist das Cyclovoltammogramm einer PB-Schicht mit $3,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas dargestellt. Da PB ein anodisch färbendes elektrochromes Material ist, werden die PB-Schichten im Gegensatz zu Fe-MEPE (vgl. Abb. 2-7) bei der Reduktion im Spannungsbereich von etwa 3,6 bis 2,5 V vs. Li/Li⁺ farblos (Laden) und bei der Oxidation, die bei etwa 2,5 bis 3,6 V vs. Li/Li⁺ auftritt, blau (Entladen). Nach dem Oxidationsprozess geht der Strom bei 4,0 V vs. Li/Li⁺ nicht auf Null zurückgeht, was auf eine partielle Oxidation von PB zu Preußisch Grün (PG) zurückzuführen ist. Dieser Prozess ist diffus, weshalb kein diskreter Peak zu sehen ist. Bei höheren Spannungen (> 4,0 V) vs. Li/Li⁺ findet eine irreversible Oxidation zu Preußisch Braun (PX) statt. Die Lade- und Entladekurven zeigen, dass sich die PB-Schicht von 4,0 bis 2,0 V laden und von 2,0 bis 4,0 V vs. Li/Li⁺ wieder entladen lässt. In Abb. 5-108 B ist bei Stromdichten von 1 und $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sowie einer Spannung von 3,7 V vs. Li/Li⁺ die Reaktion von PB zu PG durch ein leichtes „Abknicken“ der Entladekurven zu erkennen. Die Ladungsdichte nimmt dabei mit zunehmender Stromdichte ab. Die Kurven verlaufen symmetrisch, wodurch eine hohe Coulomb-Effizienz (> 95 %) im Stromdichtebereich von 50 bis $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wird.

Ergebnisse und Diskussion

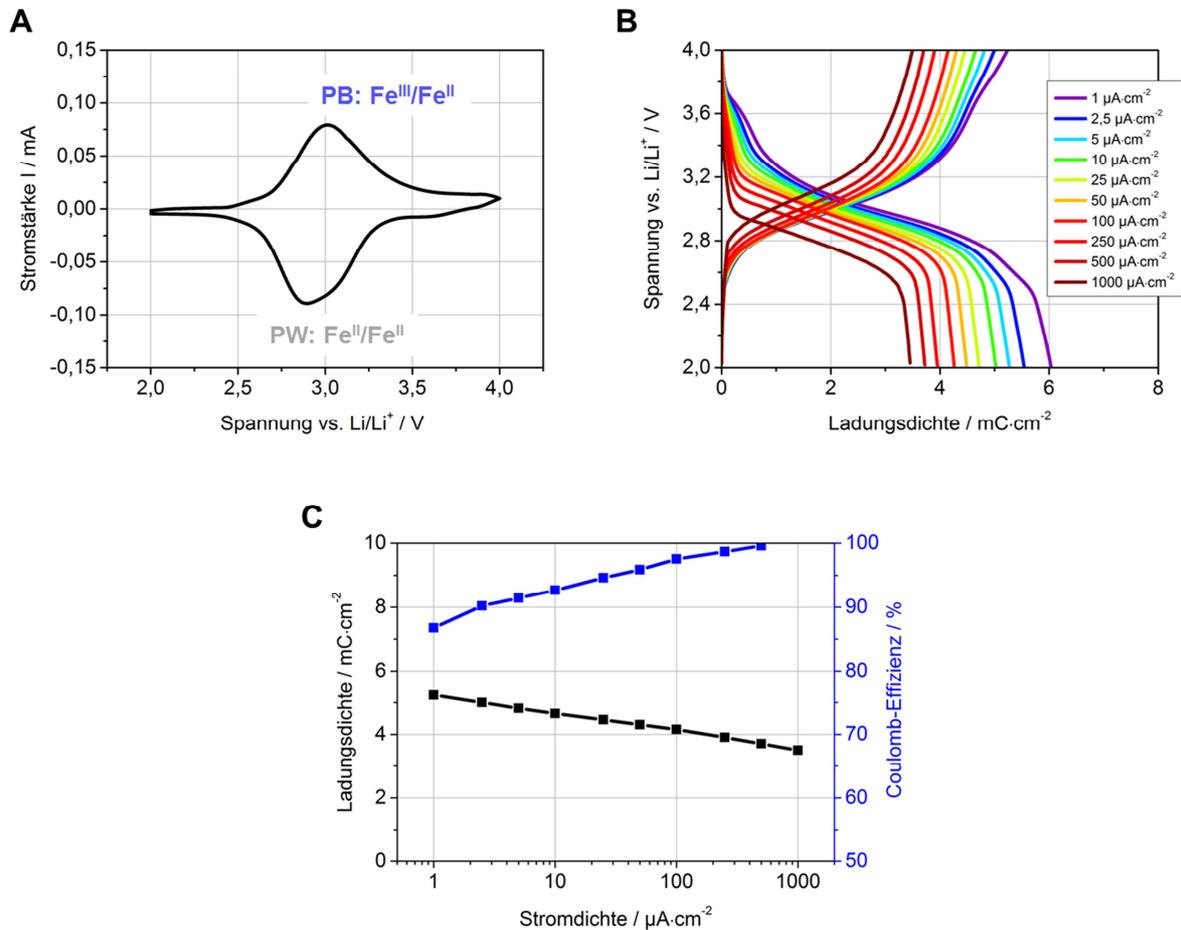


Abb. 5-108. Cyclovoltammogramm bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A), Lade- und Entladekurven (B) sowie Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen bei $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und der Coulomb-Effizienz von der Stromdichte einer PB-Schicht auf FTO-Glas mit einer nominalen Abscheidkapazität von $3,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

Im Vergleich zu Fe-MEPE (siehe Abb. 5-35) ist der Ein- und Ausbau der Ionen langsamer, da die Kurven beim Laden von $4,0$ bis $2,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (Reduktion) und beim Entladen von $2,0$ bis $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (Oxidation) am Ende etwas flacher ansteigen. Folglich wird in einem elektrochemischen Element aus Fe-MEPE als Arbeitselektrode und PB als Gegenelektrode die Schaltgeschwindigkeit durch die PB-Schicht limitiert. Anhand der UV/Vis-Spektren im Dunkel- und Hellzustand erkennt man, dass der visuelle Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ mit 32% geringer als bei Fe-MEPE-Schichten mit der gleichen Ladungsdichte ist. Die PB-Schichten sind im reduzierten Zustand vollkommen farblos. Die visuelle Transmission im Hellzustand liegt dennoch nur bei 91% , da das verwendete FTO-Glas nicht vollkommen transparent ist (vgl. Abb. 5-2).

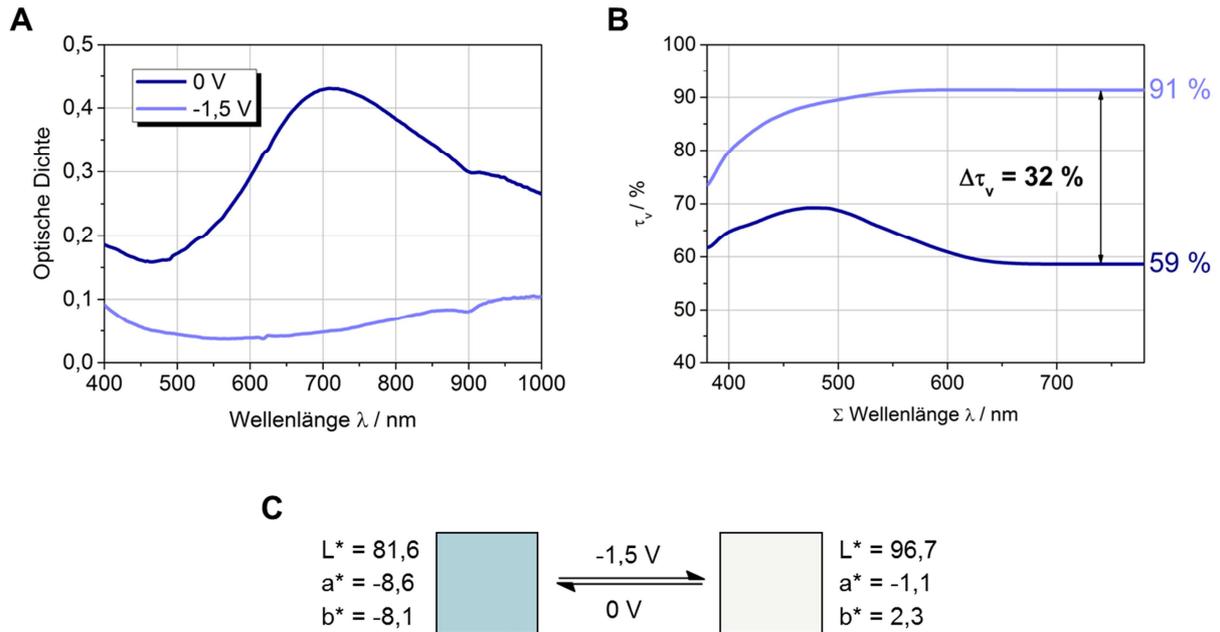


Abb. 5-109. UV/Vis-Spektren (A), Bestimmung der visuellen Transmission τ_v durch Integration der Transmissionsspektren im sichtbaren Spektralbereich (B) und Colorimetrie-Messungen (C) während des Schaltvorgangs einer PB-Schicht auf FTO-Glas mit einer nominalen Abscheidekapazität von $3,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

Die optische Dichte am Maximum der IVCT-Bande bei 710 nm geht von 0,43 im blauen auf 0,05 im farblosen Zustand zurück. Die Einfärbeeffizienz η der PB-Schicht mit einer nominalen Abscheidekapazität von $3,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt ungefähr $-106 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ und die visuelle Einfärbeeffizienz η_v etwa $-52 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$. Die η -Werte sind negativ, da PB im Gegensatz zu Fe-MEPE ein anodisch färbendes elektrochromes Material ist. Nachdem in den bisherigen Kapiteln die Herstellung und Charakterisierung der elektrochromen Dünnschichten für die Arbeits- und Gegenelektrode im Vordergrund standen, werden in Kap. 5.5 elektrochrome Elemente bestehend aus Fe-MEPE- bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten als Arbeits- elektrode und unterschiedlichen Gegenelektroden, wie TiVO_x , PB oder V_2O_5 , untersucht.

5.5 Elektrochrome Elemente (ECDs)

Anhand geeigneter elektrochromer Elemente (ECDs) sollen die Fe-MEPE- oder ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten als Arbeitselektrode in Kombination mit den Gegenelektroden-Materialien TiVO_x, PB oder Vandiumpentoxid (V₂O₅) und einem flüssigen bzw. gelförmigen Elektrolyten untersucht werden. Gemäß dem Aufbau eines Fe-MEPE-basierten ECDs mit vier aktiven Schichten, das von Higuchi et al. in der Literatur beschrieben wurde,^[202] wurde zunächst ein ECD aus einer reinen Fe-MEPE-Schicht und einer ITO-Gegenelektrode gebaut und deren elektrochromen Eigenschaften untersucht. Es zeigt sich, dass dieses elektrochrome Element zwar für einige Zyklen stabil von blau nach farblos schaltet, aber keine ausreichende Zyklenstabilität zeigt. Nach 1000 Zyklen schaltet die elektrochrome Zelle nicht mehr (vgl. Abb. 5-99).

Im Vergleich dazu wurde ein elektrochrome Element bestehend aus einer 185 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas als WE, einer 100 nm dicken TiVO_x-Schicht auf FTO-Glas als CE und einem gelförmigen Elektrolyten (1 M LiClO₄ in PC mit 20 wt% PMMA) assembliert und das Schaltverhalten mittels *in-situ* spektroelektrochemischer Messungen untersucht (Abb. 5-110).

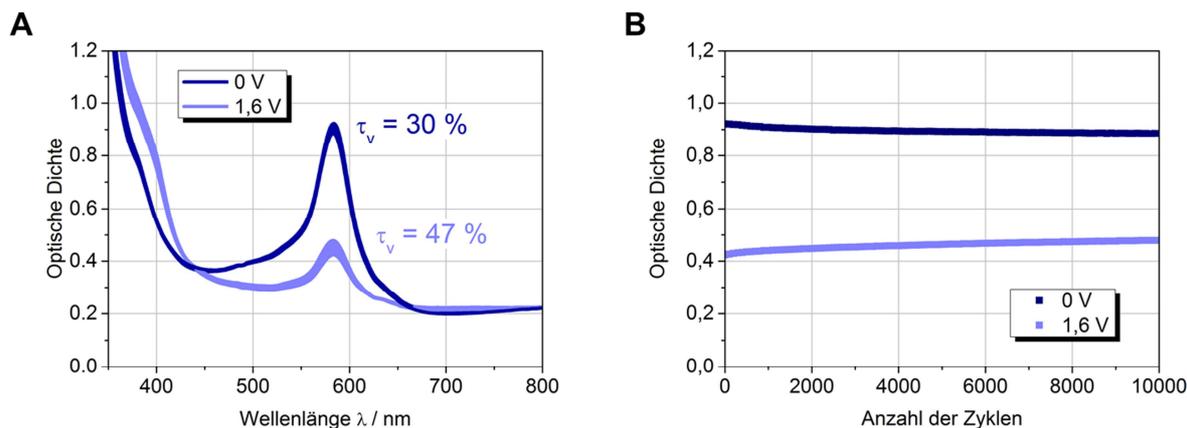


Abb. 5-110. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen (A) und Zyklenstabilität (B) eines ECDs ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) mit einer 185 nm dicken Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas als WE und einer TiVO_x-Schicht auf FTO-Glas als CE. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC mit 20 wt% PMMA verwendet.

Das Schaltverhalten von blau-violett nach hellgelb ist stabil über 10.000 Zyklen, wobei die MLCT-Bande von Fe-MEPE bei einer Spannung von 1,6 V nicht vollständig verschwindet. Eine Ursache könnte sein, dass sich ein Teil der Fe-MEPE-Schicht in dem Elektrolyten auflöste und folglich nicht mehr schaltbar war. Mit dem bloßen Auge waren die gelösten blauen Fe-MEPE-Partikel im Elektrolyten des elektrochromen Elements nicht sichtbar. Das Problem ist, dass sich die Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] ab einer bestimmten Schichtdicke im flüssigen Elektrolyten 1 M LiClO₄ in PC, dessen Viskosität mit PMMA etwas erhöht wurde, in der Vollzelle auflösen. Für die Untersuchung von elektrochromen Elementen mit diesem Elektrolyten ist somit eine stabilere Fe-MEPE-Schicht durch Einbettung in eine Hybridpolymer-Matrix notwendig. Zu dem Zweck wird in Kapitel 5.5.1

und 5.5.2 das Schaltverhalten eines ECDs mit einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht als WE sowohl mit einer TiVO_x- und als auch mit einer PB-Schicht als CE aufgezeigt.

5.5.1 ECD mit ORMOCER[®]/Fe-MEPE und TiVO_x

Die CV-Messungen zeigen die Oxidations- und Reduktionspeaks eines ECDs mit einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht (WE) und einer TiVO_x-Schicht (CE) sowie einem Flüssigelektrolyten, dessen Viskosität mit einem Zusatz von 20 wt% PMMA etwas erhöht wird. Um Luft- und Wassereinschlüsse zu vermeiden, wird die Zelle in der Glovebox gebaut und mit einer Butylschnur versiegelt. Die Spannung wurde ohne Referenzelektrode gemessen. Abb. 5-111 zeigt, dass sich das anodische Spitzenpotential bei der Oxidation von Fe(II) nach Fe(III) mit zunehmender Zyklenzahl von 1,15 V nach 1,45 V verschiebt, was durch die unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen der beiden elektrochromen Materialien hervorgerufen werden kann.

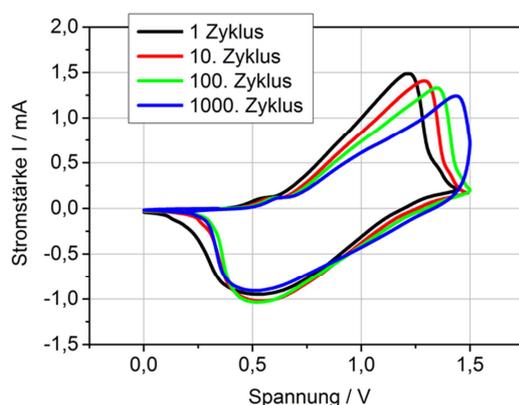


Abb. 5-111. Cyclovoltammogramme mit einer Scanrate von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ während des 1., 10., 100. und 1000. Schaltzyklus eines ECDs ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) mit einer ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schicht (1:1) als WE und einer TiVO_x-Schicht als CE. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC mit 20 wt% PMMA eingesetzt.

In-situ spektroelektrochemische Messungen in Abb. 5-112 zeigen, dass die Änderung der optischen Dichte und der visuellen Transmission $\Delta\tau_v$ auch nach 1000 Schaltzyklen erhalten bleibt.

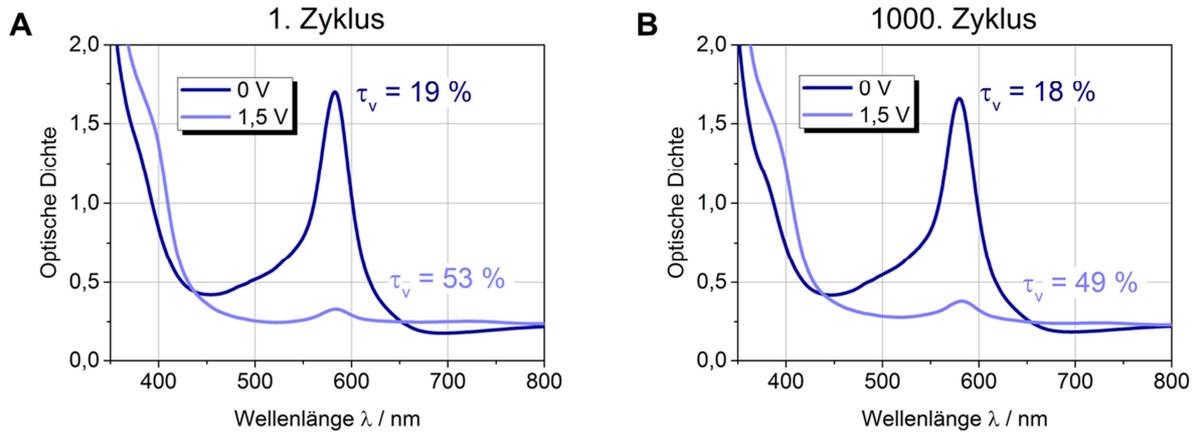


Abb. 5-112. *In-situ* spektroelektrochemische Messung während des 1. und 1000. Schaltzyklus eines ECDs ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) mit einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) als WE und einer TiVO_x-Schicht als CE. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC mit 20 wt% PMMA verwendet.

Fe-MEPE schaltet bei einer Spannung von etwa 1,5 V, da die MLCT-Bande bei 580 nm fast vollständig verschwindet. Die leichte gelb-braune Färbung im Hellzustand wird vor allem durch die TiVO_x-Elektrode verursacht, die im reduzierten Zustand eine grau-braune Färbung aufweist. Dadurch wird im Hellzustand lediglich eine visuelle Transmission τ_v von 53 % beim ersten Schaltzyklus erreicht. Der τ_v -Wert im Dunkelnzustand liegt bei 19 %. Folglich beträgt der visuelle Transmissionhub $\Delta\tau_v$ während des ersten Schaltvorgangs 34 %, der nach 1000 Zyklen auf 31 % zurückgeht. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass die elektrochromen Elemente aus einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht und einer TiVO_x-Schicht langzeitstabil sind und auch nach 1000 Schaltzyklen reversibel von blau-violett nach gelblich-braun schalten. Die Schaltzeit einer Zelle der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ beträgt nur wenige Sekunden. Die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten lösten sich nicht im Elektrolyten auf.

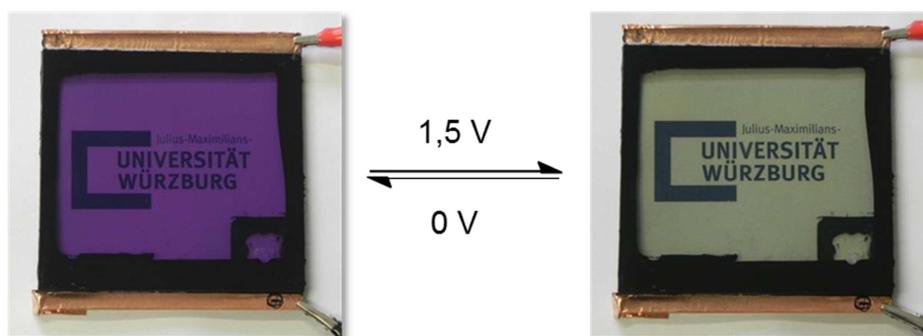


Abb. 5-113. Fotos des Dunkel- und Hellzustands eines ECDs ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) mit einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) als WE und einer TiVO_x-Schicht als CE. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC mit 20 wt% PMMA verwendet und der Rand wurde mit einer Butylschnur versiegelt. Die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht ist der Pluspol (schwarzes Kabel) und die TiVO_x-Elektrode der Minuspol (rotes Kabel).

Es zeigt sich, dass TiVO_x -Schichten generell als Gegenelektrode geeignet sind, aber die visuelle Transmission im Hellzustand deutlich verringert wird, da die TiVO_x -Schicht im reduzierten Zustand nicht komplett farblos ist. Um die Helltransmission zu verbessern, eignet sich ein komplementär schaltendes Material, wie beispielsweise Preußisch Blau, sehr gut. Zudem wird die visuelle Transmission im Dunkelzustand durch die zusätzliche Absorptionsbande von PB bei 710 nm verringert. Dadurch sollte ein höherer $\Delta\tau_v$ -Wert in den elektrochromen Elemente erreicht werden.

5.5.2 ECD mit ORMOCER[®]/Fe-MEPE und PB

Die elektrochrome Zelle besteht aus einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) mit einer Ladungsdichte von $1,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ als Arbeitselektrode, einer überdimensionierten PB-Gegenelektrode mit einer Ladungsdichte von $3,3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ als Gegenelektrode und einem flüssigen Elektrolyten (1 M LiClO_4 in PC). Die CV-Messungen, die ohne Referenzelektrode durchgeführt wurden, zeigen das Schaltverhalten während des 1. und 720. Zyklus.

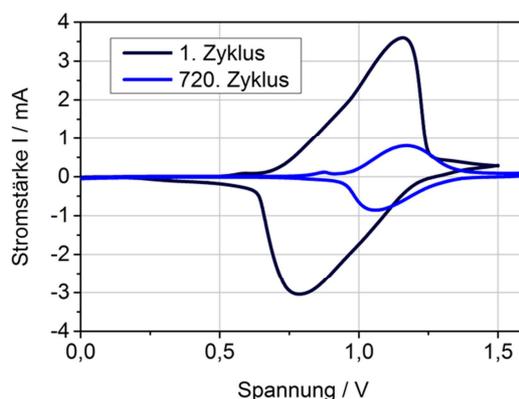


Abb. 5-114. Cyclovoltammogramme mit einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ eines ECDs mit einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) und einer PB-Schicht mit einer nominalen Abscheidekapazität von $3,3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas während des 1. und 720. Zyklus. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

Der Entfärbeprozess, bei dem Fe-MEPE oxidiert und PB reduziert wird, erstreckt sich über einen Spannungsbereich von etwa 0,7 bis 1,2 V. Im Gegenzug wird PB oxidiert und Fe-MEPE reduziert, was zur Folge hat dass sich die Zelle wieder einfärbt. Anhand der Lade- und Entladekurven (siehe Anhang Abb. 8-52) lässt sich die Ladungsdichte des ECDs ermitteln. Diese beträgt $2,02 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei einer Stromdichte von $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, bei der die Coulomb-Effizienz mit etwa 95 % auch am höchsten ist. Bei größeren und kleineren Stromdichten verlaufen die Lade- und Entladekurven nicht mehr symmetrisch und die Coulomb-Effizienz nimmt ab. Im Vergleich zum elektrochromen Element mit TiVO_x als Gegenelektrode, ist die elektrochrome Zelle aus ORMOCER[®]/Fe-MEPE und PB noch nicht langzeitstabil. Im Laufe von 720 Zyklen nimmt die Ladungsdichte der Zelle deutlich ab, obwohl die Zelle noch reversibel schaltet. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass die Ladungsdichte der beiden

Ergebnisse und Diskussion

elektrochromen Schichten nicht genau aufeinander abgestimmt ist oder teilweise eine irreversible Oxidation von PB über Preußisch Grün nach Preußisch Braun stattfindet. Da die ECDs nicht in trockener Atmosphäre (z. B. in einer Glovebox oder einem Trockenraum) assembliert wurden, könnte ein weiteres Problem die Wasserbestandteile in den Vollzellen darstellen, die dazu führen können, dass sich um die Li^+ -Ionen eine Hydrathülle bildet und folglich eine Einlagerung in die PB-Schicht aufgrund der Ionengröße verhindert wird.

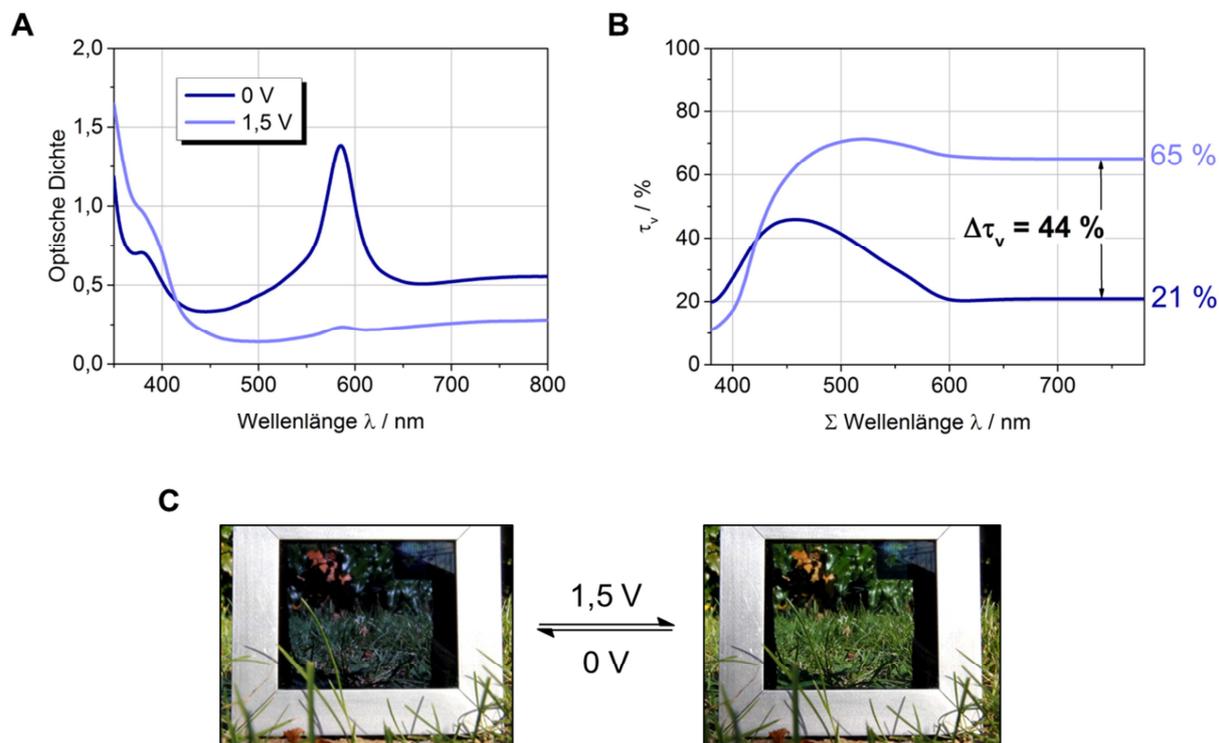


Abb. 5-115. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen (A, B) und Fotos (C) des Dunkel- und Hellzustands eines ECDs mit einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) und einer PB-Schicht mit einer nominalen Abscheidkapazität von $3,3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC eingesetzt.

An den UV/Vis-Spektren in Abb. 5-115 erkennt man die Überlagerung der beiden Einzelspektren von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE (3:1) und PB. Die MLCT-Bande ist im Vergleich zur einzelnen ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (vgl. Abb. 5-81) in dem elektrochromen Element zu niedrigeren Wellenlängen verschoben und liegt bei 585 nm. Die breite Bande bei 680 nm ist dem IVCT-Übergang der PB-Schicht zuzuordnen, die auch bei 1,5 V nicht vollständig verschwindet, da die PB-Gegenelektrode eine höhere Ladungsdichte als die ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht hat und folglich keine optimale Ladungsblancierung zwischen den beiden Elektroden vorliegt. Auch ein Teil der Fe-Zentren des Fe-MEPE sind nicht vollständig oxidiert, da noch ein Restpeak bei 585 nm vorhanden ist. Die spektroelektrochemischen Messungen während der ersten Schaltzyklen ergeben im Dunkelzustand bei 0 V eine visuelle Transmission τ_v von 21 % und im Hellzustand bei einer angelegten Spannung von 1,5 V einen τ_v -Wert von 65 %. Somit ergibt sich ein visueller Transmissionsunterschied von $\Delta\tau_v = 44\%$, der nach 720 Zyklen aufgrund der geringen Zyklenstabilität deutlich geringer ist. Im Vergleich zu den elektrochromen Elementen mit

Ergebnisse und Diskussion

einer TiVO_x -Gegenelektrode wird eine deutliche Verbesserung von τ_v im Hellzustand erzielt, da beide Materialien komplementär zueinander schalten und bei einer Spannung von 1,5 V farblos werden. Die Einfärbefizienz η dieser Zelle beträgt etwa $570 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und die visuelle Einfärbefizienz η_v ungefähr $218 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Diese Werte sind etwas höher als die der reinen Fe-MEPE bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten, da durch die elektrochrome PB-Schicht als Gegenelektrode die optische Dichte im Dunkelzustand zusätzlich erhöht und dadurch der Transmissionshub vergrößert wird. Es konnte gezeigt werden, dass eine elektrochrome Zelle aus Fe-MEPE oder ORMOCER[®]/Fe-MEPE und PB prinzipiell funktioniert, aber der visuelle Transmissionshub $\Delta\tau_v$ und die Zyklenstabilität noch verbessert werden kann. Ein Ansatz wäre, die Ladungsdichte der Elektroden exakt aufeinander abzustimmen bzw. die PB-Elektrode etwas (ungefähr 10 bis 20 %) überzudimensionieren. Wie Abb. 5-116 zeigt, wird dadurch der Unterschied der visuellen Transmission $\Delta\tau_v$ zwischen Dunkel- und Hellzustand deutlich verbessert und beträgt bei einem elektrochromen Element mit angepassten Elektroden etwa 55 %. Die angelegte Spannung beträgt 2,5 V. Das untersuchte elektrochrome Element besteht aus einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht (3:1) mit einer Ladungsdichte von $4,0 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer PB-Schicht, die 20 % überdimensioniert wurde und eine nominale Abscheidekapazität von $4,8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ hatte. Als Substrat wurde jeweils FTO-Glas verwendet.

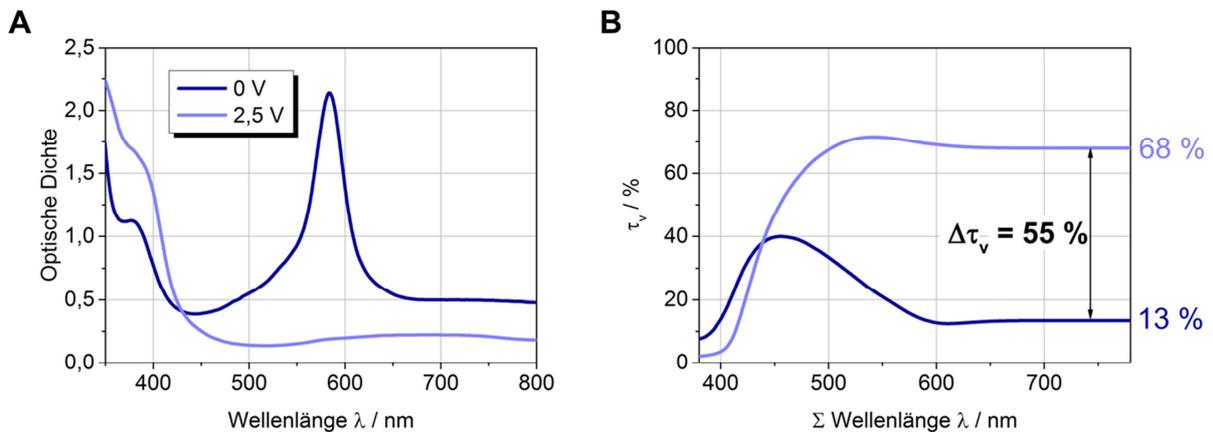


Abb. 5-116. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen des Dunkel- und Hellzustands eines ECDs mit angepassten Elektroden aus ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE (3:1) und PB mit einer nominalen Abscheidekapazität von $4,8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

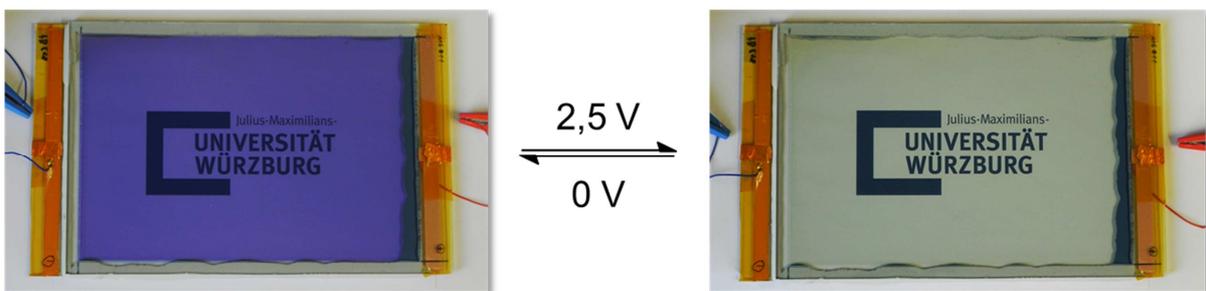


Abb. 5-117. Fotos des Dunkel- und Hellzustands eines ECDs ($20 \times 30 \text{ cm}^2$) aus ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE (3:1) und PB mit einer nominalen Abscheidekapazität von $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf FTO-Glas, Elektrolyt: 1 M LiClO_4 in PC mit 15 wt% PMMA. Die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht ist der Pluspol (rotes Kabel) und die PB-Elektrode der Minuspol (blaues Kabel).

5.5.3 ECD mit ORMOCER[®]/Fe-MEPE und V₂O₅

Um das Schaltverhalten eines ECDs auf der Basis von Fe-MEPE zu untersuchen, wurden XANES-Messungen an der BAM in Berlin durchgeführt. Da für diese Untersuchungen Glas-Substrate zu dick sind, wurde ein flexibles ECD mit einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht (3:1) sowie einer V₂O₅-Schicht auf PET-ITO-Folie verwendet. Die V₂O₅-Elektrode wurde mittels Schleuderbeschichtung hergestellt. Die XANES-Messungen wurde an der K-Kante von Eisen (7112 eV) bei einer angelegten Spannung von 0 V (Dunkelzustand) und 2,5 V (Hellzustand) durchgeführt. Dabei wird eine Kantenverschiebung von etwa 2,0 eV zu höheren Energien hin beobachtet, was auf eine Oxidation von Fe(II) nach Fe(III) hinweist. Die erste Ableitung der normalisierten Spektren in Abb. 5-118 C zeigt diese Verschiebung anschaulicher.

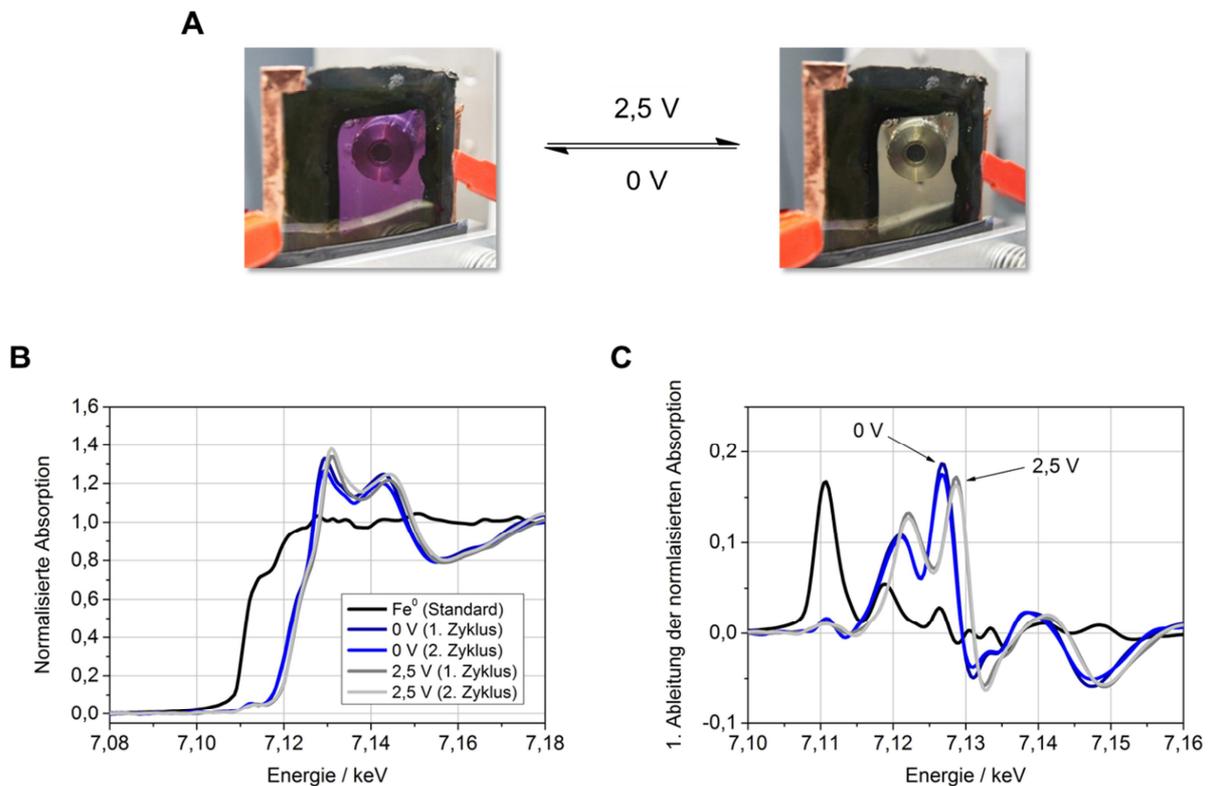


Abb. 5-118. Fotos des Schaltvorgangs (A) und XANES-Spektren (B) eines ECDs mit einer ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie (WE) und einer V₂O₅-Schicht auf PET-ITO-Folie (CE). Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO₄ in PC verwendet. Die V₂O₅-Elektrode wurde vom Fraunhofer ISC zur Verfügung gestellt.

Die Kantenverschiebung ist sowohl Maß für die Veränderung des Oxidationszustands, als auch für die mittleren Abstände (Koordination). Eine Veränderung des Oxidationszustandes zieht meistens auch eine Veränderung der Bindungsabstände nach sich, was hier nicht der Fall ist, da sich das Hauptmaximum (*white line*) nicht verändert. Somit können signifikante Strukturveränderungen ausgeschlossen werden. Das komplette Spektrum verschiebt sich und behält seine Form bei. Das ist bei Metalloxiden normalerweise nicht gegeben, weil hier

Ergebnisse und Diskussion

meistens auch eine andere Kristallstruktur vorliegt. Eine Veränderung der Bindungsabstände verursacht eine Verzerrung der Spektrenform, die eine eindeutige Bestimmung der Kantenenergie schwierig macht. Die Messungen der thermischen Stabilität der Fe-MEPE-Schichten in Abb. 5-31 zeigen, dass bei Fe-MEPE auch bei einer Strukturveränderung keine signifikante Verschiebung der K-Kante von Eisen bei 7112 eV auftritt. Der Verlauf der Kante verändert sich nur minimal. Eine quantitative Abschätzung, ob der Übergang vollständig ist, wäre nur möglich mit einem Vergleichsspektrum von Fe in genau derselben Ligandenanordnung. Man kann somit nicht genau sagen, ob alle Fe(II)-Ionen zu Fe(III)-Ionen oxidiert wurden. Der Prozess ist reversibel und reproduzierbar.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von elektrochromen (Nanokomposit-) Materialien auf der Basis des Metall-Komplexes $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und eines Metallo-supramolekularen Polyelektrolyten (Fe-MEPE) für den Einsatz in glas- und kunststoffbasierten elektrochromen Elementen (ECDs) mit elektrisch schaltbarer Transmission untersucht. Mittels Layer-by-Layer (LbL)- und Tauchbeschichtungsverfahren ist es möglich, homogene Fe-MEPE-Filme auf transparenten, leitfähigen Oxidsubstraten (TCO) herzustellen. Die eingesetzten TCO-Substrate besitzen eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich und einen geringen Flächenwiderstand, so dass in elektrochromen Elementen (ECDs) hohe Transmissionswerte im Hellzustand und kurze Schaltzeiten erzielt werden können. Als Referenzmaterial wurde $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ untersucht, um die Vorteile von polymeren Strukturen gegenüber mononuklearen Metall-Komplexen aufzuzeigen. Die rosa-violetten $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Komplexe eignen sich nicht für die Herstellung elektrochromer Dünnschichten, aufgrund der schlechten Benetzbarkeit und Haftung auf TCO-Substraten.

Dagegen besitzen Fe-MEPE hervorragende elektrochrome Eigenschaften. Fe-MEPE ist gut löslich in Alkoholen und Etheralkoholen, wobei in MeOH der größte Extinktionskoeffizient ϵ_{max} ($46.890 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) erreicht wird. Ein Vergleich zwischen LbL-assemblierten und tauchbeschichteten Fe-MEPE-Schichten zeigt, dass die elektrochromen Filme mittels Tauchbeschichtung schneller hergestellt werden können und geringere Schaltzeiten haben. Die höchste optische Qualität wird mit einem Lösungsmittelgemisch aus EtOH, MeOH und 2-Butoxyethanol erreicht. Die Schichten weisen eine homogene, defektfreie Oberfläche mit hoher Transparenz auf. Fe-MEPE-Schichten sind bis etwa $100 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur färben sie sich irreversibel grün und lassen sich nicht mehr schalten. Die Grünfärbung ist durch eine Änderung der Molekularstruktur der Fe-MEPE-Polymere bedingt. Ab einer Temperatur von etwa $100 \text{ }^\circ\text{C}$ findet ein Übergang von der Niedrigtemperatur- zu einer Hochtemperaturphase statt. Der axiale Fe-N-Abstand verringert sich dabei von $1,95$ auf $1,88 \text{ \AA}$, der äquatoriale Fe-N-Abstand vergrößert sich von $1,98$ auf $2,01 \text{ \AA}$. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass Fe-MEPE-Schichten bei Spannungen im Bereich von $3,85$ bis $4,10 \text{ V vs. Li/Li}^+$ in flüssigen organischen Elektrolyten von blau nach farblos schalten durch Oxidation von Fe(II) nach Fe(III) und bei etwa $4,00$ bis $3,75 \text{ V vs. Li/Li}^+$ färben sich die Fe-MEPE-Schichten reduktiv wieder blau. Es können hohe Coulomb-Effizienzen von etwa 94% , Färbefeffizienzen $\eta > 500 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ bei 592 nm und visuelle Transmissionsunterschiede $\Delta\tau_v$ von bis zu 58% erreicht werden. Jedoch lösen sich die Fe-MEPE-Schichten ohne Hybridpolymer (ORMOCER[®]) als Bindemittel in einigen flüssigen und gelförmigen Elektrolyten nach einigen tausend Schaltzyklen teilweise ab.

Um die Haftung und die thermische Stabilität der elektrochromen Schichten zu verbessern, werden $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ und Fe-MEPE in ein ORMOCER[®] eingebettet. Hierfür ist ein hydroxy-funktionalisiertes ORMOCER[®] mit einem hohen OH/Si-Verhältnis ($1,75 : 1$) am besten geeignet. Im Gegensatz zu den rosa-violetten ORMOCER[®]/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ -Schichten weisen die blau gefärbten ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten eine bessere Filmbildung sowie eine höhere Homogenität und Transparenz auf. Mit einem Lösungsmittelgemisch aus EtOH, MeOH und 2-Butoxyethanol können mittels Tauchbeschichtung homogene ORMOCER[®]/Fe-MEPE-

Zusammenfassung

Filme mit geringem Haze ($< 0,5\%$) bis zu einer Probengröße von $20 \times 30 \text{ cm}^2$ hergestellt werden. Die elektrochromen Eigenschaften bleiben bis zu einem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis von 40:1 und Schichtdicken von etwa $10 \mu\text{m}$ erhalten, wobei die Schaltgeschwindigkeit mit zunehmendem ORMOCER[®]-Anteil abnimmt. Als optimal erweist sich ein ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis von 3:1, bei dem die Schichten hervorragende optische und elektrochrome Eigenschaften sowie eine gute thermische und mechanische Beständigkeit besitzen. Die thermische Stabilität der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Filme kann so auf über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht werden; die blaue Farbe und die elektrochromen Eigenschaften der Schichten bleibt auch nach kurzzeitigem Tempern bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Im Vergleich zu Fe-MEPE-Schichten ohne ORMOCER[®] ist die Intensität der *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT)-Bande bei etwa 593 nm und die Ladungsdichte der ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten bei gleicher Schichtdicke geringer, was zur Folge hat, dass auch die Färbeeffizienz η der Kompositmaterialien geringer ist. Allerdings konnte der visuelle Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ auf 62% gesteigert werden und die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten besitzen darüberhinaus eine hohe Zyklenstabilität über mehrere tausend Schaltzyklen ohne signifikanten Ladungsverlust. Weiterhin weist in ORMOCER[®] eingebettetes Fe-MEPE polyelektrochrome Eigenschaften auf; bei negativen Spannungen ($< -1,9 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) färben sich die ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten grün und weisen eine starke Absorption im NIR-Bereich auf.

Im Hinblick auf eine Verwendung von Fe-MEPE bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE als Arbeitselektrode (WE) in ECDs sind verschiedene Materialien, wie z. B. ITO, V_2O_5 , TiVO_x und Preußisch Blau (PB), für den Einsatz als Gegenelektrode (CE) denkbar. Vor allem PB ist als Material für die CE interessant, da es komplementär zu Fe-MEPE von blau nach farblos schaltet. Dadurch kann in einem ECD mit einer Fe-MEPE-basierten WE der visuelle Transmissionsunterschied $\Delta\tau_v$ im Vergleich zu ECDs mit einer V_2O_5 - oder TiVO_x -Gegenelektrode, die keinen farblosen Redoxzustand besitzen, erhöht werden.

Demnach stellen Fe-MEPE bzw. ORMOCER[®]/Fe-MEPE vielversprechende elektrochrome Materialien für den Einsatz in schaltbaren Fenstern (*Smart Windows*) dar, vor allem wegen hervorragender Beschichtungseigenschaften, hoher Färbeeffizienz und kurzen Schaltzeiten.

7 Summary

In this thesis the fabrication of electrochromic (nanocomposite-) materials based on the metal-complex $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ and a metallo-supramolecular polyelectrolyte (Fe-MEPE) for use in glass and plastic electrochromic devices (ECD) with electrically switchable transmittance was investigated. Using Layer-by-Layer (LbL) deposition and dip-coating it is possible to fabricate homogeneous Fe-MEPE films on transparent conductive oxide substrates (TCO). The used TCO substrates have high transparency in the visible region and low sheet resistance so that the electrochromic element can achieve in the bleached state high transmittance and fast switching times. The reference material $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ was investigated to reveal the advantages of polymeric structures compared to mononuclear metal complexes. The purple $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ complexes are not useful for fabrication of electrochromic thin films because of their weak wettability and adhesion on TCO substrates.

In contrast Fe-MEPE exhibits remarkable electrochromic properties. Fe-MEPE is readily soluble in alcohols and ether alcohols, in which the largest extinction coefficient ϵ_{max} is obtained in MeOH ($46.890 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). A comparison between LbL-assembled and dip-coated Fe-MEPE films shows that electrochromic thin films can be easierly fabricated by dip-coating process and have faster switching times. The highest optical quality is obtained with a solvent mixture of EtOH, MeOH and 2-butoxyethanol. The thin films show a homogeneous, defect-free surface with high transparency. Fe-MEPE films are stable up to $100 \text{ }^\circ\text{C}$. At higher temperatures the colour turns irreversible green and the films are no longer switchable. A change of the molecular structure of the Fe-MEPE polymers is responsible for the green colouration. At a temperature of approximately $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a transition from low to high temperature state can be observed. The axial Fe-N bond is shortened from 1,95 to 1,88 Å, the equatorial Fe-N bond is elongated from 1,98 to 2,01 Å. Electrochemical investigations show that Fe-MEPE thin films switch at voltages between 3,85 and 4,10 V vs. Li/Li⁺ in liquid organic electrolytes from blue to colourless upon oxidation of Fe(II) to Fe(III) and at around 4,00 to 3,75 V vs. Li/Li⁺ the Fe-MEPE films turn blue again upon reduction. High coulomb efficiencies of approx. 94 %, colouration efficiencies $\eta > 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ at 592 nm and visible optical contrasts $\Delta\tau_v$ up to 58 % could be reached. However, the Fe-MEPE films without a hybrid polymer (ORMOCER[®]) as binder can be partially dissolved in some liquid and gel electrolytes after a while.

To improve the adhesion and the thermal stability of the electrochromic layers $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ and Fe-MEPE are embedded in an ORMOCER[®]. Therefore, a hydroxy functionalized ORMOCER[®] with a high OH/Si ratio (1,75 : 1) is most suitable. In contrast to the purple ORMOCER[®]/ $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ films the blue coloured ORMOCER[®]/Fe-MEPE layers exhibit better film formation and higher homogeneity and transparency. With a solvent mixture of EtOH, MeOH and 2-butoxyethanol homogeneous ORMOCER[®]/Fe-MEPE films with low haze (< 0,5 %) could be fabricated up to a sample size of $20 \times 30 \text{ cm}^2$. The electrochromic properties remain up to an ORMOCER[®]/Fe-MEPE ratio of 40:1 and layer thicknesses of around 10 μm , in which the switching speed decreases with an increasing ORMOCER[®] ratio. The optimum is an ORMOCER[®]/Fe-MEPE ratio of 3:1, in which the thin films exhibit outstanding optical and electrochromic properties as well as good thermal and mechanical

Summary

stability. The thermal stability of ORMOCER[®]/Fe-MEPE films could be increased above 100 °C; the blue colour and the electrochromic properties of the films are preserved also after a short annealing step at 200 °C. In comparison to the Fe-MEPE films without ORMOCER[®] the intensity of the *metal-to-ligand charge transfer* (MLCT) transition at around 593 nm and the charge density of the ORMOCER[®]/Fe-MEPE films with the same layer thickness is lower, which also leads to a lower colouration efficiency of the nanocomposite materials. However, $\Delta\tau_v$ could be increased up to 62 % and the ORMOCER[®]/Fe-MEPE films show a high cycle stability over several thousand cycles without significant loss of charge density. Furthermore, in ORMOCER[®] embedded Fe-MEPE exhibit polyelectrochromic properties; at negative voltages ($< -1,9$ V vs. Fc/Fc⁺) the ORMOCER[®]/Fe-MEPE films are green coloured and show a strong absorbance in the NIR region.

With regard to the use of Fe(ph-tpy)₂ and Fe-MEPE as working electrode (WE) in ECDs various materials, such as ITO, V₂O₅, TiVO_x and Prussian blue (PB), are suitable for the use as counter electrode (CE). In particular, PB is interesting as a material for the CE, because it switches complementary to Fe-MEPE from blue to colourless. Thus, in an ECD with a Fe-MEPE-based WE the visible optical contrast $\Delta\tau_v$ can be increased in comparison to ECDs with V₂O₅ or TiVO_x as counter electrode, which have no colourless redox state.

As a result Fe-MEPE or ORMOCER[®]/Fe-MEPE are promising electrochromic materials for the use in switchable windows (*smart windows*), particularly because of their excellent coating properties, high colouration efficiencies and fast switching times.

8 Anhang

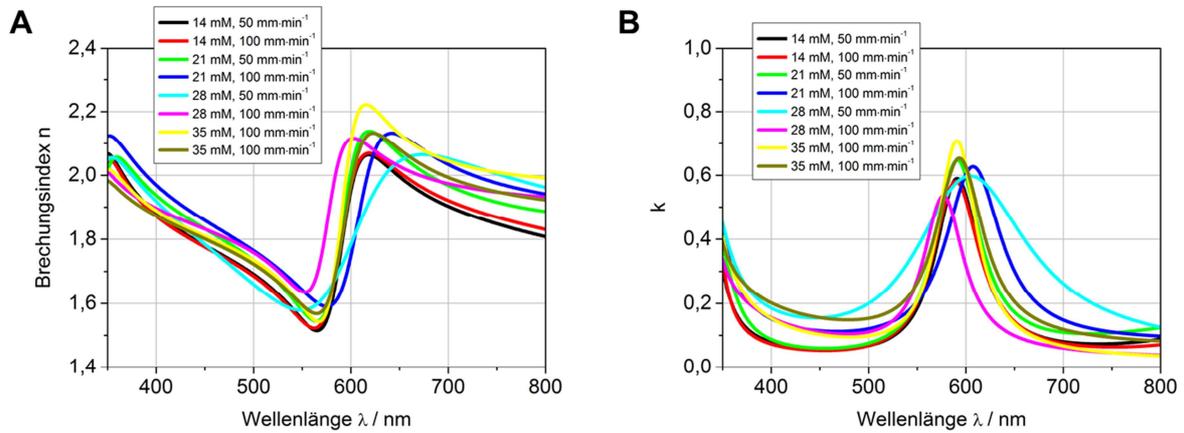


Abb. 8-1. Ellipsometrisch bestimmte n - (A) und k -Werte (B) in Abhängigkeit der Wellenlänge λ der Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

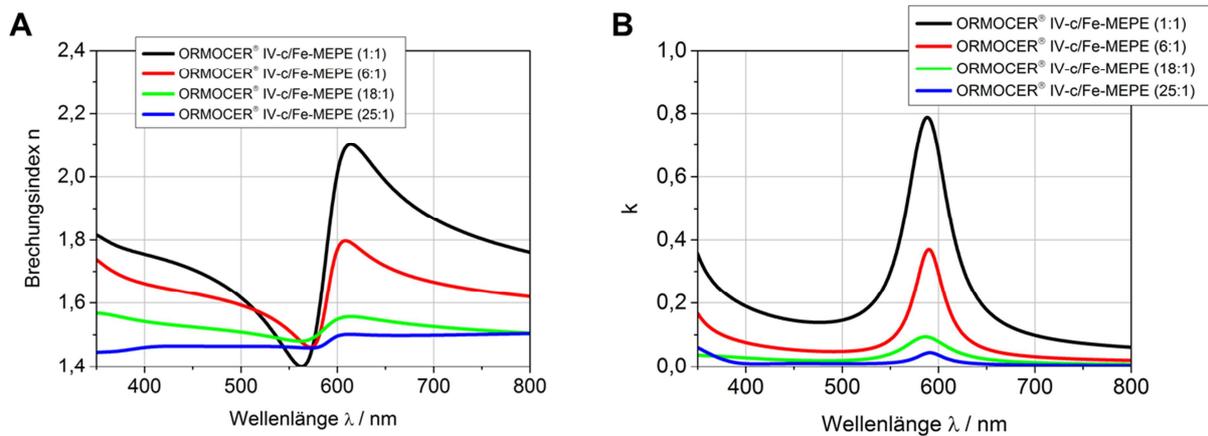


Abb. 8-2. Ellipsometrisch bestimmte n - (A) und k -Werte (B) in Abhängigkeit der Wellenlänge λ der ORMOCER[®] IVc/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis auf FTO-Glas.

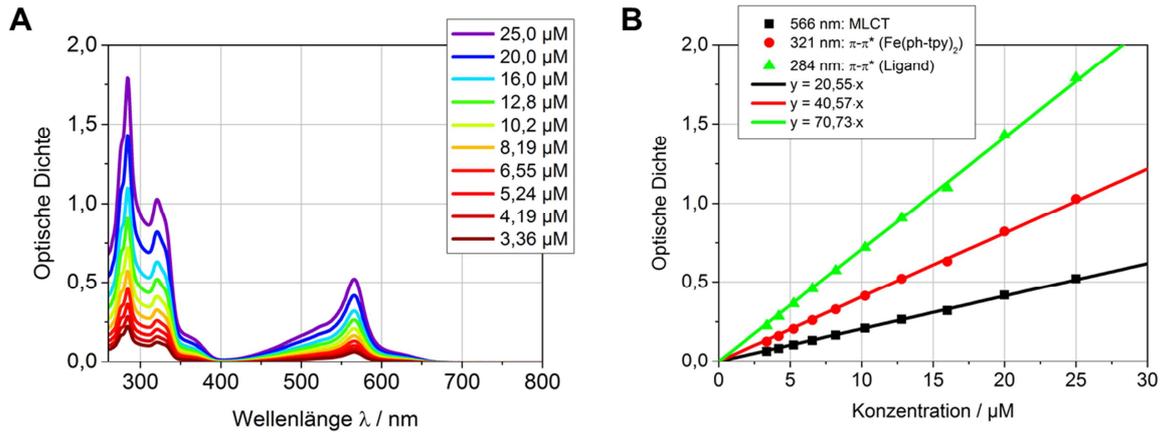


Abb. 8-3. UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der charakteristischen Banden von der Konzentration (B) bei $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ in H_2O .

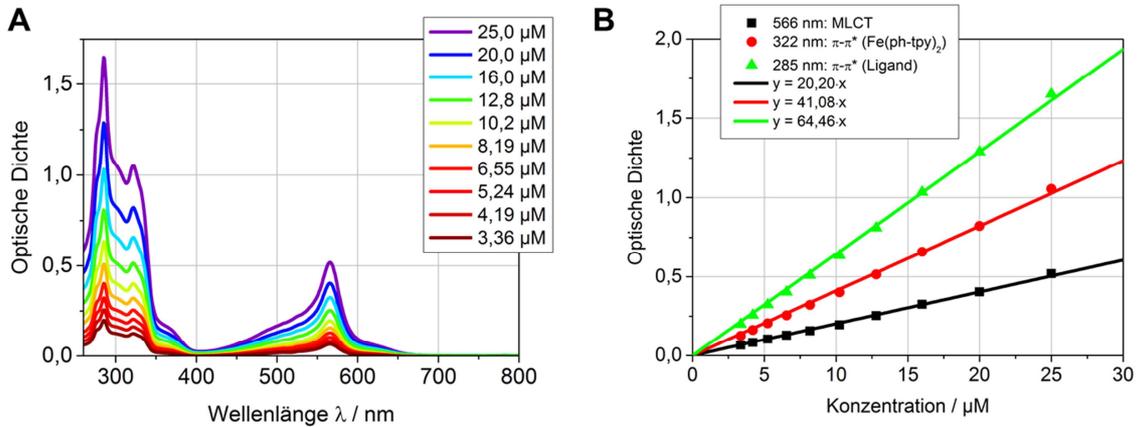


Abb. 8-4. UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der charakteristischen Banden von der Konzentration (B) bei $\text{Fe}(\text{ph-tpy})_2$ in MeOH .

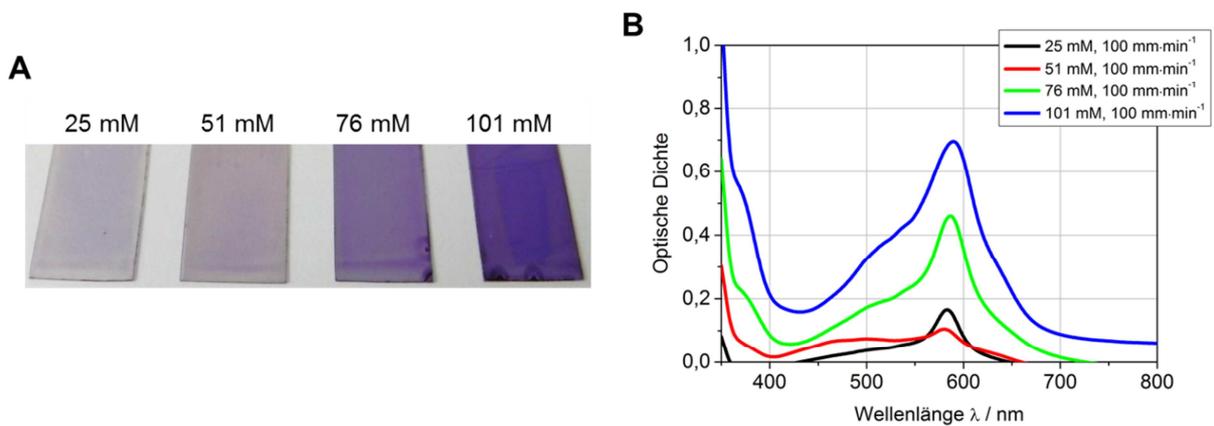


Abb. 8-5. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) von $\text{Fe}(\text{pht-py})_2$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf PET-ITO-Folie.

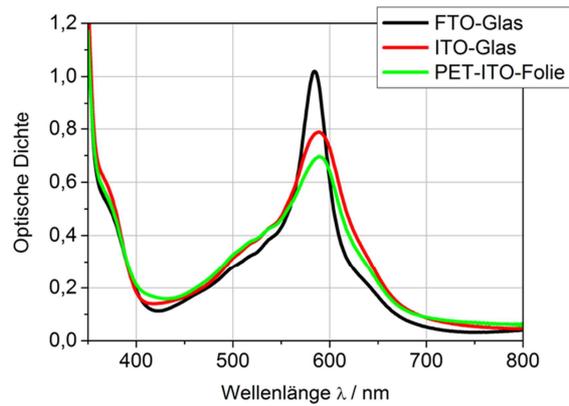


Abb. 8-6. Vergleich von Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf verschiedenen leitfähigen Substraten hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 101 mM ethanolischen Fe(ph-tpy)₂-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

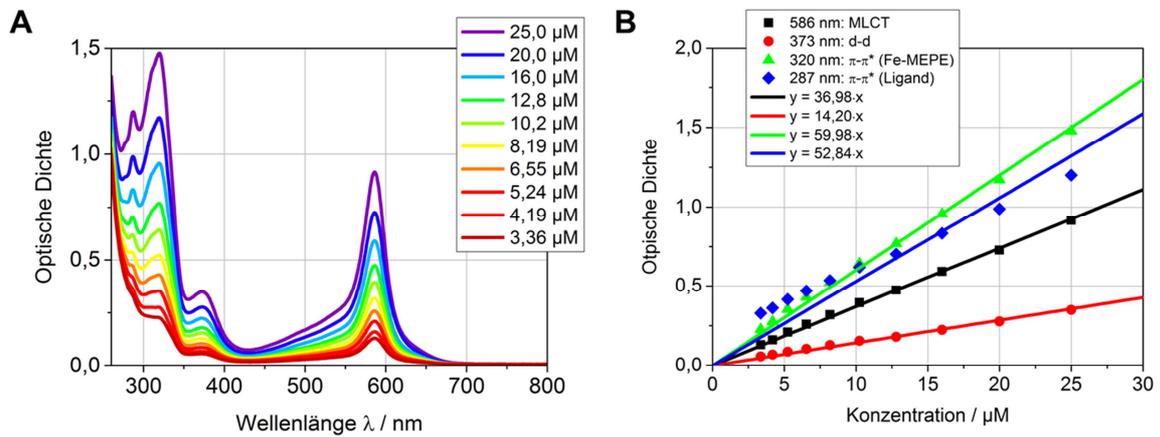


Abb. 8-7. UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der Banden von der Konzentration (B) von Fe-MEPE in H₂O.

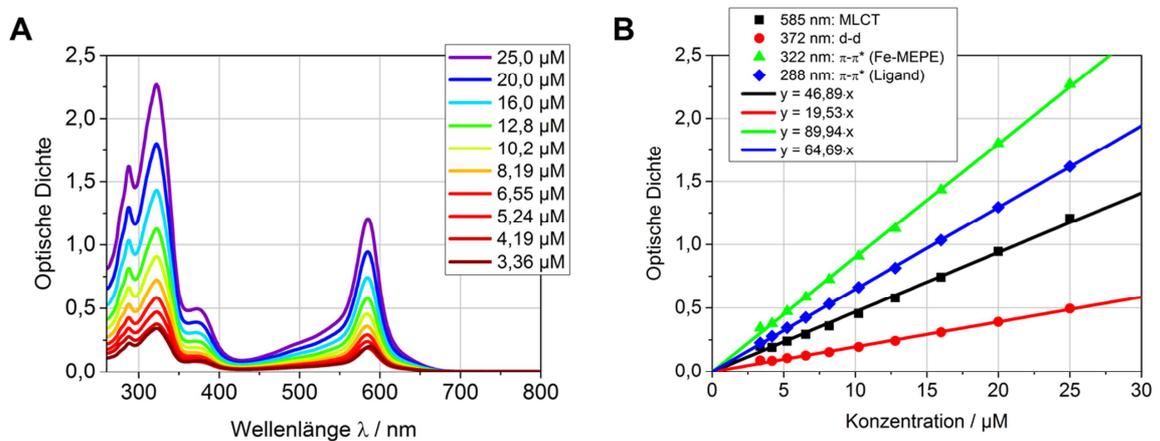


Abb. 8-8. UV/Vis-Spektren (links) und lineare Abhängigkeit der Banden von der Konzentration (rechts) von Fe-MEPE in MeOH.

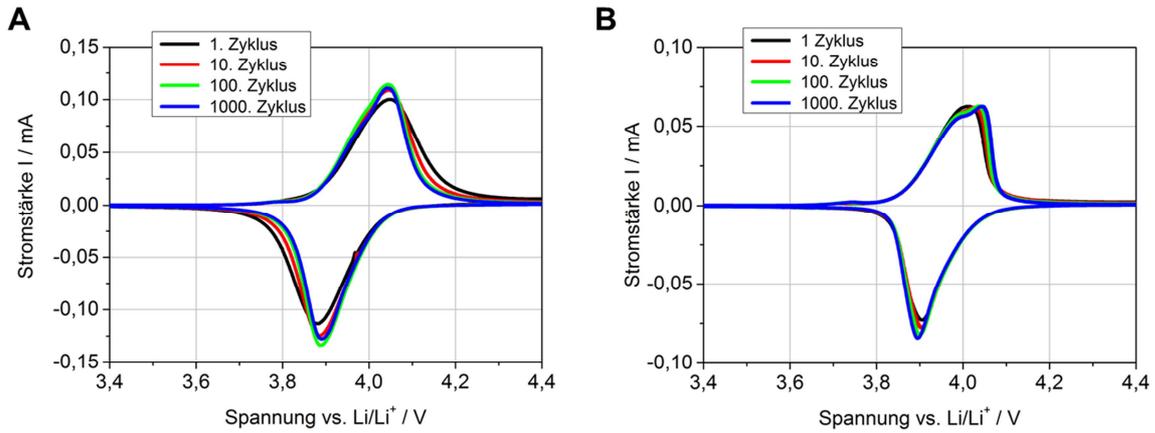


Abb. 8-9. CV-Messungen über 1000 Zyklen von (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schichten, hergestellt mittels LbL-Verfahren auf FTO-Glas (A) und PET-ITO-Folie (B).

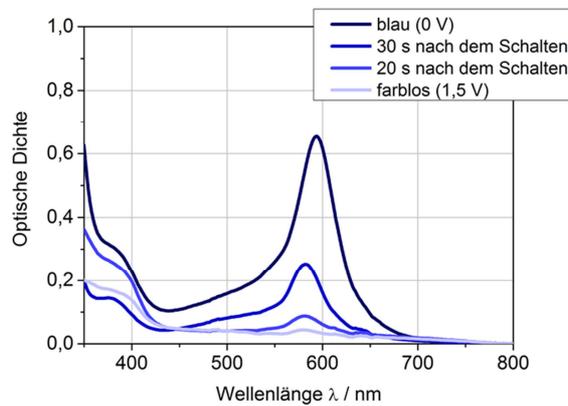


Abb. 8-10. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer mittels LbL-Verfahren hergestellten (Fe-MEPE/PSS)₂₀-Schicht auf FTO-Glas.

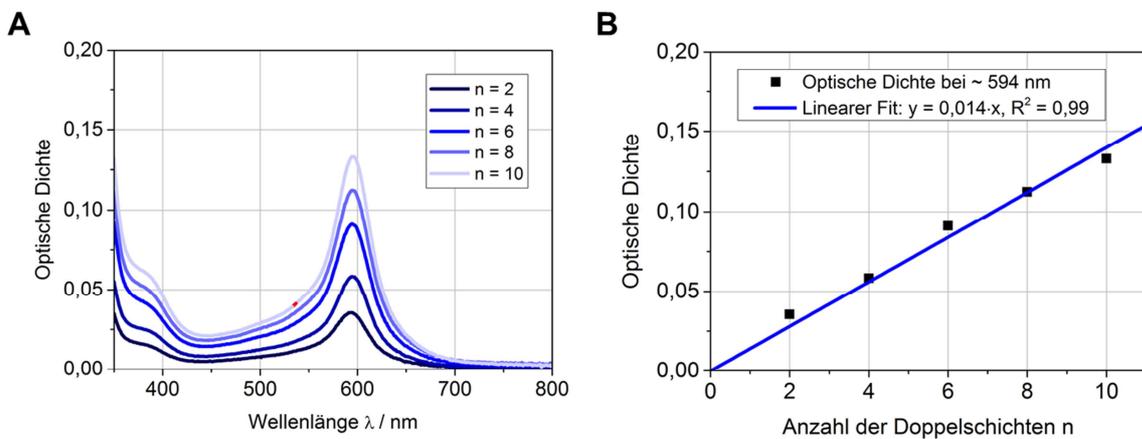


Abb. 8-11. UV/Vis-Spektren (A) und lineare Abhängigkeit der optischen Dichte der MLCT-Bande bei 594 nm von der Anzahl der Doppelschichten n (B) einer LbL-assemblierten (Fe-MEPE/PSS)₁₀-Schicht auf Glas. Die Konzentration der ethanolischen Fe-MEPE-Lösung betrug 0,5 mM und der PSS-Lösung 1,00 mM in 1 M KCl.

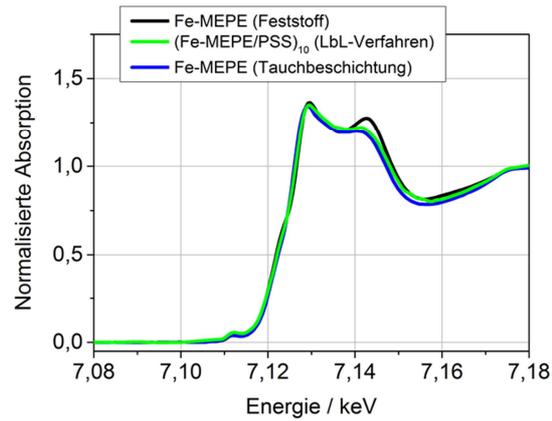


Abb. 8-12. Vergleich der XANES-Spektren von Fe-MEPE als Feststoff und als Schicht, die mittels LbL-Verfahren und Tauchbeschichtung hergestellt wurde.

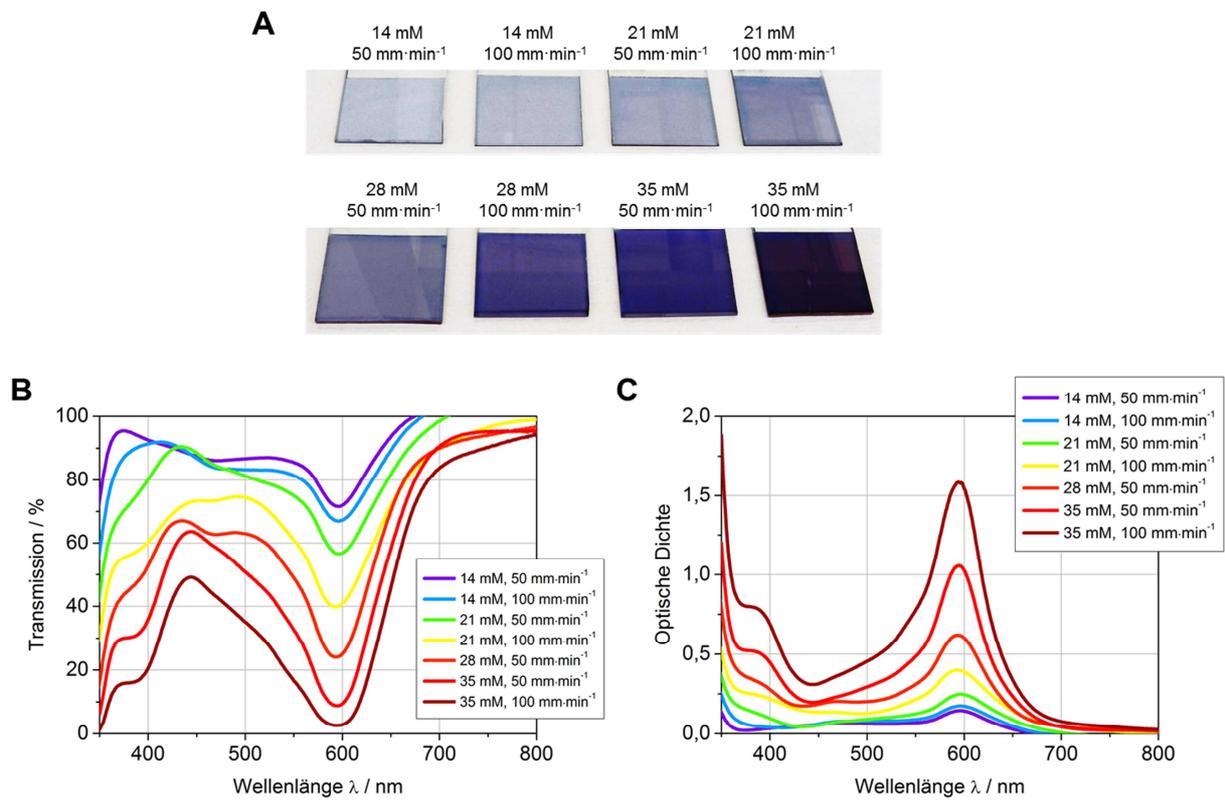


Abb. 8-13. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B, C) von Fe-MEPE-Schichten auf ITO-Glas mit unterschiedlichen Schichtdicken.

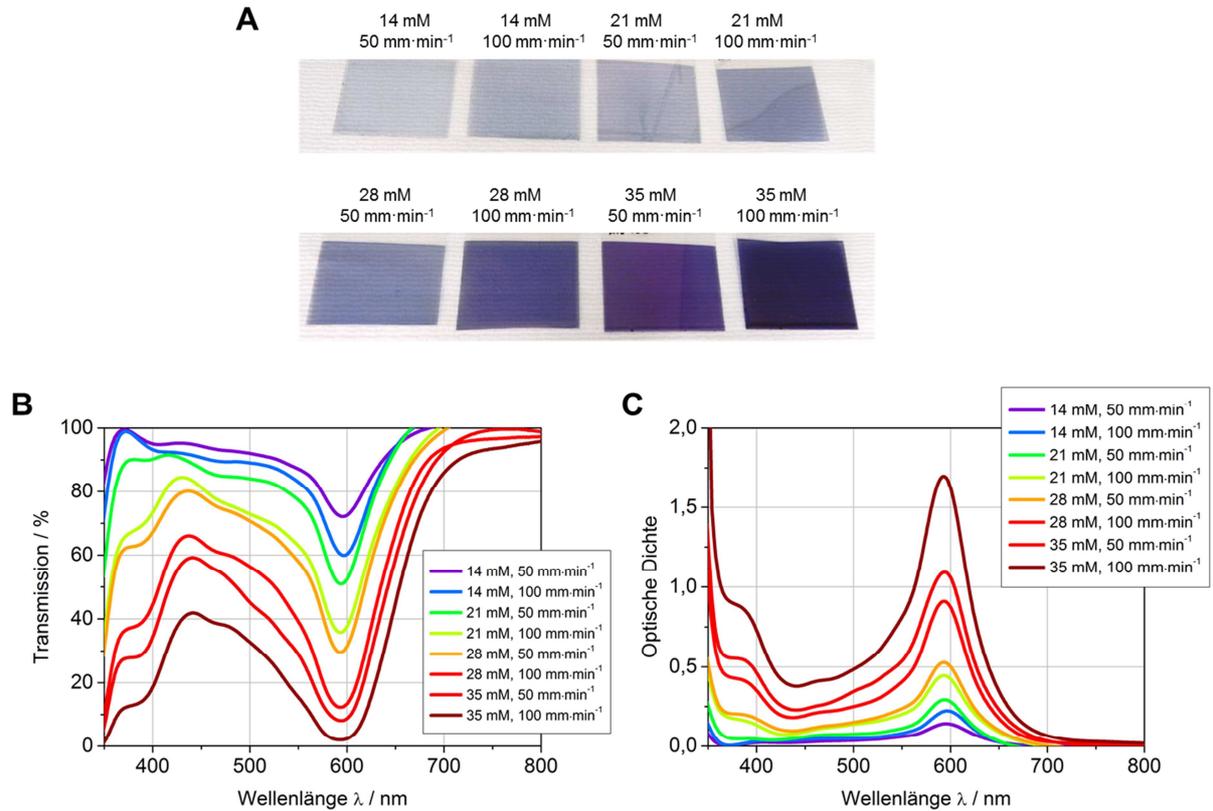


Abb. 8-14. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B, C) von Fe-MEPE-Schichten auf PET-ITO-Folie mit unterschiedlichen Schichtdicken.

Tab. 8-1. L*a*b*-Werte und Schichtdicken der Fe-MEPE-Schichten auf ITO-Glas und PET-ITO-Folie.

| Substrat | Konzentration / mM | Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | L* | a* | b* | Schichtdicke / nm |
|---------------|--------------------|--|------|------|-------|-------------------|
| ITO-Glas | 14 | 50 | 87,8 | -6,2 | -2,2 | 26 |
| | 14 | 100 | 85,6 | -5,5 | -5,6 | 42 |
| | 21 | 50 | 82,6 | -6,1 | -10,8 | 65 |
| | 21 | 100 | 78,7 | -8,3 | -10,3 | 100 |
| | 28 | 50 | 74,3 | -7,2 | -12,6 | 138 |
| | 35 | 50 | 66,9 | -3,5 | -18,0 | 250 |
| | 35 | 100 | 60,4 | -8,2 | -23,7 | 394 |
| PET-ITO-Folie | 14 | 50 | 88,3 | -5,2 | -2,8 | 30 |
| | 14 | 100 | 85,7 | -7,9 | -4,9 | 43 |
| | 21 | 50 | 83,3 | -7,2 | -6,5 | 61 |
| | 21 | 100 | 77,4 | -6,5 | -11,8 | 90 |
| | 28 | 50 | 73,8 | -7,4 | -16,0 | 117 |
| | 28 | 100 | 66,1 | -6,3 | -19,9 | 225 |
| | 35 | 50 | 59,2 | -0,5 | -24,6 | 265 |
| | 35 | 100 | 50,3 | -1,2 | -27,0 | 397 |

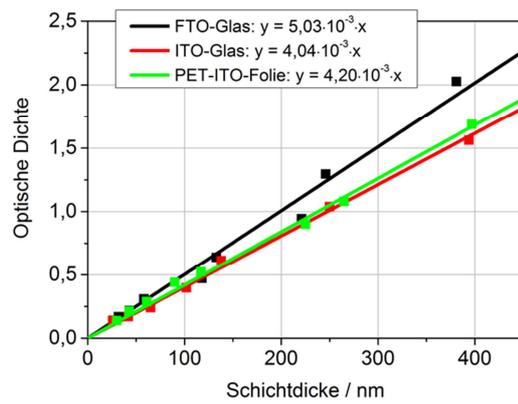
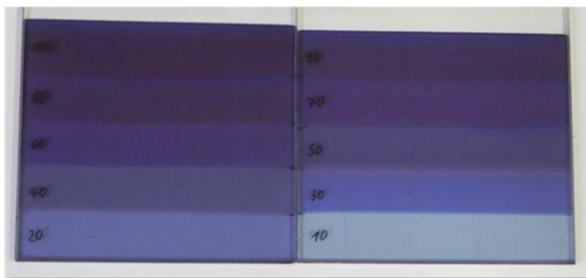


Abb. 8-15. Linearer Zusammenhang der optischen Dichte bei 592 nm und der Schichtdicke von Fe-MEPE-Schichten auf FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt jeweils 0,99.

A



B

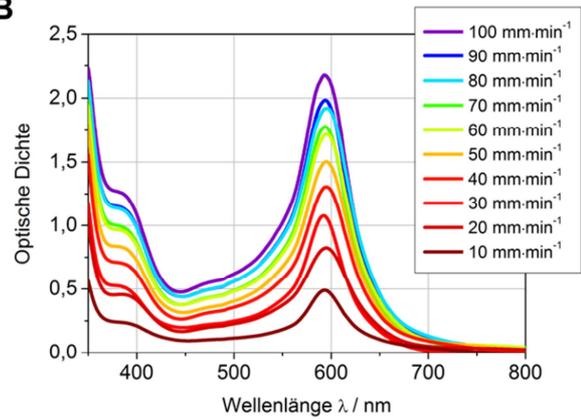


Abb. 8-16. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) von Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas, hergestellt mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten für die Korrelation von Schichtdicke und Ziehgeschwindigkeit.

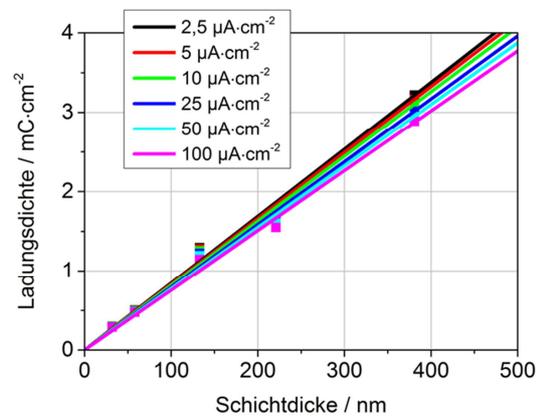


Abb. 8-17. Lineare Abhängigkeit der Ladungsdichte von der Schichtdicke bei unterschiedlichen Stromdichten von Fe-MEPE-Schichten auf FTO-Glas.

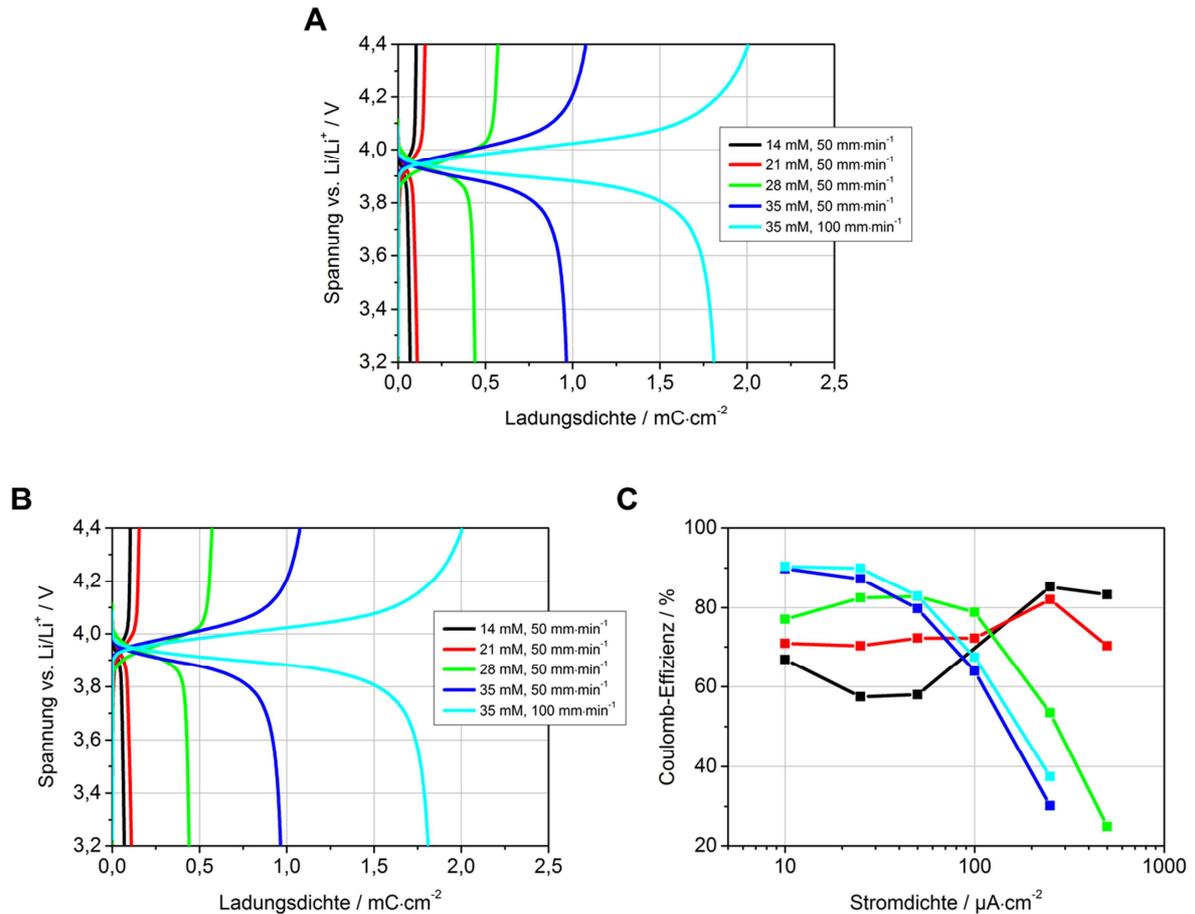


Abb. 8-18. Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (A), Abhängigkeit der Ladungsdichte bei $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (B) und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (C) von Fe-MEPE-Schichten auf PET-ITO-Folie.

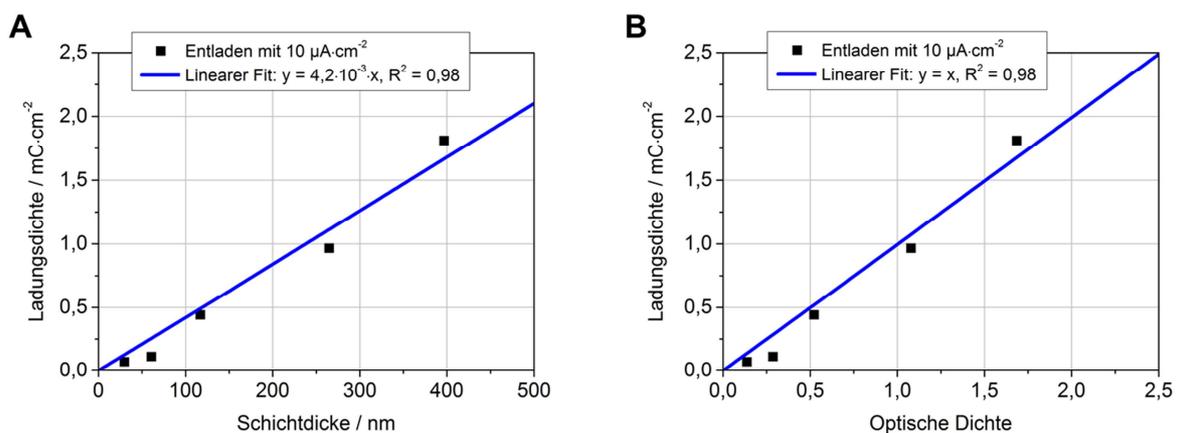


Abb. 8-19. Lineare Abhängigkeit der Ladungsdichte nach dem Entladen bei $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ von der Schichtdicke (A) und der optischen Dichte (B) bei Fe-MEPE auf PET-ITO-Folie. Die Stromdichte beim Entladen der Schichten betrug jeweils $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

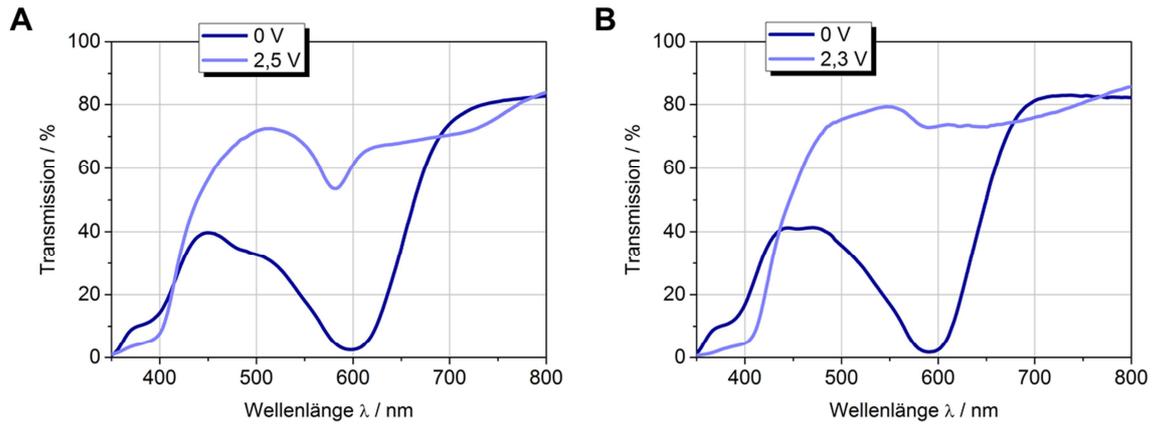


Abb. 8-20. Transmissionsspektren im ungeschalteten (0 V) und im geschalteten Zustand (2,5 V bzw. 2,3 V) einer 394 nm Fe-MEPE-Schicht auf ITO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 35 mM ethanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurden 1 M LiClO_4 in PC (A) und 3 M KCl in H_2O verwendet (B).

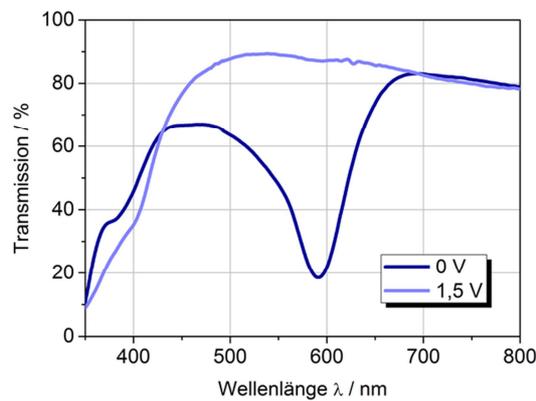


Abb. 8-21. Transmissionsspektren im ungeschalteten (0 V) und im geschalteten Zustand (1,5 V) einer 146 nm Fe-MEPE-Schicht auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung aus einer 15 mM methanolischen Fe-MEPE-Lösung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

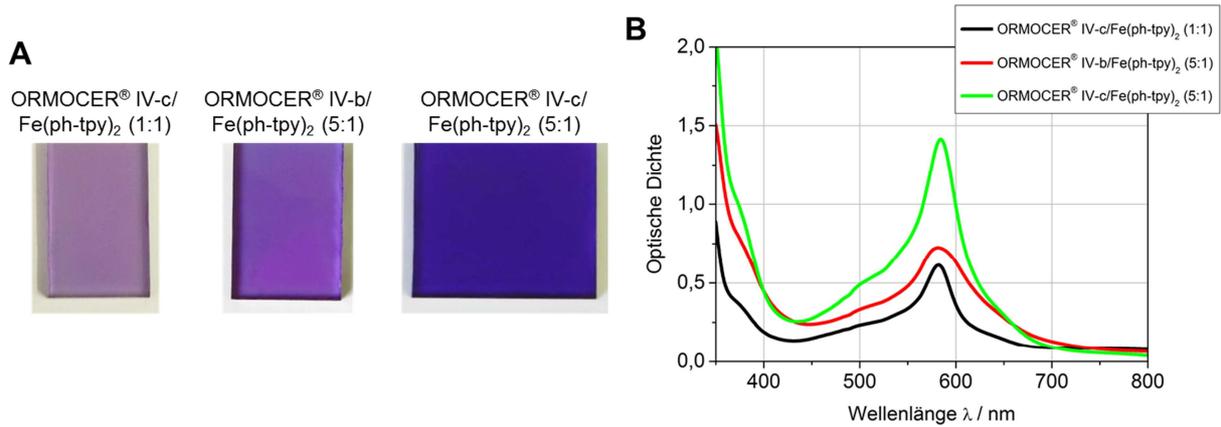


Abb. 8-22. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) der ORMOCER® IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

Tab. 8-2. L*a*b*- und Haze-Werte der ORMOCER® IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf FTO-Glas.

| | L* | a* | b* | Haze / % | τ_v / % |
|---|------|------|-------|----------|--------------|
| ORMOCER® IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (1:1) | 75,1 | 5,8 | -19,8 | 1,8 | 47 |
| ORMOCER® IV-b/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 65,8 | -0,3 | -22,6 | 1,6 | 33 |
| ORMOCER® IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 53,8 | 13,1 | -37,9 | 4,4 | 20 |

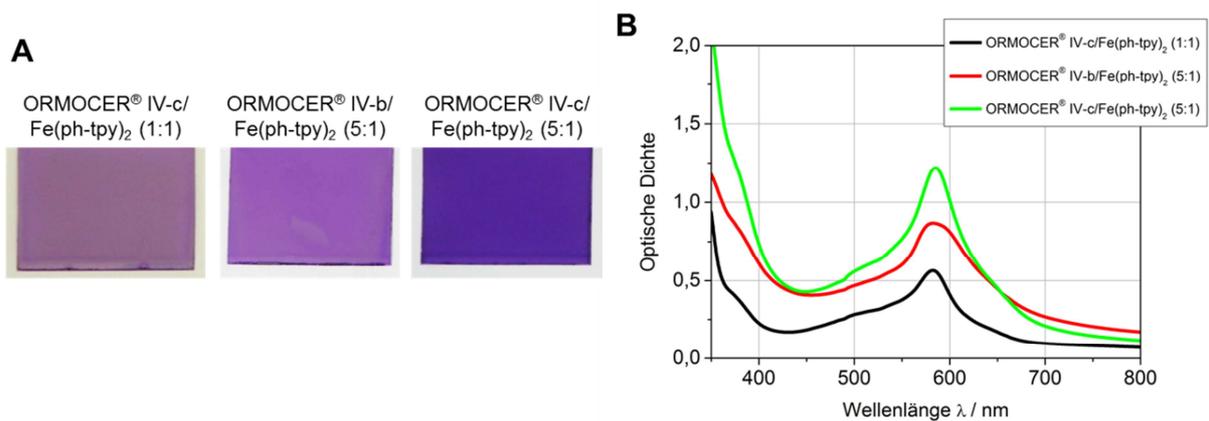


Abb. 8-23. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) der ORMOCER® IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

Tab. 8-3. $L^*a^*b^*$ - und Haze-Werte der ORMOCER[®] IV/Fe(ph-tpy)₂-Schichten auf PET-ITO-Folie.

| | L^* | a^* | b^* | Haze / % | τ_v / % |
|---|-------|-------|-------|----------|--------------|
| ORMOCER [®] IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (1:1) | 72,7 | 6,9 | -19,1 | 3,7 | 43 |
| ORMOCER [®] IV-b/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 50,8 | 1,3 | -25,1 | 5,4 | 23 |
| ORMOCER [®] IV-c/Fe(ph-tpy) ₂ (5:1) | 48,1 | 1,8 | -20,9 | 6,4 | 18 |

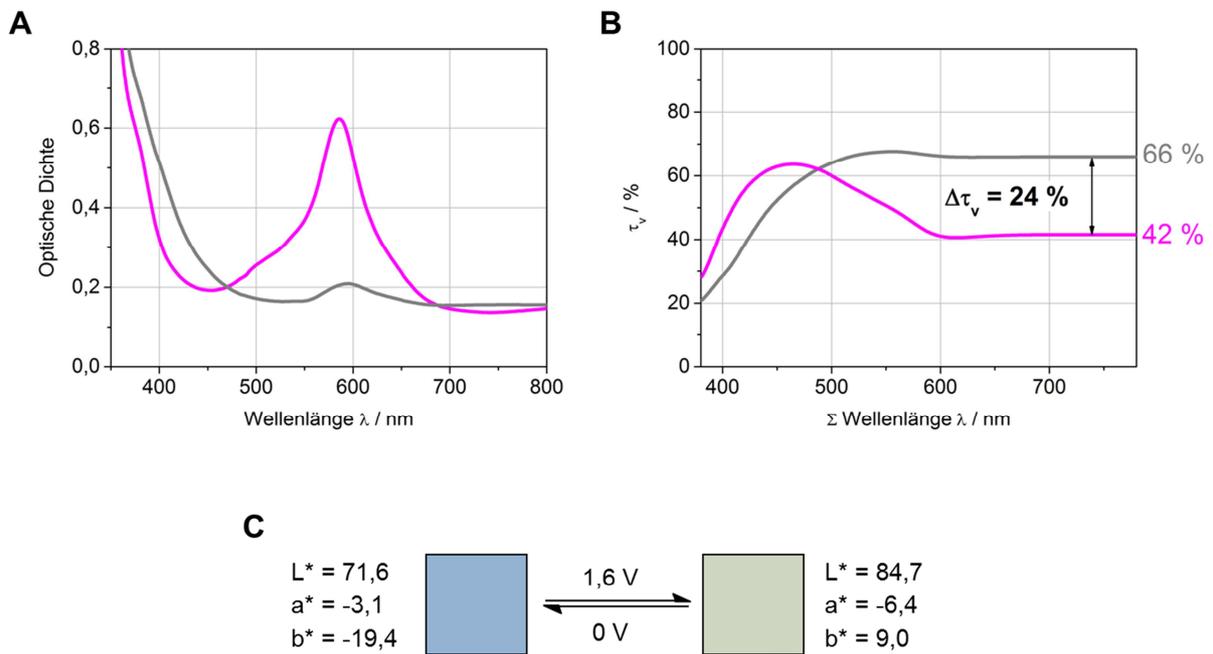


Abb. 8-24. UV/Vis-Spektren (A), Bestimmung der visuellen Transmission τ_v durch Integration der Transmissionsspektren im sichtbaren Spektralbereich (B) und Colorimetrie-Messungen (C) während des Schaltvorgangs einer ORMOCER[®] IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1 in EtOH), hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H₂O verwendet.

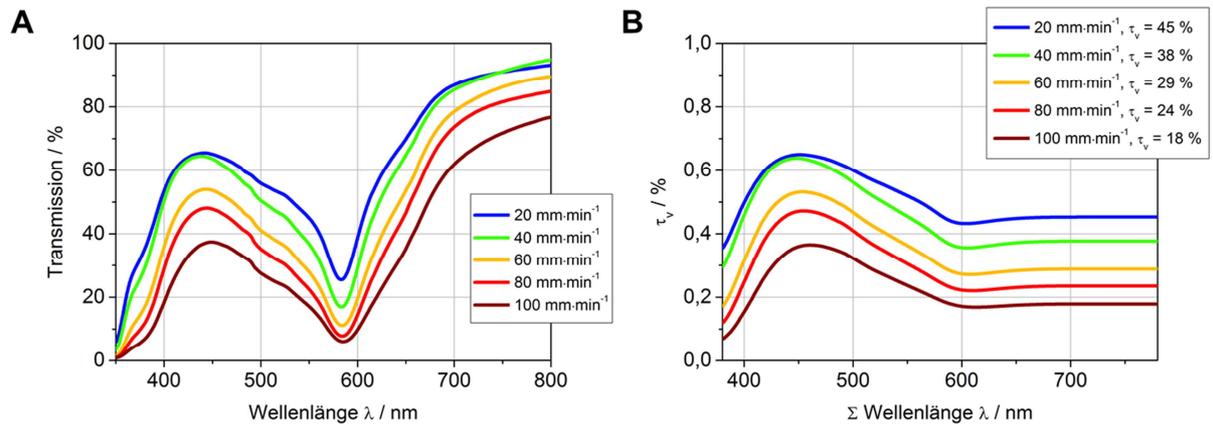


Abb. 8-25. Transmissionsspektren und visuelle Transmissionen der ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schichten (5:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Tab. 8-4. Optische Daten der ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schichten (5:1) auf PET-ITO-Folie.

| Ziehgeschwindigkeit / mm·min ⁻¹ | L* | a* | b* | Haze / % | τ _v / % |
|--|------|-----|-------|----------|--------------------|
| 20 | 73,9 | 3,2 | -16,7 | 5,7 | 45 |
| 40 | 69,3 | 4,5 | -23,3 | 4,8 | 38 |
| 60 | 62,1 | 3,8 | -25,2 | 4,8 | 29 |
| 80 | 57,1 | 4,0 | -27,1 | 5,1 | 24 |
| 100 | 50,8 | 1,3 | -25,1 | 6,4 | 18 |

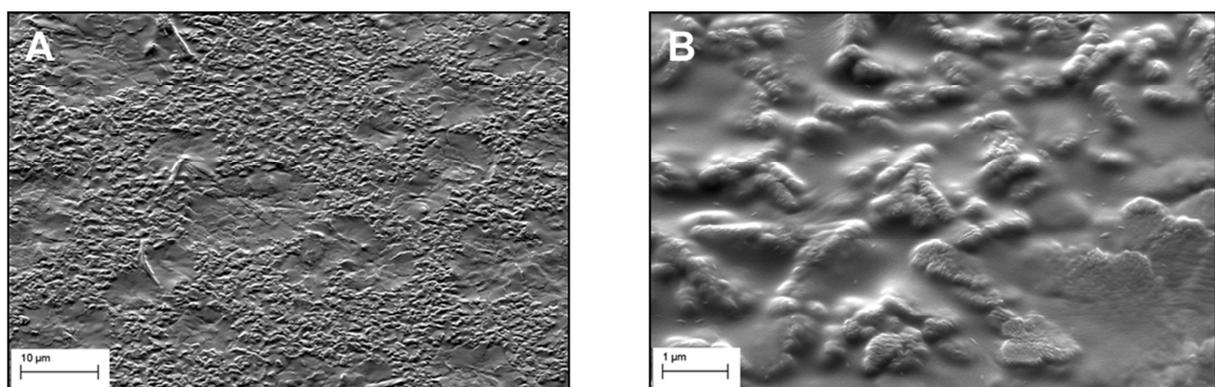


Abb. 8-26. REM-Aufnahmen der Oberfläche einer ORMOCER[®] IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) auf ITO-Glas.

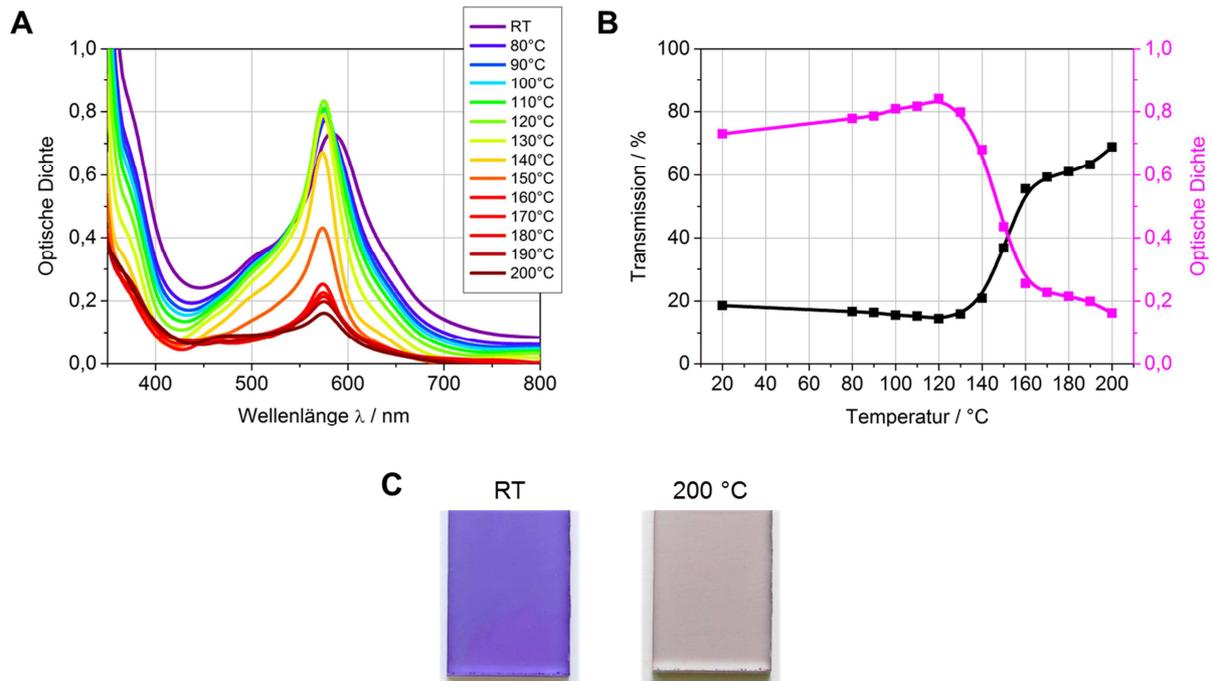


Abb. 8-27. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) und Fotos bei RT und nach den Tempern bei 200 °C (C) einer ORMOCER® IV-b/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

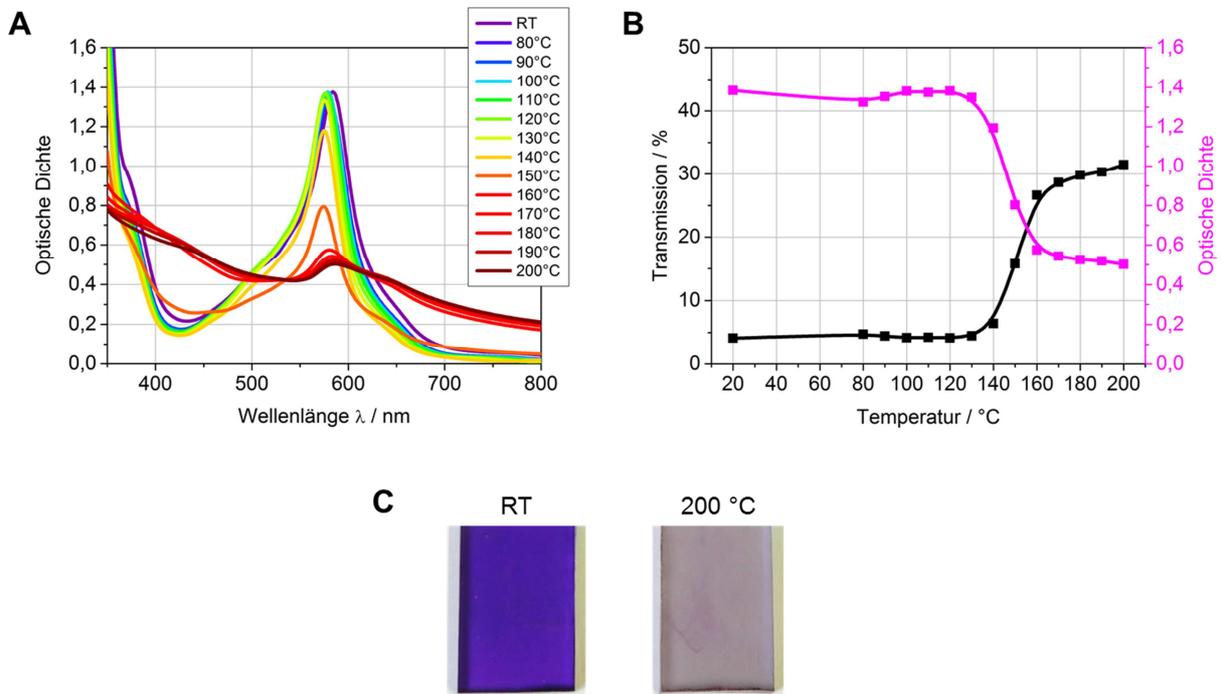


Abb. 8-28. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) und Fotos bei RT und nach dem Tempern bei 200 °C (C) einer ORMOCER® IV-c/Fe(ph-tpy)₂-Schicht (5:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹.

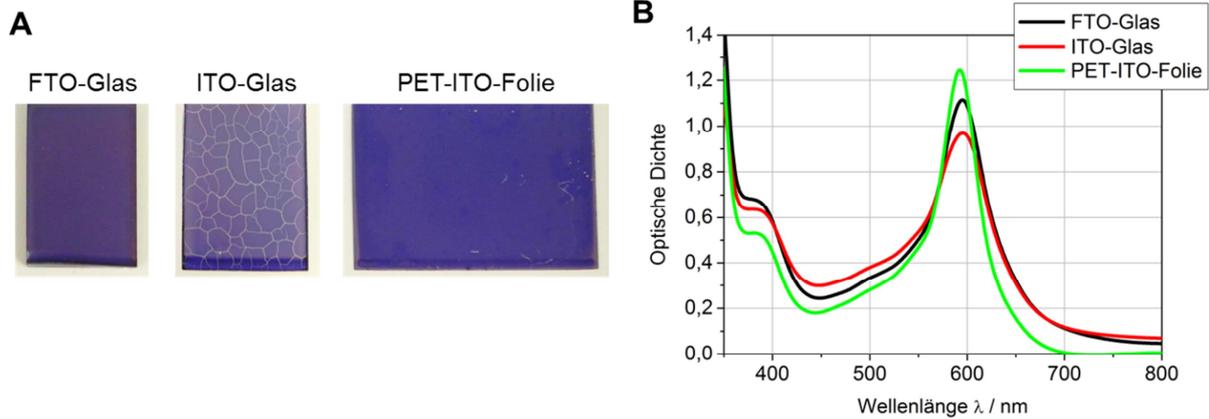


Abb. 8-29. Fotos (A) und UV/Vis-Spektren (B) der ORMOCER[®] II/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf unterschiedlichen TCO-Substraten, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹.

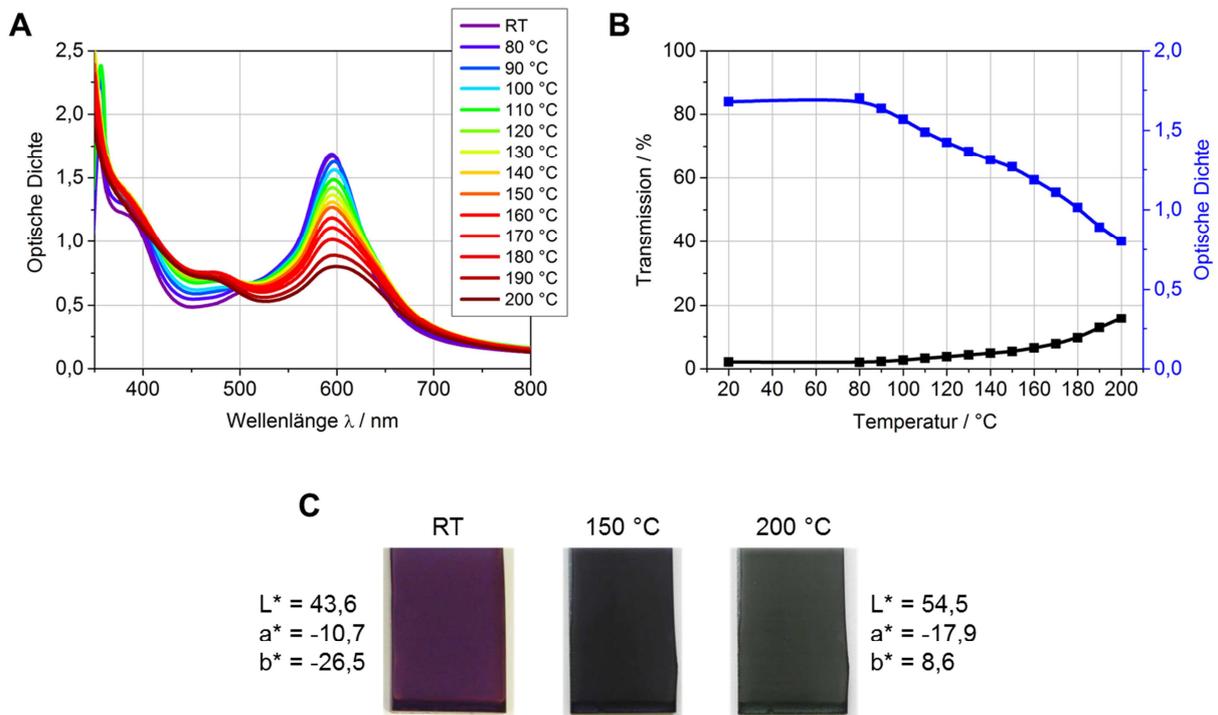


Abb. 8-30. UV/Vis-Spektren (A), Änderung der Transmission und optischen Dichte der MLCT-Bande mit steigender Temperatur (B) und Fotos einer ORMOCER[®] II/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas bei RT und nach den Tempersritten bei 150 und 200 °C (C). Die Schicht wurde mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹ hergestellt.

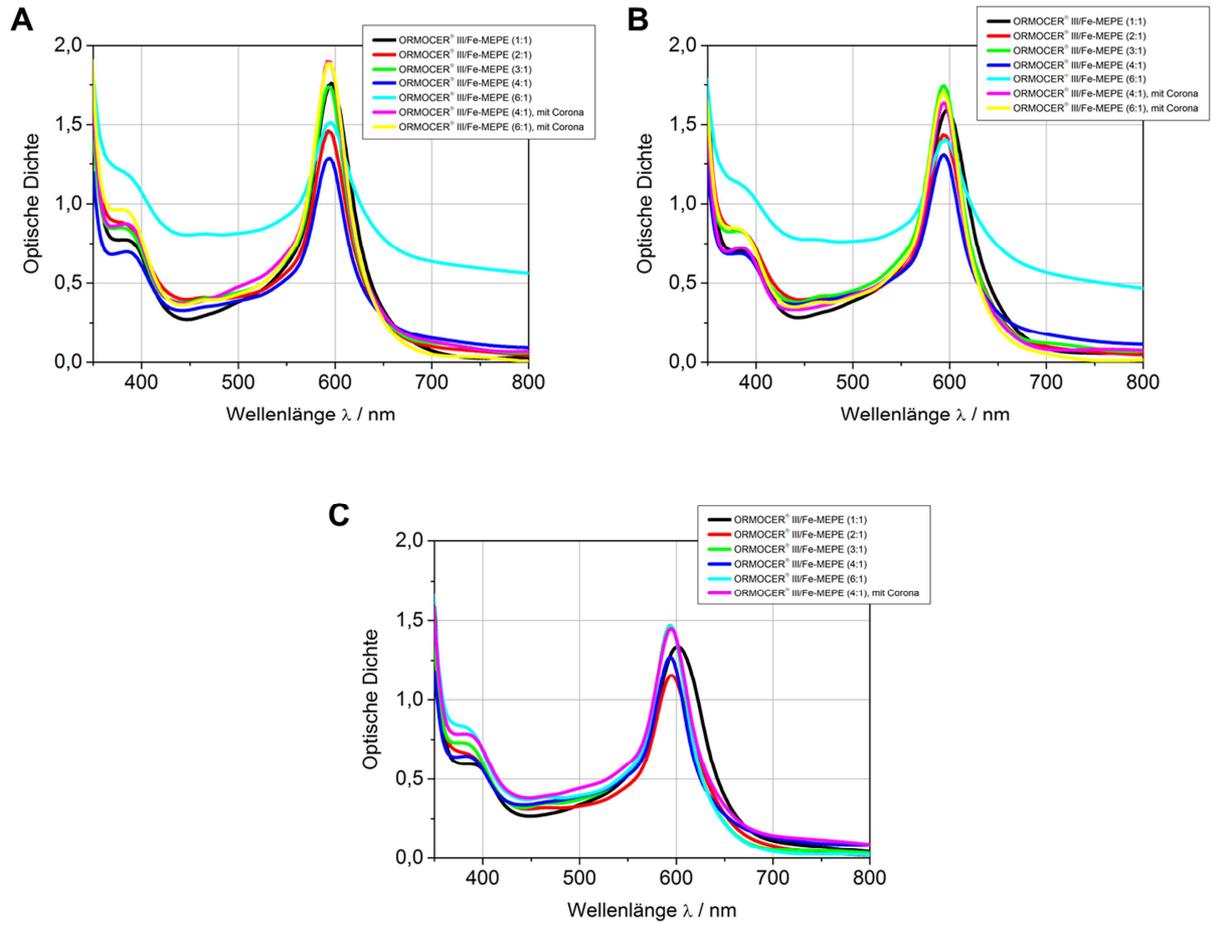


Abb. 8-31. UV/Vis-Spektren der ORMOCER® III/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER®/Fe-MEPE-Verhältnis auf FTO- (A) und ITO-Glas (B) sowie PET-ITO-Folie (C), hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

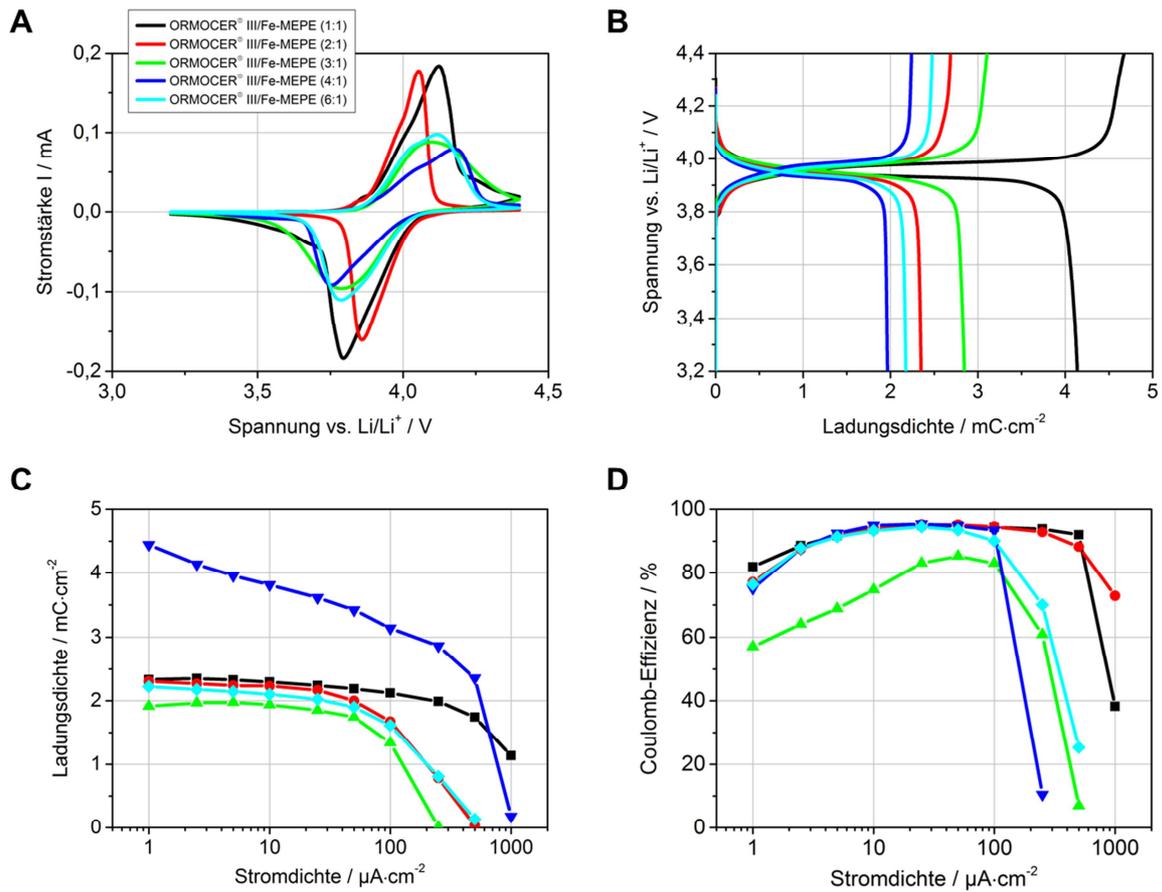


Abb. 8-32. Cyclicvoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A), Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B), Abhängigkeit der Ladungsdichte bei $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (C) und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (D) der ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten auf PET-ITO-Folie mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

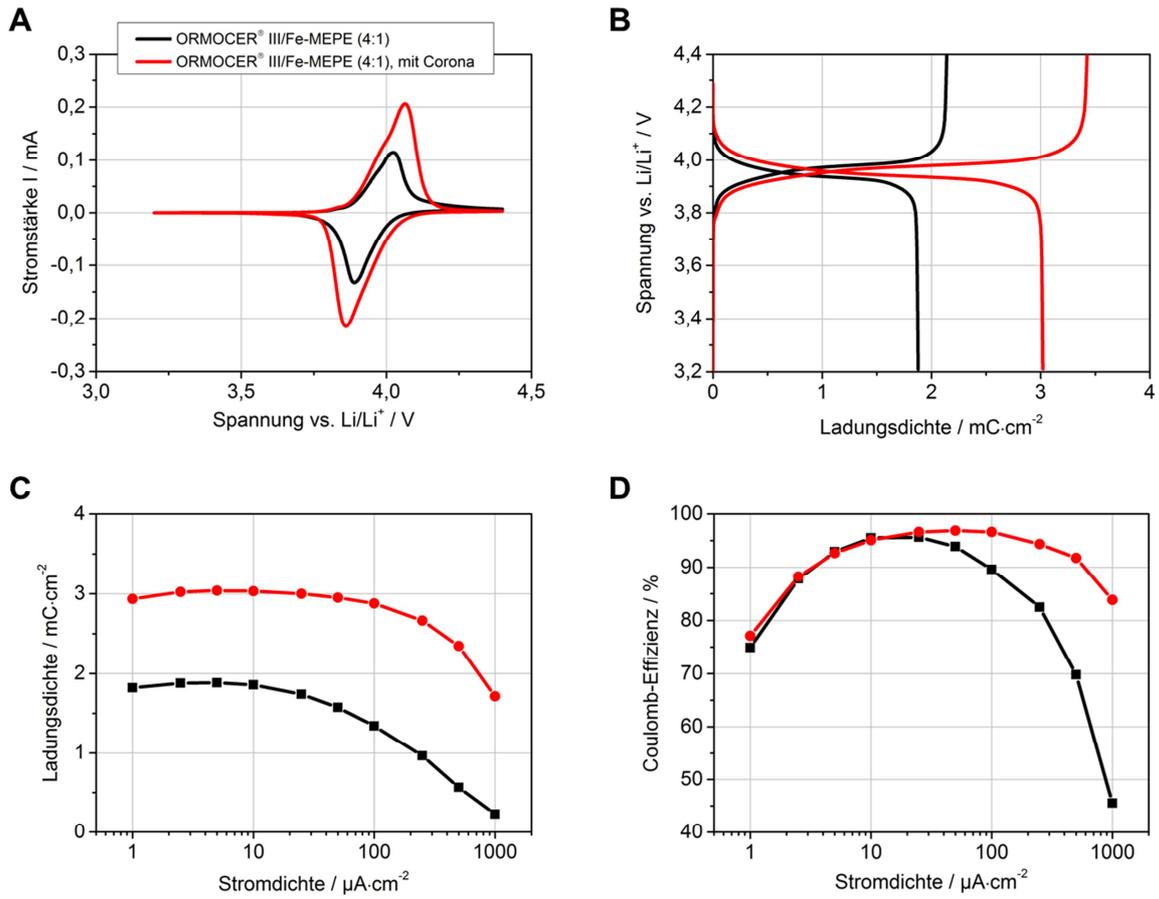


Abb. 8-33. Vergleich der elektrochemischen Messungen von Fe-MEPE zu ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten (4:1) mit und ohne Corona-Behandlung auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹. Die Stromdichte beim Laden und Entladen (B) der Schichten betrug jeweils 2,5 μA·cm⁻².

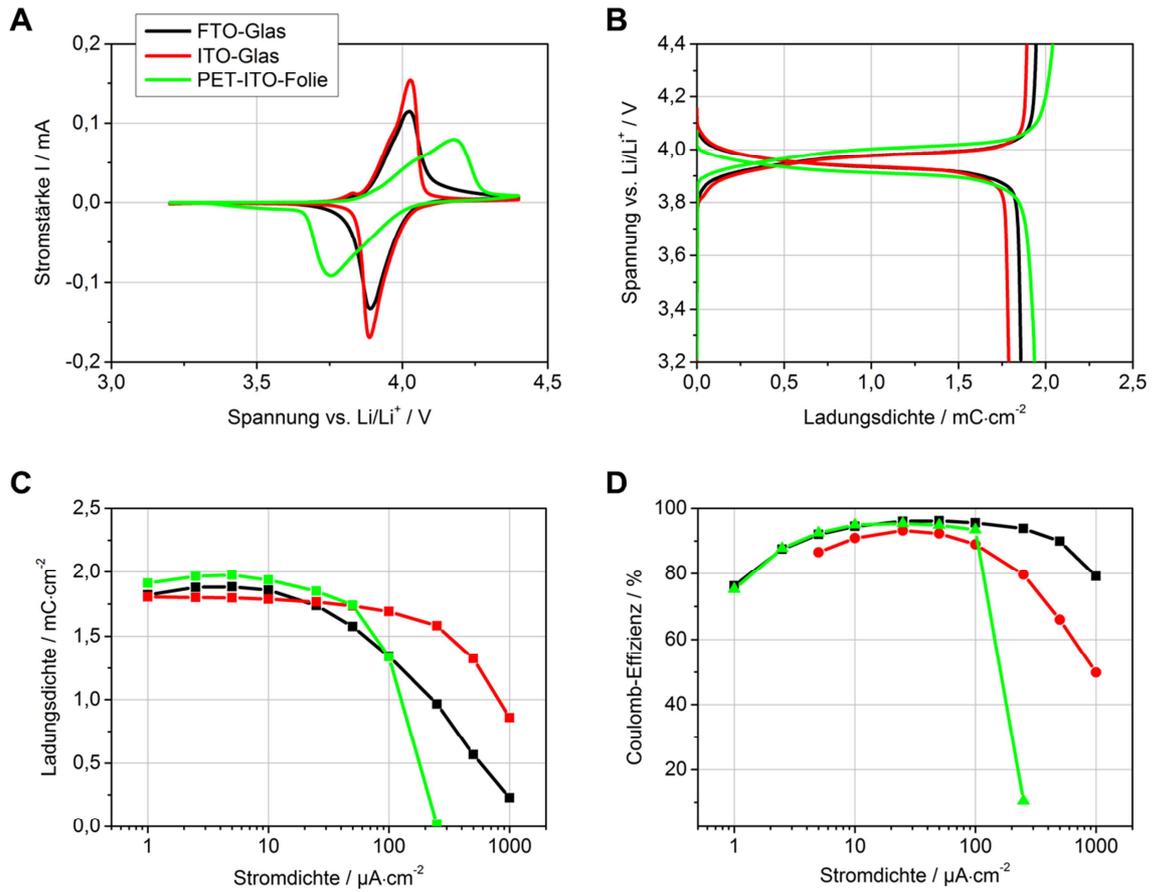


Abb. 8-34. Vergleich der elektrochemischen Messungen von ORMOCER[®] III/Fe-MEPE-Schichten (4:1) auf FTO- und ITO-Glas sowie PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm·min⁻¹. Die Stromdichte beim Laden und Entladen (B) der Schichten betrug jeweils 2,5 μA·cm⁻².

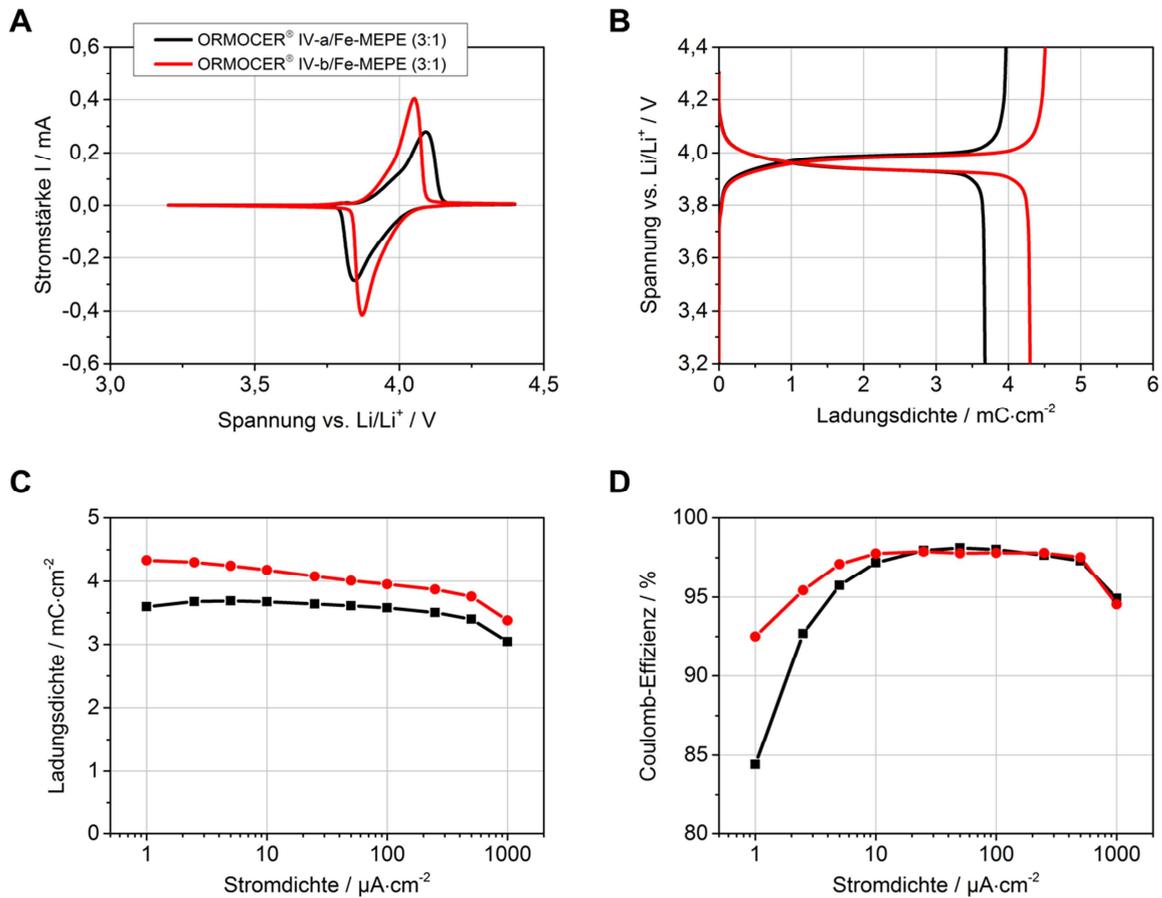


Abb. 8-35. Cyclovoltammogramme bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A), Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B), Abhängigkeit der Ladungsdichte bei $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ (C) und Coulomb-Effizienz von der Stromdichte (D) von ORMOCER IV-a und ORMOCER IV-b/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

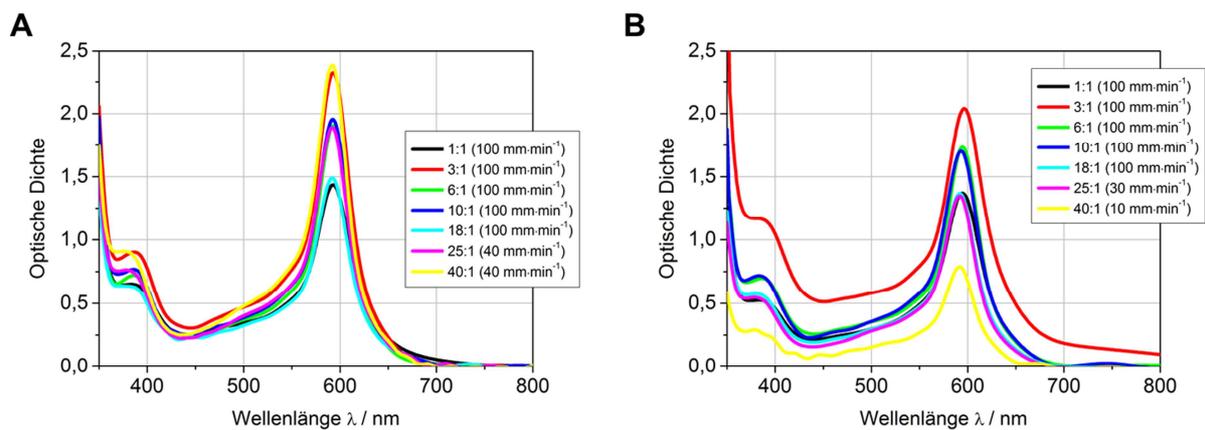


Abb. 8-36. UV/Vis-Spektren der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis auf ITO-Glas (A) und PET-ITO-Folie (B).

Anhang

Tab. 8-5. $L^*a^*b^*$ -Werte der ORMOCER IV-c/Fe-MEPE-Schichten mit unterschiedlichem ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Verhältnis.

| Substrat | ORMOCER [®] / Fe-MEPE | Ziehgeschwindigkeit / $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ | L^* | a^* | b^* |
|---------------|-----------------------------------|--|-------|-------|-------|
| ITO-Glas | 1:1 | 100 | 57,0 | -8,6 | -25,4 |
| | 3:1 | 100 | 49,2 | -2,4 | -31,9 |
| | 6:1 | 100 | 55,4 | -5,6 | -29,9 |
| | 10:1 | 100 | 53,7 | -3,6 | -31,2 |
| | 18:1 | 100 | 58,3 | -5,3 | -27,7 |
| | 25:1 | 40 | 56,3 | -0,6 | -36,1 |
| | 40:1 | 40 | 51,3 | 9,5 | -41,5 |
| PET-ITO-Folie | 1:1 | 100 | 59,0 | -12,1 | -25,7 |
| | 3:1 | 100 | 48,4 | -9,6 | -28,0 |
| | 6:1 | 100 | 57,6 | -8,8 | -27,9 |
| | 10:1 | 100 | 56,2 | -4,6 | -27,6 |
| | 18:1 | 100 | 60,5 | -5,3 | -25,5 |
| | 25:1 | 30 | 61,6 | -1,2 | -35,5 |
| | 40:1 | 10 | 77,7 | -3,8 | -24,1 |

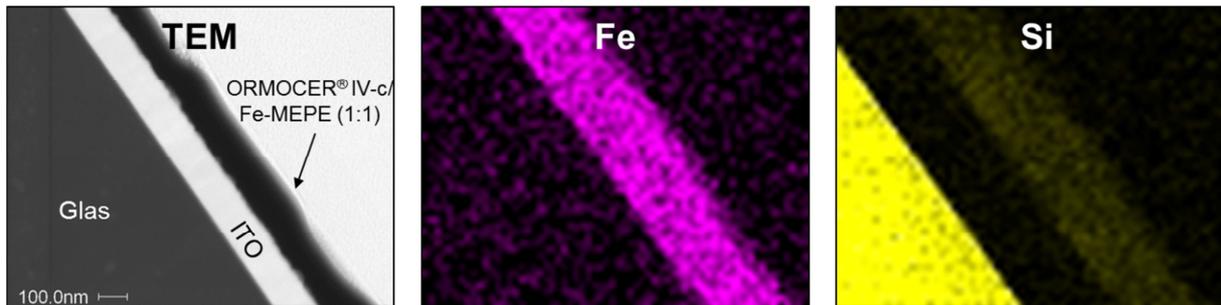


Abb. 8-37. TEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Fe und Si einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (1:1) auf ITO-Glas mit Corona-Behandlung, hergestellt durch Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

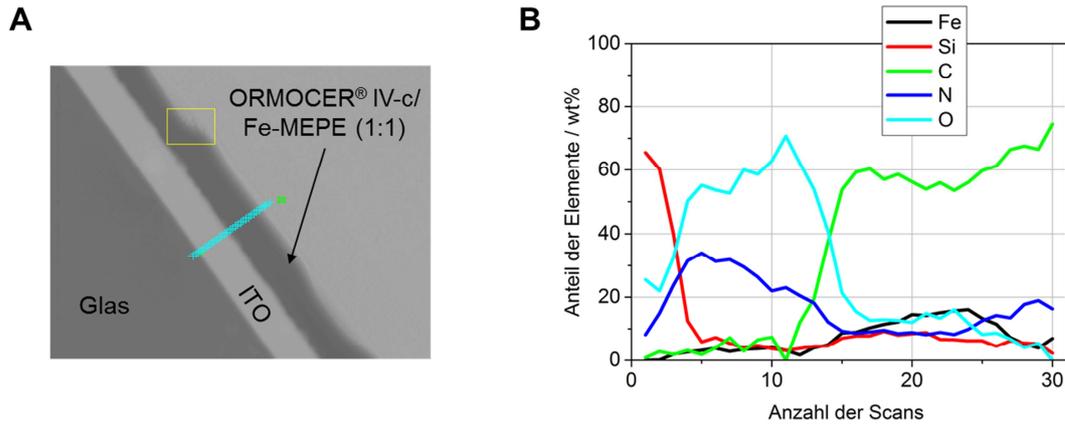


Abb. 8-38. Linien-Scan (A) und Anteil der Elemente Si, Fe, C, N und O in den Schichten (B) einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (1:1) auf ITO-Glas mit Corona-Behandlung, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tab. 8-6. $L^*a^*b^*$ - und Haze-Werte der ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

| Ziehgeschwindigkeit / $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ | L^* | a^* | b^* | Haze / % |
|---|-------|-------|-------|------------|
| 10 | 76,5 | -11,8 | -20,3 | 0,5 |
| 15 | 69,7 | -9,6 | -25,2 | 0,4 |
| 20 | 56,8 | -17,7 | -19,2 | 4,1 |
| 25 | 54,4 | -16,2 | -22,8 | 3,5 |
| 30 | 51,3 | -13,9 | -24,7 | 3,4 |
| 35 | 47,8 | -13,3 | -24,6 | 3,7 |
| 40 | 43,8 | -12,7 | -24,2 | 4,2 |
| 50 | 37,3 | -11,5 | -22,6 | 5,0 |
| 70 | 29,0 | -8,8 | -20,0 | 5,8 |
| 100 | 18,3 | -5,2 | -15,5 | 6,1 |

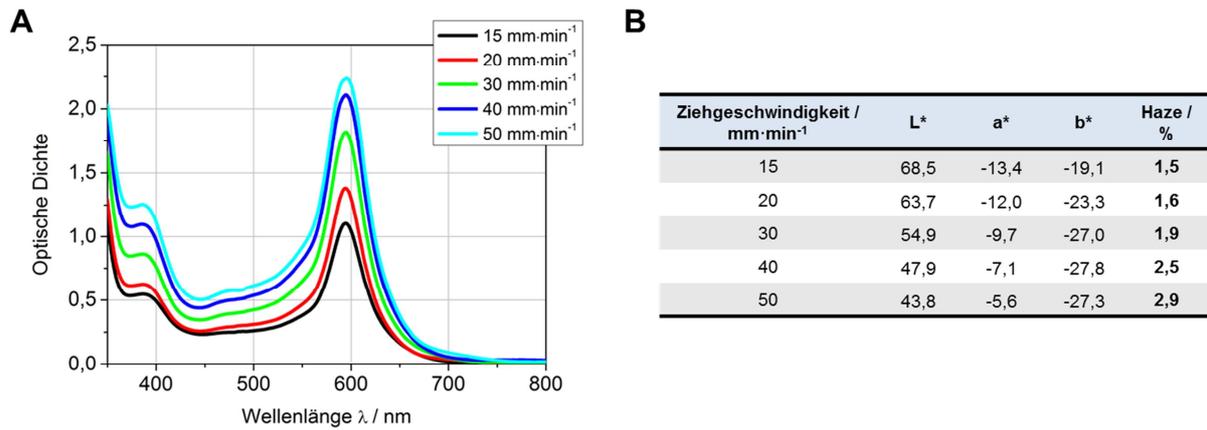


Abb. 8-39. UV/Vis-Spektren (A) sowie L*a*b*- und Haze-Werte (B) von ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

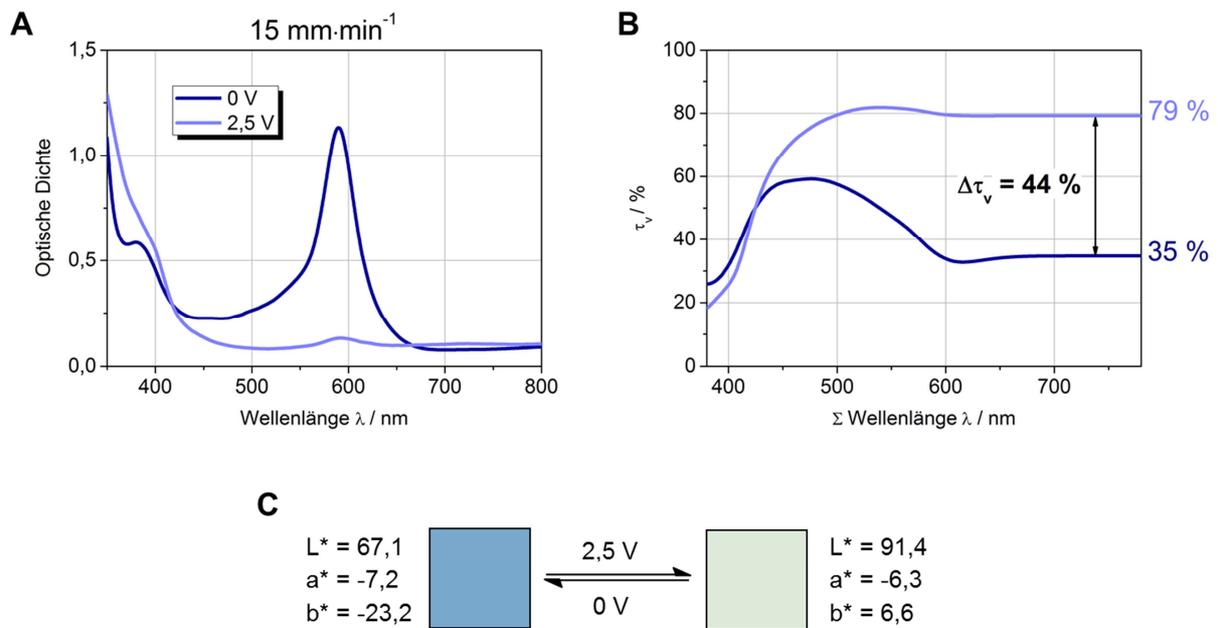


Abb. 8-40. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 15 mm·min⁻¹. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H₂O verwendet.

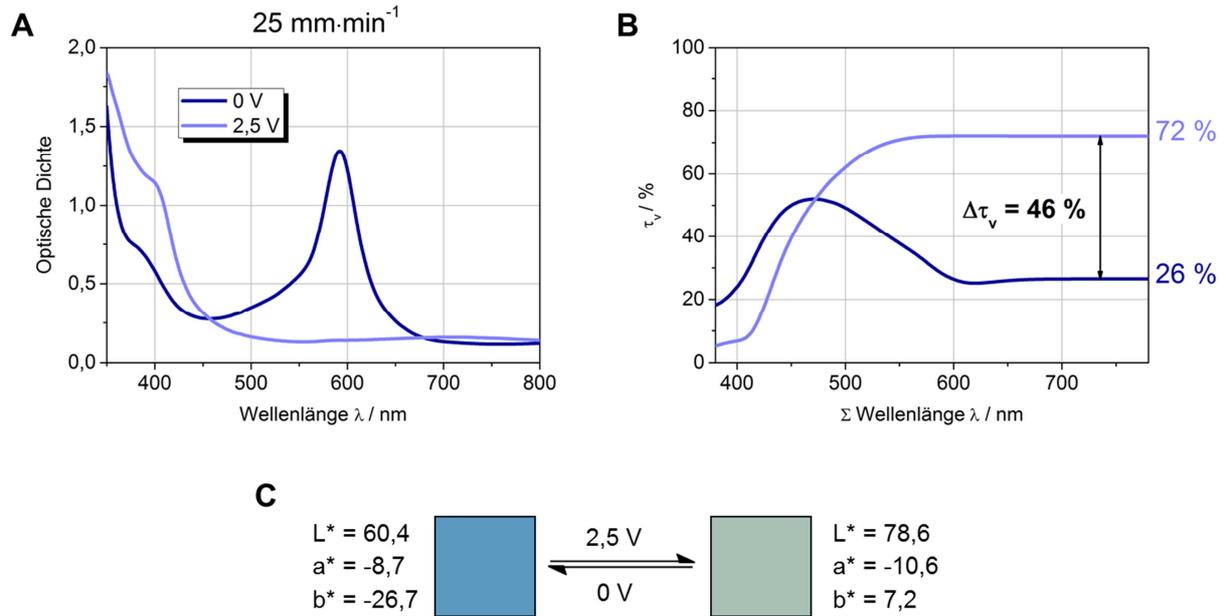


Abb. 8-41. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

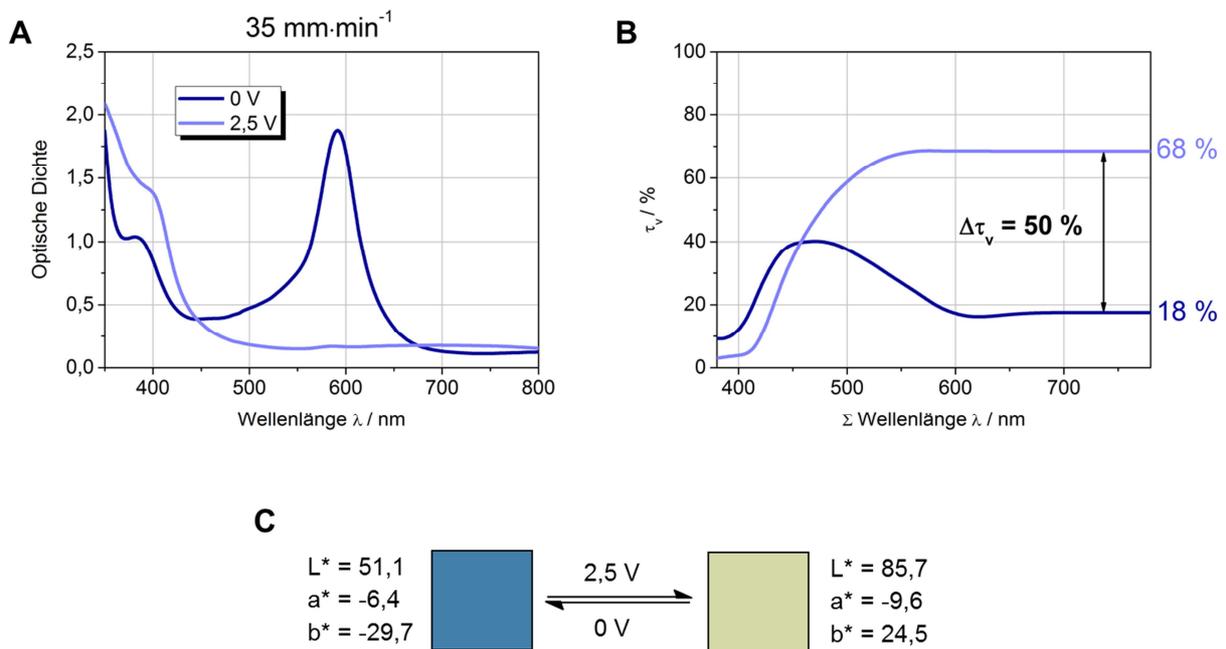


Abb. 8-42. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $35 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

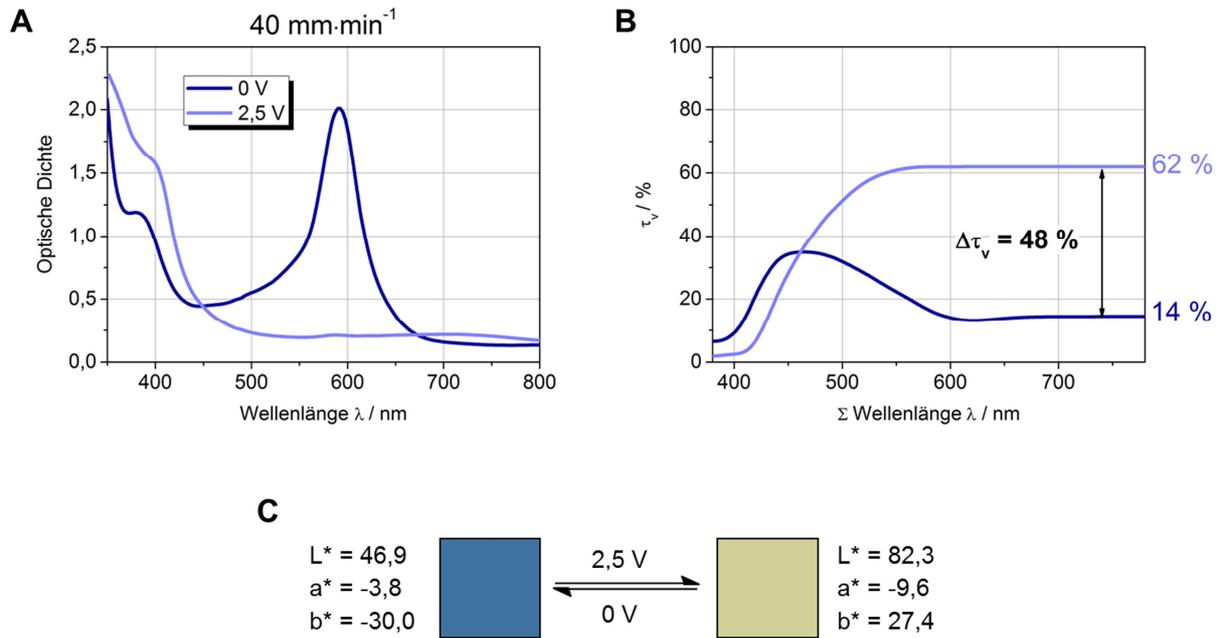


Abb. 8-43. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

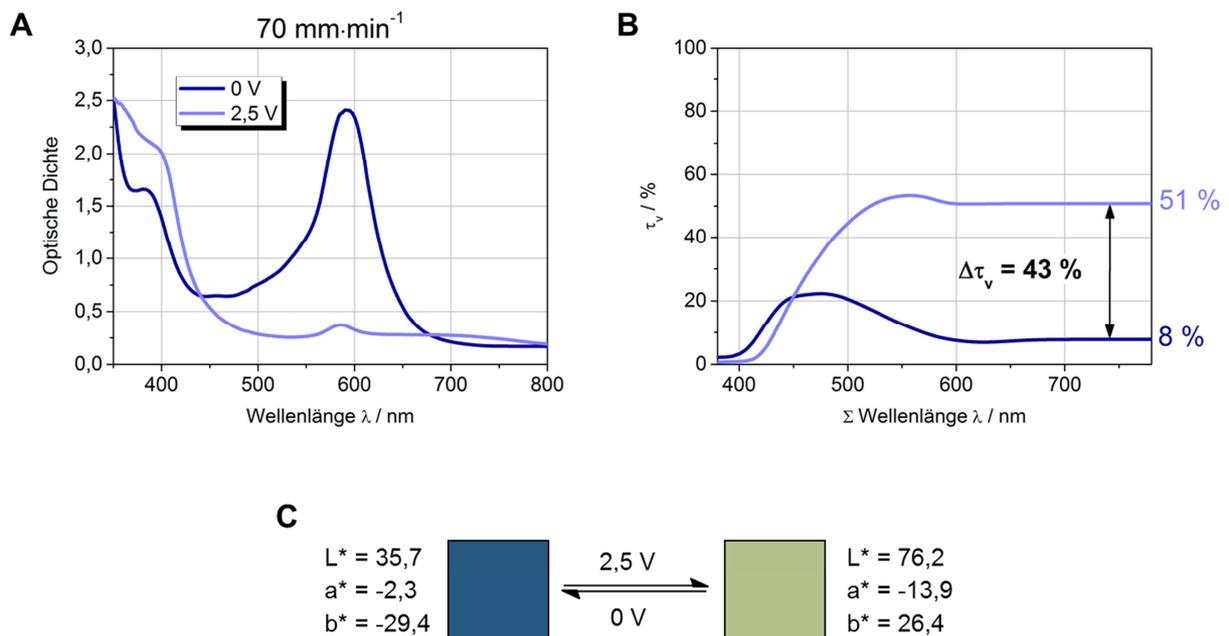


Abb. 8-44. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $70 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

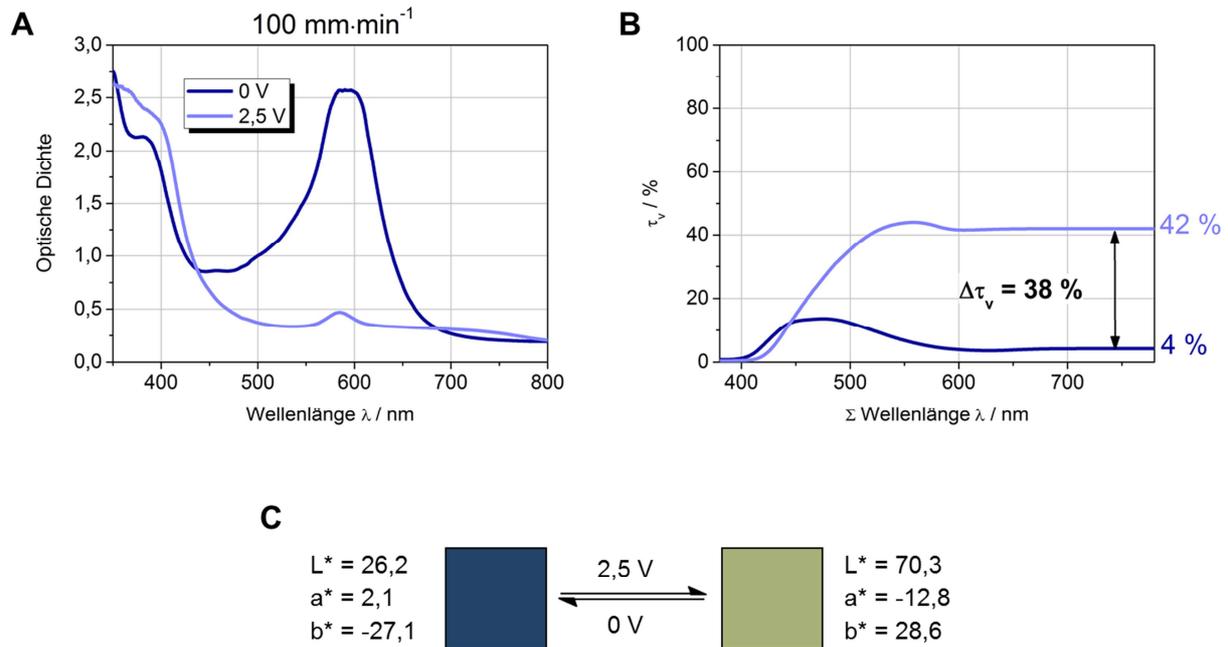


Abb. 8-45. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen einer ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde 3 M KCl in H_2O verwendet.

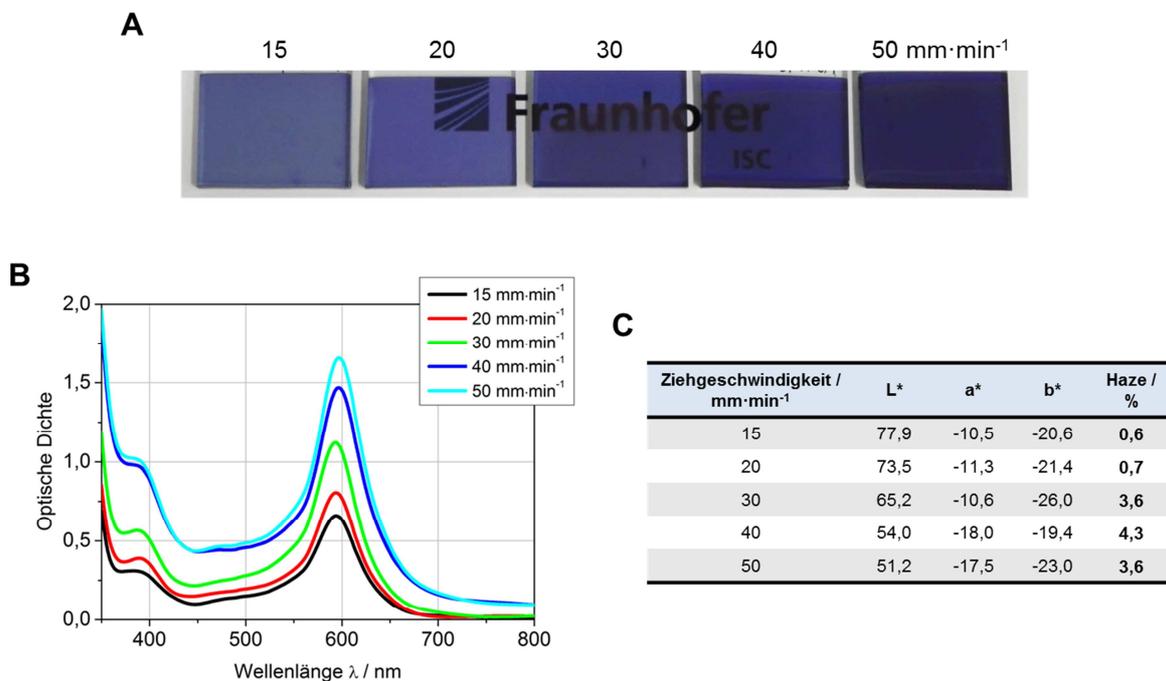


Abb. 8-46. Fotos (A), UV/Vis-Spektren (B) sowie $L^*a^*b^*$ - und Haze-Werte (C) von ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt in MeOH mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten. Die UV/Vis-Spektren der Schichten mit Ziehgeschwindigkeiten $\geq 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ waren aufgrund der hohen Schichtdicken nicht auswertbar.

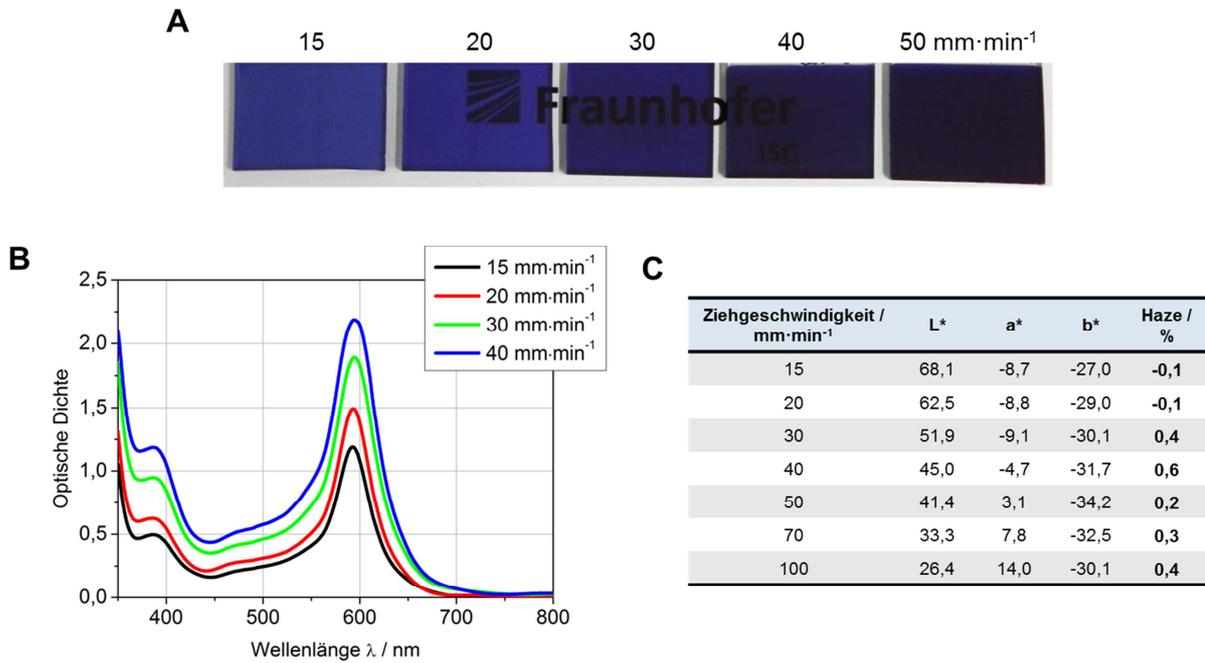


Abb. 8-47. Fotos (A), UV/Vis-Spektren (B) sowie L*a*b*- und Haze-Werte (C) von ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas, hergestellt in einem Lösungsmittelgemisch aus EtOH/MeOH (90/10 wt%) mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten. Die UV/Vis-Spektren der Schichten mit Ziehgeschwindigkeiten $\geq 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ waren aufgrund der hohen Schichtdicken nicht auswertbar.

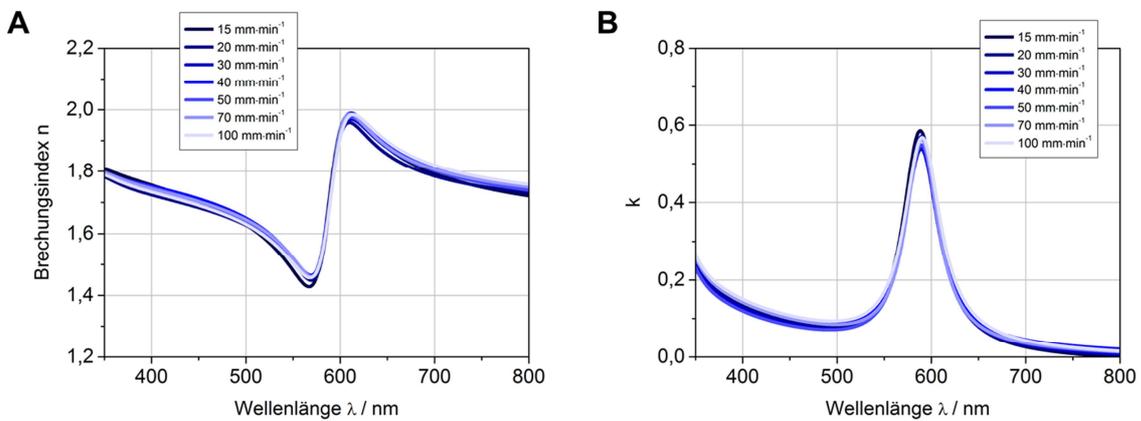


Abb. 8-48. Ellipsometrisch ermittelte n- (A) und k-Werte (B) in Abhängigkeit der Wellenlänge λ der ORMOCER® IVc/Fe-MEPE-Schichten (3:1) mit unterschiedlichen Schichtdicken.

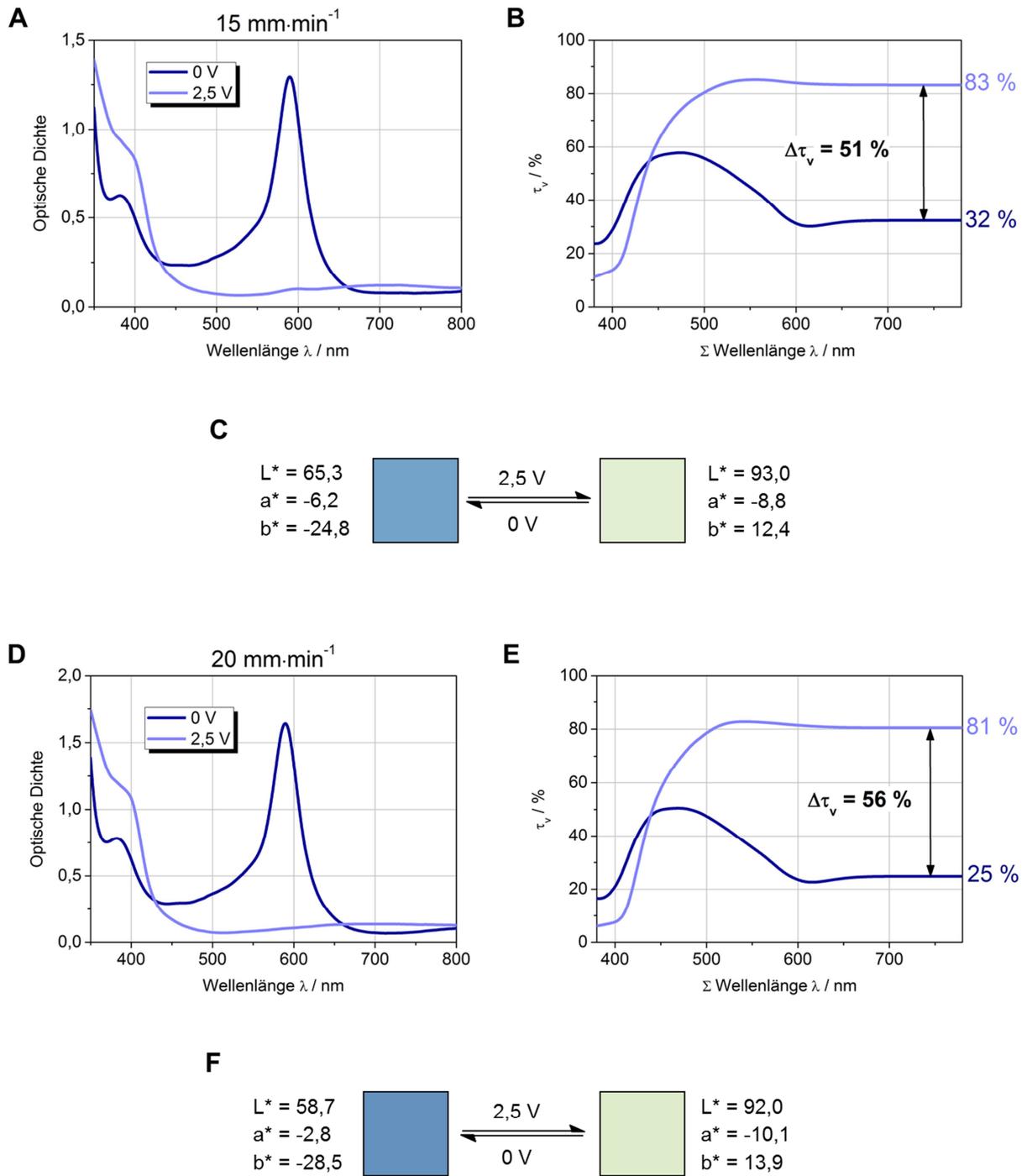


Abb. 8-49. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen der ORMOCER[®] IV-c/Fe-MEPE-Schichten (3:1) auf FTO-Glas hergestellt mittels Tauchbeschichtung und einer Ziehgeschwindigkeit von $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (A, B und C) und $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (D, E und F). Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC eingesetzt.

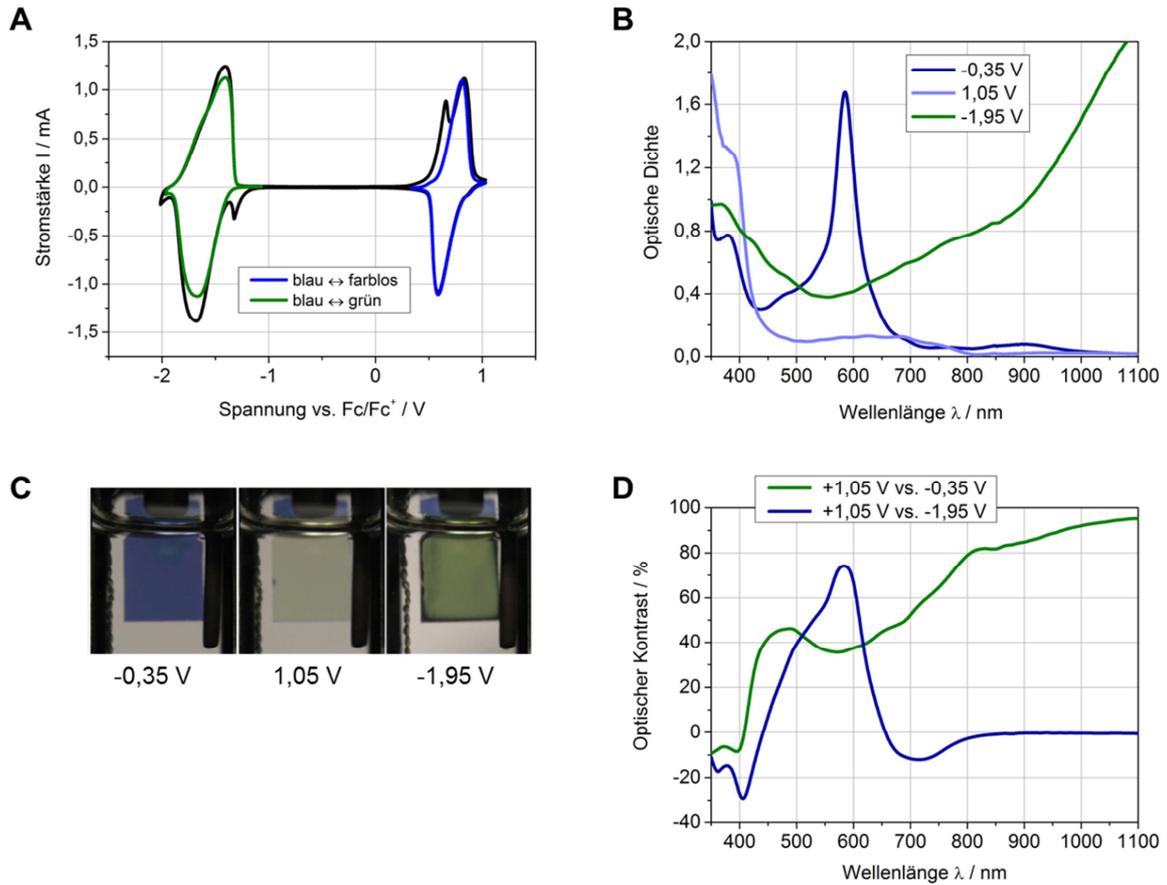


Abb. 8-50. Cyclovoltammogramm bei einer Scanrate von $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A), UV/Vis-Spektren bei unterschiedlichen Spannungen (B), Fotos der Farbzustände (C) und Abhängigkeit des optischen Kontrasts von der Wellenlänge (D) einer 590 nm dicken ORMOCER® IV-c/Fe-MEPE-Schicht (3:1) auf PET-ITO-Folie, hergestellt mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Elektrolyt wurde $0,1 \text{ M}$ TBAP in Acetonitril eingesetzt.

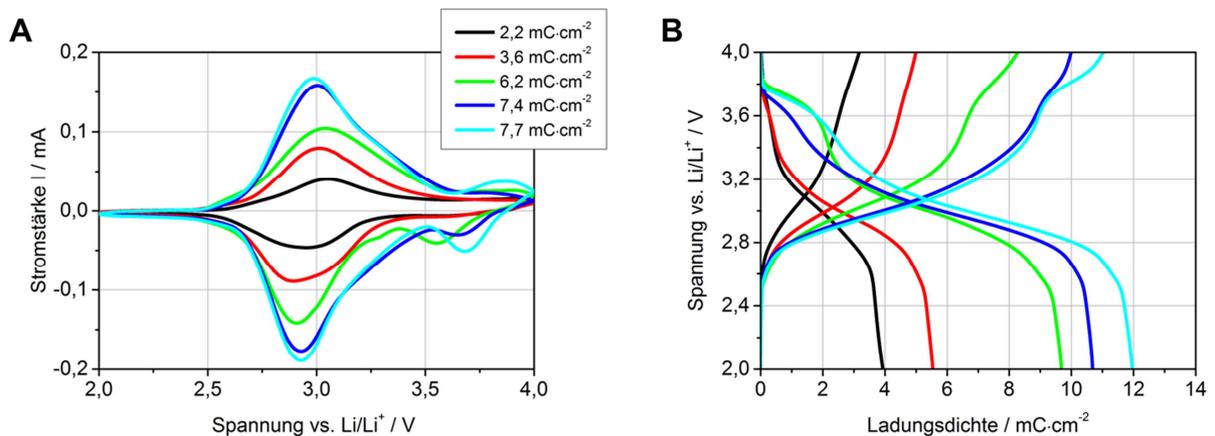


Abb. 8-51: Cyclovoltammogramme mit einer Scanrate von 10 mVs^{-1} (A) sowie Lade- und Entladekurven bei einer Stromdichte von $2,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B) von PB-Schichten mit unterschiedlichen nominalen Abscheidekapazitäten auf FTO-Glas.

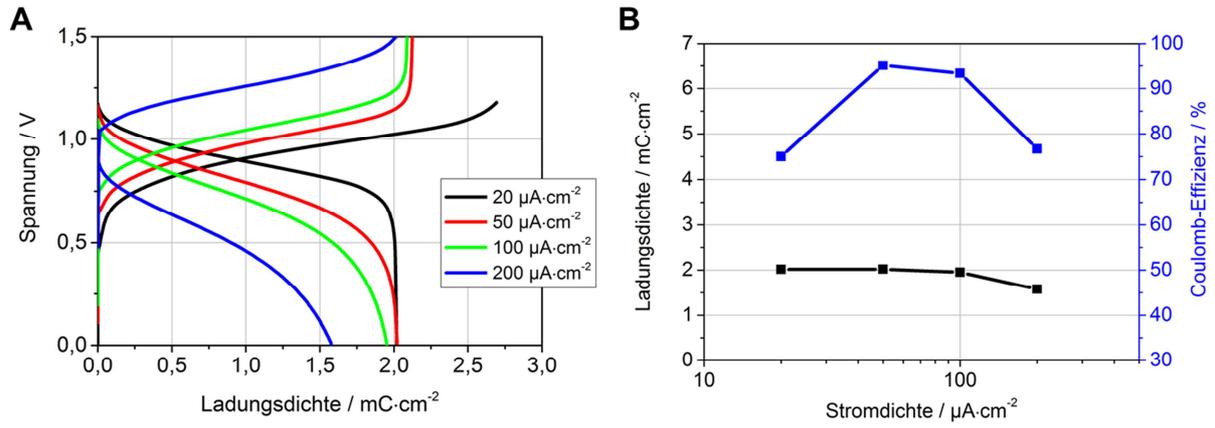


Abb. 8-52. Lade-/Entladekurven bei Stromdichten von 20, 50, 100 und 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (A) und Coulomb-Effizienz (B) eines elektrochromen Elements aus ORMOCER[®] IV-c/ Fe-MEPE (3:1) als Arbeitselektrode und PB als Gegenelektrode. Als Elektrolyt wurde 1 M LiClO_4 in PC verwendet.

9 Literaturverzeichnis

- [1] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, **1995**.
- [2] C. M. Lampert, *Materials Today* **2004**, 7, 28–35.
- [3] B. Weller, S. Tasche, *Glasbau 2012*, Wiley, **2012**.
- [4] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials* **1984**, 11, 1–27.
- [5] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, 52, 207–221.
- [6] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 76, 489–499.
- [7] E. Syrrakou, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 85, 205–240.
- [8] S. Papaefthimiou, E. Syrrakou, P. Yianoulis, *Thin Solid Films* **2006**, 502, 257–264.
- [9] A. W. Czanderna, D. K. Benson, G. J. Jorgensen, J. G. Zhang, C. E. Tracy, S. K. Deb, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, 56, 419–436.
- [10] P. R. Somani, S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 77, 117–133.
- [11] J. R. Platt, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, 862.
- [12] S. K. Deb, *Appl. Opt.* **1969**, 8, 192–195.
- [13] S. K. Deb, *Philosophical Magazine* **1973**, 27, 801–822.
- [14] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, M. A. Lampert, *Applied Physics Letters* **1975**, 27, 275–277.
- [15] R. S. Crandall, B. W. Faughnan, *Applied Physics Letters* **1976**, 28, 95–97.
- [16] S. K. Mohapatra, *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, 125, 284–288.
- [17] D. R. Rosseinsky, Monk, Paul M. S., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1992**, 25, 201–210.
- [18] R. J. Mortimer, *Annual Review of Materials Research* **2011**, 41, 241–268.
- [19] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Advanced Materials* **2001**, 13, 783–793.
- [20] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, 27, 2–18.
- [21] P. Chandrasekhar, B. J. Zay, C. Cai, Y. Chai, D. Lawrence, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 41043.
- [22] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 409, 575–576.
- [23] M. Möller, S. Asaftei, D. Corr, M. Ryan, L. Walder, *Advanced Materials* **2004**, 16, 1558–1562.
- [24] D. Schawaller, M. Voss, V. Bauch, E. Frank, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, n/a.
- [25] A. Kraft, M. Rottmann, K.-H. Heckner, *Laser+Photonik* **2006**, 1, 28–30.
- [26] R. D. Rauh, *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 3165–3176.
- [27] S. Duluard, *Dissertation*, Universität Bordeaux, **2008**.
- [28] R. J. Mortimer, *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 2971–2981.
- [29] H. J. Byker, D. J. Cammenga, J. K. Roberts, WO 2000033134 A1, **2000**.
- [30] A. Kraft, M. Rottmann, K.-H. Heckner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 469–476.
- [31] T. Leichtweiß, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2010**.
- [32] D. L. Sun, S. Heusing, J. Puetz, M. A. Aegerter, *Solid State Ionics* **2003**, 165, 181–189.

- [33] S. Heusing, D. L. Sun, J. Otero-Anaya, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **2006**, 502, 240–245.
- [34] A. Al-Kahlout, A. Pawlicka, M. Aegerter, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 3583–3601.
- [35] A. Azens, E. Avedaño, J. Backholm, L. Berggren, G. Gustavsson, R. Karmhag, G. A. Niklasson, A. Roos, C. G. Granqvist, *Materials Science and Engineering: B* **2005**, 119, 214–223.
- [36] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 87–105.
- [37] S. Chakrapani, B. Fanning, R. L. Saxe, S. M. Slovak, WO 2002035281 A1, **2002**.
- [38] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, **2007**.
- [39] L. D. Burke, O. J. Murphy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, 109, 373–377.
- [40] R. S. Patil, M. D. Uplane, P. S. Patil, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, 3, 259–265.
- [41] N. Özer, D.-G. Chen, C. M. Lampert, *Thin Solid Films* **1996**, 277, 162–168.
- [42] M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, C. Avellaneda, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, 54, 9–17.
- [43] Y. Yonghong, Z. Jiayu, G. Peifu, L. Xu, T. Jinfa, *Thin Solid Films* **1997**, 298, 197–199.
- [44] S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti, R. D. Rauh, *Journal of Applied Physics* **1989**, 66, 1333–1337.
- [45] J. P. Cronin, D. J. Tarico, Tonazzi, J. C. L., A. Agrawal, S. R. Kennedy, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1993**, 29, 371–386.
- [46] M. A. Habib, D. Glueck, *Solar Energy Materials* **1989**, 18, 127–141.
- [47] G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, U. Casellato, *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, 145, 385–389.
- [48] C. N. P. da Fonseca, M.-A. De Paoli, A. Gorenstein, *Advanced Materials* **1991**, 3, 553–555.
- [49] W. C. Dautremont-Smith, *Displays* **1982**, 3, 67–80.
- [50] M. Z. Sialvi, R. J. Mortimer, G. D. Wilcox, A. M. Teridi, T. S. Varley, Wijayantha, K. G. Upul, C. A. Kirk, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 5675–5682.
- [51] F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, B. Scrosati, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 1033–1038.
- [52] J. D. Klein, A. Yen, R. D. Rauh, S. L. Clauson, *Applied Physics Letters* **1993**, 63, 599–601.
- [53] V. D. Neff, *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, 125, 886–887.
- [54] P. J. Kulesza, M. Faszynska, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, 252, 461–466.
- [55] P. J. Kulesza, M. A. Malik, J. Skorek, K. Miecznikowski, S. Zamponi, M. Berrettoni, M. Giorgetti, R. Marassi, *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, 3757–3761.
- [56] L. M. Siperko, T. Kuwana, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1987**, 5, 1303–1306.

- [57] R. O. Lezna, R. Romagnoli, de Tacconi, Norma R., K. Rajeshwar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 544, 101–106.
- [58] M. K. Carpenter, R. S. Conell, S. J. Simko, *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, 845–850.
- [59] da Silva, Clóvis A., M. Vidotti, P. A. Fiorito, Córdoba de Torresi, Susana I., R. M. Torresi, W. A. Alves, *Langmuir* **2012**, 28, 3332–3337.
- [60] K. Hanabusa, A. Nakamura, T. Koyama, H. Shirai, *Polymer International* **1994**, 35, 231–238.
- [61] Q. Zeng, A. McNally, T. E. Keyes, R. J. Forster, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 466–470.
- [62] Q. Zeng, A. McNally, T. E. Keyes, R. J. Forster, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7033–7038.
- [63] C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, H.-J. Nie, H. D. Abruña, J. Yao, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 20720–20723.
- [64] M. D. Ward, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2005**, 9, 778–787.
- [65] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 0, 275–288.
- [66] L. Michaelis, *Chemical Reviews* **1935**, 16, 243–286.
- [67] D. Witker, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, 38, 7636–7644.
- [68] V. K. Gater, M. D. Liu, M. D. Love, C. R. Leidner, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, 257, 133–146.
- [69] A. Chakraborty, S. Ahamed, S. Pal, S. K. Saha, *ISRN Electrochemistry* **2013**, 2013, 7.
- [70] C.-Y. Chung, T.-C. Wen, A. Gopalan, *Electrochimica Acta* **2001**, 47, 423–431.
- [71] R. J. Mortimer, *Spektrum der Wissenschaft* **2013**, Mai 2013, 76–85.
- [72] E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 4019–4025.
- [73] A. A. Argun, P.-H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4401–4412.
- [74] M. Sassi, M. M. Salamone, R. Ruffo, C. M. Mari, G. A. Pagani, L. Beverina, *Advanced Materials* **2012**, 24, 2004–2008.
- [75] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma, *Macromolecules* **1987**, 20, 1793–1796.
- [76] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, 37, 5017–5047.
- [77] D. J. Schmidt, E. M. Pridgen, P. T. Hammond, J. C. Love, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 208–211.
- [78] P. Somani, S. Radhakrishnan, *Chemical Physics Letters* **1998**, 292, 218–222.
- [79] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 268–320.
- [80] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**.
- [81] Y.-H. Ha, N. Nikolov, S. K. Pollack, J. Mastrangelo, B. D. Martin, R. Shashidhar, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 615–622.
- [82] H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 89–94.

- [83] A. Cochet, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2008**.
- [84] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481–494.
- [85] G. J. Exarhos, X.-D. Zhou, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7025–7052.
- [86] Y. Li, L. Mao, Y. Gao, P. Zhang, C. Li, C. Ma, Y. Tu, Z. Cui, L. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *113*, 85–89.
- [87] Wee Shing Koh, Choon How Gan, Wee Kee Phua, Y. A. Akimov, Ping Bai, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **2014**, *20*, 36–42.
- [88] W. Zhang, B. Zhao, Z. He, X. Zhao, H. Wang, S. Yang, H. Wu, Y. Cao, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1956.
- [89] U. Posset, M. Harsch, A. Rougier, B. Herbig, G. Schottner, G. Sextl, *RSC Advances* **2012**, *2*, 5990.
- [90] M. Richter, *Einführung in die Farbmeterik*, Walter De Gruyter Incorporated, **1981**.
- [91] www.druckfarbendoc.de/go/doc/artikel/abstimmung-von-schmuckfarben/.
- [92] W. Schultze, *Farbenlehre und Farbmessung*, 3. überarbeitete Auflage, Springer Verlag, **1975**.
- [93] U. O. Krašovec, A. S. Vuk, B. Orel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *73*, 21–37.
- [94] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*, Blackwell Science Oxford, **1997**.
- [95] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823–840.
- [96] G. Job, R. Rüffler, *Physikalische Chemie. Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [97] W. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, C. Li, H. Peng, J. Zhang, Z. Liu, L. Dai, G. Shi, *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- [98] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, **2000**.
- [99] J. W. Lim, S. J. Yoo, S. H. Park, S. U. Yun, Y.-E. Sung, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 2069–2074.
- [100] M. B. Sahana, C. Sudakar, C. Thapa, V. M. Naik, G. W. Auner, R. Naik, K. R. Padmanabhan, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6642–6651.
- [101] J. Stiebich, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2009**.
- [102] H. M. Powell, *Proceedings of the Chemical Society* **1959**, 73–108.
- [103] A. Ludi, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, *22*, 123–127.
- [104] H. Hanika-Heidl, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2003**.
- [105] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [106] D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270–2298.
- [107] D. Weidinger, D. J. Brown, J. C. Owrutsky, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 124510-10.
- [108] B. J. Feldman, O. R. Melroy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *234*, 213–227.

- [109] E. A. R. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino, *Advanced Materials* **1993**, *5*, 650–652.
- [110] A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka et al., *Nanotechnology* **2007**, *18*, 345609.
- [111] T.-S. Tung, K.-C. Ho, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 521–537.
- [112] S. Duluard, A. Celik-Cochet, I. Saadeddin, A. Labouret, G. Campet, G. Schottner, U. Posset, M.-H. Delville, *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 2314.
- [113] K.-C. Chen, C.-Y. Hsu, C.-W. Hu, K.-C. Ho, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 2238–2245.
- [114] M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9331–9341.
- [115] Y. Matsuo, M. Higuchi, Y. Negishi, M. Yoshizawa, T. Uemura, H. Takaya, T. Ueno, M. Takeuchi, S. Yoshimoto, *Metal–Molecular Assembly for Functional Materials*, Springer Japan, **2013**.
- [116] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Materials* **2011**, *10*, 176–188.
- [117] G. Schwarz, T. K. Sievers, Y. Bodenthin, I. Hasslauer, T. Geue, J. Koetz, D. G. Kurth, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4142.
- [118] G. Schwarz, Y. Bodenthin, T. Geue, J. Koetz, D. G. Kurth, *Macromolecules* **2010**, *43*, 494–500.
- [119] D. Akcakayiran, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2009**.
- [120] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2073–2081.
- [121] D. G. Kurth, M. Higuchi, *Soft Matter* **2006**, *2*, 915.
- [122] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, Kettle, S. F. A., R. G. Wilkins, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 622–625.
- [123] U. Kolb, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 10202–10206.
- [124] A. Meister, G. Förster, A. F. Thünemann, D. G. Kurth, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1095–1100.
- [125] M. Schütte, D. G. Kurth, M. R. Linford, H. Cölfen, H. Möhwald, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2891–2893.
- [126] D. G. Kurth, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 014103.
- [127] G. Schwarz, I. Haßlauer, D. G. Kurth, *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *207*, 107–120.
- [128] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Springer, **1994**.
- [129] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3928–3931.
- [130] T. Sievers, *Dissertation*, Universität Potsdam, **2010**.
- [131] J. Zhang, C.-Y. Hsu, M. Higuchi, *J. Photopol. Sci. Technol.* **2014**, *27*, 297–300.
- [132] M. D. Hossain, T. Sato, M. Higuchi, *Chemistry - An Asian Journal* **2013**, *8*, 76–79.
- [133] M. Higuchi, D. G. Kurth, *The Chemical Record* **2007**, *7*, 203–209.
- [134] C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, M. Higuchi, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 3408–3413.

- [135] W.-H. Chen, T.-H. Chang, C.-W. Hu, K.-M. Ting, Y.-C. Liao, K.-C. Ho, *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- [136] R. A. Marcus, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 1161–1172.
- [137] J. Schelter, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2003**.
- [138] R. Sakamoto, S. Katagiri, H. Maeda, H. Nishihara, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 1493–1506.
- [139] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985**, *811*, 265–322.
- [140] H. Nishihara, K. Kanaizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 2674–2687.
- [141] J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1998**, *95*, 12759–12765.
- [142] H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176–184.
- [143] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- [144] B. M. Novak, *Advanced Materials* **1993**, *5*, 422–433.
- [145] G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422–3435.
- [146] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- [147] K.-H. Haas, H. Wolter, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*, 571–580.
- [148] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- [149] F. J. Duarte, *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*, InTech, **2010**.
- [150] K. H. Haas, *Advanced Engineering Materials* **2000**, *2*, 571–582.
- [151] S. Amberg-Schwab, U. Weber, A. Burger, S. Nique, R. Xalter, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 657–666.
- [152] M. Aegerter, C. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik, *J Sol-Gel Sci Technol* **1997**, *8*, 689–696.
- [153] J. Livage, D. Ganguli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *68*, 365–381.
- [154] A. Celik, U. Posset, G. Schottner, G. Pagani, R. Ruffo, L. Beverina, C. M. Mari, G. Patriarca, A. Abbotto, WO 2008064878 A1, **2008**.
- [155] M. Aparicio, A. Jitianu, L. C. Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, Springer, **2012**.
- [156] G. Decher, J. B. Schlenoff, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [157] C. A. Cutler, M. Bouguettaya, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 684–688.
- [158] D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4799–4805.
- [159] D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 224–232.
- [160] J. B. Schlenoff, D. Laurent, H. Ly, J. Stepp, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 347–349.
- [161] A. Maier, A. R. Rabindranath, B. Tieke, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3668–3676.
- [162] A. Maier, B. Tieke, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *116*, 925–934.
- [163] D. G. Kurth, R. Osterhout, *Langmuir* **1999**, *15*, 4842–4846.
- [164] T. K. Sievers, A. Vergin, H. Möhwald, D. G. Kurth, *Langmuir* **2007**, *23*, 12179–12184.

- [165] R. Wang, D. Liu, Y. Yang, D. Yu, W. Yao, C. Deng, W. Dong, *Chem. Res. Chinese Universities* **2012**, 28, 869–873.
- [166] G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232–1237.
- [167] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, *Thin Solid Films* **1991**, 201, 97–108.
- [168] L. E. Scriven, *MRS Online Proceedings Library* **1988**, 121, 717–729.
- [169] L. D. Landau, B. G. Levich, *Acta Physiochim. U.R.S.S.* **1942**, 17, 42–54.
- [170] H. G. Tompkins, W. A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. A user's guide*, Wiley, New York, **1999**.
- [171] M. Frenzel, *Kristall und Technik* **1969**, 4, 149–160.
- [172] R. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland Pub. Co., **1977**.
- [173] G. Friedbacher, H. Bubert, *Surface and thin film analysis. A compendium of principles, instrumentation, and applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [174] L. Reimer, P. W. Hawkes, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Micronanalysis*, Springer London, Limited, **2010**.
- [175] A. Winter, van den Berg, Antje M. J., R. Hoogenboom, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Synthesis* **2006**, 2006, 2873–2878.
- [176] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3467–3475.
- [177] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation*, Springer, **2008**.
- [178] R. Hellborg, H. J. Whitlow, Y. Zhang, *Ion Beams in Nanoscience and Technology*, Springer, **2009**.
- [179] M. Schott, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2010**.
- [180] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, 537–541.
- [181] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, 8, 322–324.
- [182] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2947–2950.
- [183] J. M. Rao, D. J. Macero, M. C. Hughes, *Inorganica Chimica Acta* **1980**, 41, 221–226.
- [184] A. M. W. Cargill Thompson, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 160, 1–52.
- [185] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, D. G. Kurth, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 3110–3114.
- [186] Y. Bodenthin, U. Pietsch, J. Grenzer, T. Geue, H. Möhwald, D. G. Kurth, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 12795–12799.
- [187] B. J. Fischer, *Langmuir* **2001**, 18, 60–67.
- [188] G. Velarde, R. K. Zeytourian, International Centre for Mechanical Sciences, *Interfacial Phenomena and the Marangoni Effect*, Springer, **2002**.
- [189] G. Krausch, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1995**, 14, 1–94.
- [190] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, *Science* **1998**, 282, 916–919.
- [191] V. S. Mitlin, *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 156, 491–497.
- [192] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, 13, 4925.

- [193] R. W. Murray, *Molecular design of electrode surfaces*, Wiley, New York, **1992**.
- [194] R. W. Murray, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 145–169.
- [195] C. Cameron, *Dissertation*, Memorial University of Newfoundland, **2000**.
- [196] S. Rüttimann, C. M. Moreau, A. F. Williams, G. Bernardinelli, A. W. Addison, *Polyhedron* **1992**, *11*, 635–646.
- [197] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 759–834.
- [198] T. V. RajanBabu, F. Gagosz in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [199] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, OUP Oxford, **2012**.
- [200] M. S. Burdis, *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 286–298.
- [201] H. Byrd, B. E. Chapman, C. L. Talley, *Journal of Chemical Education* **2013**, *90*, 775–777.
- [202] M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi, D. Kurth, *J Inorg Organomet Polym* **2009**, *19*, 74–78.

10 Publikationen

Artikel

- M. Schott, M. Beck, F. Winkler, H. Lormann, D. G. Kurth, Fabricating Electrochromic Thin Films Based on Metallo-Polymers Using Layer-by-Layer Self-Assembly: An Attractive Laboratory Experiment, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 364-367.
- M. Schott, W. Szczerba, D. G. Kurth, Detailed Study of Layer-by-Layer Self-Assembled and Dip-Coated Electrochromic Thin Films Based on Metallo-Supramolecular Polymers, *Langmuir* **2014**, *30*, 10721-10727.
- W. Szczerba, M. Schott, H. Riesemeier, A. F. Thunemann, D. G. Kurth, Thermally induced rearrangement of iron(II) complexes in annealed electrochromic metallo-supramolecular polyelectrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19694-19701.
- M. Schott, H. Lormann, W. Szczerba, M. Beck, D. G. Kurth, State-of-the-art electrochromic materials based on metallo-supramolecular polymers, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *126*, 68-73.

Patente

- U. Posset, M. Schott, C. Brinkmann, J. Clade, M. Beck, C. Müller, Polymerelektrolyt, darauf basierendes, elektrochromes Folienelement und Verfahren zu deren Herstellung, ISC-14 F55745DE.
- M. Schott, S. Nique, H. Wolter, Elektrochrome Materialien mit verbesserter Temperaturstabilität, DE 10-2013-110582.3, Priorität 24.09.2013 (noch nicht offengelegt; Offenlegung erfolgt voraussichtlich am 24.03.2015).
- M. Schott, H. Lormann, D. Sporn, V. Peter, Elektrochrome Zellen, deren Herstellung und Verwendung, DE 10-2013-110586.6, Priorität 24.09.2013 (noch nicht offengelegt; Offenlegung erfolgt voraussichtlich am 24.03.2015).

Präsentationen

- M. Schott, U. Posset, M. Beck, D. G. Kurth, H. Lormann, Electrochromic Materials and Devices based on Metallo-supramolecular Polymers, *The 11th International Meeting on Electrochromism (IME-11)* **2014**, Taipeh, Taiwan.

Poster

- U. Posset, M. Schott, H. Lormann, V. Trapp, 'Organic Metals' and Metallo-Polymers - Advanced Electrochromic Materials for Smart Light Transmittance Control and Enhanced Energy Efficiency, *Printed Electronics and Energy Harvesting Europe 2014*, Berlin.
- M. Schott, G. Schwarz, D. G. Kurth, Metallo-Supramolecular Materials, *Gordon Research Conference - Supramolecules & Assemblies, Chemistry of 2011*, Lucca (Barga), Italy.

Danksagung

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese und am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg unter Leitung von Prof. Dr. Dirk G. Kurth, dem ich für die Betreuung der Arbeit und die interessante Themenstellung zu besonderem Dank verpflichtet bin, durchgeführt.

Des Weiteren möchte ich mich bei einigen Mitarbeitern vom Fraunhofer ISC bedanken. Vor allem bei den Projektleitern Dieter Sporn und Dr. Uwe Posset, im Rahmen deren Projekte ich das Thema meiner Promotionsarbeit bearbeitet habe. Bei Dr. Herbert Wolter und Dr. Nique Somchith für die Synthese und Bereitstellung der ORMOCER[®]e sowie eine ständige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei Fragestellungen rund um das Thema ORMOCER[®]e. Bei Manfred Römer, Elena Fleder und Alexander Reinhold für die zahlreichen REM- und TEM-Messungen, bei Angelika Schmitt für die Durchführung der ellipsometrischen Messungen sowie bei Henning Lorrman und Matthias Beck für die Unterstützung und ständige Disussionsbereitschaft bei den durchgeführten elektrochemischen Messungen der Halb- und Vollzellen bedanken. Bei Christine Müller und Caroline Griebel für die tatkräftige Unterstützung im Labor, v. a. beim Beschichten und Bau der Vollzellen.

Weiterhin möchte ich mich noch bei meiner Bachelor-Studentin Franziska Winkler bedanken, die sich mit der Herstellung und Charakterisierung der LbL-assemblierten MEPE-Schichten beschäftigte und deren Arbeiten zu zwei Veröffentlichungen beigetragen haben.

Einige *in-situ* spektroelektrochemische Messungen an ORMOCER[®]/Fe-MEPE-Schichten wurden in der Abteilung für Materialwissenschaften der Universität Mailand-Bicocca durchgeführt. Mein Dank gilt hier Dr. Ricardo Ruffo und Matteo Salamone.

Mein weiterer Dank gilt allen Kollegen am Lehrstuhl und am ISC, mit denen ich sehr gerne zusammengearbeitet habe und bei denen immer ein angenehmes Arbeitsklima vorherrschte.

Das größte Dankeschön ist allerdings meinen Eltern vorbehalten, die mir mein Studium und meine Promotion ermöglicht und mich zu jeder Zeit unterstützt haben.