

Elektrochromes Verhalten von Preußisch Blau in geordnet-mesoporösen leitfähigen Dünnschichtfilmen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat . -

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Britta Seelandt
geboren am 14.07.1983 in Hannover

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Koreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 07.06.2011

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „**Elektrochromes Verhalten von Preußisch Blau in geordnet-mesoporösen leitfähigen Dünnschichtfilmen**“ als Mitarbeiterin des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 18.04.2011

Dipl.-Chem. Britta Seelandt

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und mich unterstützt haben.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Michael Wark für die Betreuung meiner Arbeit in den letzten drei Jahren, für die Möglichkeit meine Forschungsrichtung mitzugestalten und für die Förderung meiner Stärken.

Ich danke Prof. Dr. Jürgen Caro für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis zu promovieren, seine Diskussionsbereitschaft und für die Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Drittprüferamtes.

Meinen Projektpartnern Rainer Ostermann, Till von Graberg und Prof. Dr. Bernd Smarsly aus Gießen danke ich für Herstellung der ITO Filme und deren BET Charakterisierung. Für eine interessante und schöne Woche in München danke ich Dr. Dina Fattakhova-Rohlfing und Vesna Müller. Für den Austausch und die Diskussionen danke ich Dr. Thorsten Oekermann und Christian Dunkel.

Des Weiteren danke ich PD Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach für die Präparation und Messung der TEM Proben ebenso wie für die Unterstützung beim Arbeiten am REM.

Natürlich danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Wark und Caro für die schöne Zeit und gute Zusammenarbeit. Besonders danken möchte ich Oliver Merka für die Zeit im Praktikum und die XRD Hilfestellung, und natürlich Jana Panke und Yvonne Selk für die tollen Gespräche, Problembesprechungen und die schöne gemeinsame Zeit im Büro. Auch Yvonne Gabbey-Uebe und Kerstin Janze danke ich für ihr Engagement und dass sie immer da sind, wenn sie gebraucht werden.

Großer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen aus denen Freunde geworden sind: Inga Bannat, Oliver Czuprat, Roland Marschall und Katrin Wessels für tolle Zeiten und ihren Beistand.

Ein lieber Dank geht natürlich in die TC zu „meinen Mädels“: Clarissa Baumanis, Stefanie Böhm, Andrea Mönster, Friederike Sander und Julia Stötzner für ihre Freundschaft.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie danken, besonders meinen Eltern Angelika und Bernd Seelandt, die mir bedingungslosen Rückhalt und so viel mehr gegeben haben und meinem Freund Timo, der mich stets motiviert, unterstützt und immer ein offenes Ohr für mich hat.

Kurzzusammenfassung

Durch einen immer höher werdenden Energiebedarf im Bereich der Gebäudenutzung ist es notwendig neue Technologien zur Lösung dieses Problems zu entwickeln. Besonders die so genannten „smart windows“ haben in den letzten Jahren immer stärker an Bedeutung gewonnen. Dabei handelt es sich um Verglasungen, die mit Hilfe von Strom ihre Farbe verändern aber transparent bleiben, und so ideale Sonnenschutzverglasungen darstellen. Grundlage für diese Technologie sind elektrochrome Materialien, die in dünnen Schichten auf leitfähige Elektroden aufgebracht und mit Hilfe eines Elektrolyten zwischen einem farblosen und einem farbigen, meist dunklen Zustand hin und her geschaltet werden können.

In dieser Arbeit wurden mittels des Dip-Coating Verfahrens mesoporöse Dünnschichtfilme aus den Halbleitern Titandioxid und Indiumzinnoxid hergestellt. In die Poren dieser Filme wurde erstmals Preußisch Blau als elektrochromes Material elektrochemisch abgeschieden. Anschließend wurden diese Hybridmaterialien einzeln und in Kombination mit elektrochemisch abgeschiedenem Wolframoxid in einer elektrochromen Zelle mit verschiedenen Elektrolyten auf ihre Eigenschaften untersucht. Ziel war es ein Hybridmaterial zu erhalten, das nicht nur gute optische Eigenschaften aufweist, sondern durch den leitfähigen Charakter auch schnell und reversibel geschaltet werden kann.

Besonders der Hybridfilm aus Titandioxid und Preußisch Blau weist die gewünschten Eigenschaften auf. Während eines Schaltzyklus kann ein sehr großer Transmissionsunterschied erreicht werden, der reversibel und mit geringem Strom geschaltet werden kann, woraus eine hohe Färbefektivität resultiert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit des Titandioxids einen positiven Effekt auf die Schaltzeiten ausübt und diese nachweislich verkürzt. Auch in Kombination mit Wolframoxid wurden ähnlich gute Werte erreicht, so dass dieses Material ein vielversprechender neuer Kandidat zum Einsatz in „smart windows“ ist.

SCHLAGWÖRTER: Elektrochromie, Dünnschichtfilme, Mesoporosität

Abstract

Due to increase of energy consumption in buildings it is necessary to solve this problem by developing new technologies. Especially the so called “smart windows” have gained more relevance over the last years. They are glazing which can change their color but staying transparent while being exposed to electric current, so they are ideal as sun protective glazing. The basics for this technology are electrochromic materials, which are coated as thin layers on conductive electrodes. Together with an electrolyte these materials can be switched between a bleached state and a colored, mostly dark, state.

In this work mesoporous thin films of semiconductive titanium dioxide and indium tin oxide were synthesized by dip-coating. For the first time Prussian Blue as an electrochromic material was electrochemically deposited into the pores of these films. Afterwards the received hybrid materials were studied on the one hand separately and on the other hand in combination with electrochemically deposited tungsten oxide thin films in an electrochromic device with different electrolytes. The intention of this work was to get a hybrid material with good optical properties, but also a conductive character to be able to switch fast and reversible.

Especially the hybrid material of titanium dioxide and Prussian Blue offers the favored properties. During a voltammetry cycle a big difference of transmission is received, which can be switched reversibly with little voltage. This results in high coloration efficiency. Furthermore it was shown that the conductivity of titanium dioxide has a positive effect on the switching times which are demonstrably shortened. In an electrochromic device with tungsten oxide the cell received similar good results as well, so that this material is a promising new candidate to use in smart windows.

KEYWORDS: electrochromism, thin films, mesoporosity

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Bändermodell und Halbleiter	4
2.1.1 Titandioxid	6
2.1.2 Indiumzinnoxid	7
2.2 Herstellung mesoporöser Dünnschichtfilme	8
2.2.1 Tenside	8
2.2.2 Sol-Gel Prozess	11
2.2.3 Dip-Coating	12
2.3 Elektrochemische Abscheidung	14
2.3.1 Abscheidung von Preußisch Blau.....	16
2.3.2 Abscheidung von Wolframtrioxid.....	16
2.4 Elektrochromie	17
2.4.1 Färbefektivität	18
2.4.2 Elektrochromie von Titandioxid	21
2.4.3 Elektrochromie von Preußisch Blau.....	21
2.4.4 Elektrochromie von Wolframtrioxid.....	22
2.4.5 Elektrochrome Anordnung	23
2.4.6 kommerzielle Anwendungen.....	26
3 Experimenteller Teil.....	27
3.1 Dip-coating.....	27
3.1.1 Synthese mesoporöser TiO ₂ Filme	27
3.1.2 Synthese mesoporöser ITO Filme	27

3.2 Elektrochemische Abscheidung	28
3.2.1 Abscheidung von Preussisch Blau	29
3.2.2 Abscheidung von WO ₃ Filmen	29
3.3 Charakterisierung der Filme	30
3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	30
3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	32
3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	33
3.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	34
3.3.5 Gasadsorptionsmessungen	36
3.3.6 Schichtdickenmessung durch Profilometrie.....	37
3.3.7 UV-Vis Spektroskopie	37
3.3.8 Cyclovoltametrie	39
3.3.9 Messung der Elektrochromie	40
4 Ergebnisse und deren Diskussion	42
4.1 Struktur und Eigenschaften der TiO ₂ Filme.....	42
4.2 Struktur und Eigenschaften der ITO Filme	48
4.3 Preußisch Blau.....	52
4.4 WO ₃ Filme.....	57
4.5 PB in TiO ₂	65
4.6 PB in ITO	75
4.6.1 geringere Abscheidungszeiten.....	77
4.6.2 Schichtsystem SiO ₂ -ITO-PIB3000.....	77
4.7 vollständige WO ₃ Elektrolyt PB/TiO ₂ Zellen.....	80
4.7.1 WO ₃ LiClO ₄ /PC PB/TiO ₂ Zellen.....	81
4.7.2 WO ₃ KCl/HCl pH = 2 PB/TiO ₂ Zellen.....	86
5 Zusammenfassung und Ausblick	91
6 Literaturverzeichnis.....	95

7 Anhang	103
7.1 Formelzeichen und Einheiten	103
7.2 Abkürzungen	104
7.3 wissenschaftliche Veröffentlichungen	106
7.3.1 Publikationen.....	106
7.3.2 Vorträge.....	106
7.3.3 Posterbeiträge	107
7.4 Lebenslauf	108

1 Einleitung

Globale Erwärmung ist ein Thema, das weltweit im Fokus der Aufmerksamkeit steht. Durch wachsende Bevölkerungszahlen und die steigende Nutzung von Heizungen in kalten und Klimaanlage in warmen Gebieten erhöht sich der Bedarf an Strom jährlich. So steigt der Energieverbrauch durch Klimaanlage um etwa 17 % pro Jahr innerhalb der EU [1]. Weltweit werden 40 % der gesamten Energie in Gebäuden verbraucht [2]. Der damit verbundene Verbrauch von fossilen Brennstoffen und der erhöhte Ausstoß von CO₂ wird immer mehr zur Belastung der Umwelt. Aus diesem Grund wird seit einigen Jahren nach alternativen Technologien für Klimaregelungen von Gebäuden gesucht.

Eine neue Klasse von Fenstern, die sogenannten „Smart Windows“, sind eine Komponente für intelligente Energiekonzepte von Gebäuden. Diese Fenster können mit Hilfe von angelegtem Strom ihre Farbe zu einem dunklen transparenten Zustand wechseln und somit den thermalen Eintrag durch Sonneneinstrahlung regulieren, um den Kühl- oder Heizbedarf zu entlasten. Mittels dieser Energieeinsparung bei der Gebäudenutzung wird die Umwelt entlastet, aber auch Geld eingespart, welches dazu beiträgt, dass sich die erhöhten Kosten durch den Einbau von Smart Windows innerhalb kurzer Zeit amortisieren [3].

Smart Windows ist eine Technologie, die auf elektrochromen Materialien basiert. Diese Stoffe sind in der Lage bei Ein- und Ausbau von Ionen und Elektronen durch Anlegen von Strom reversibel ihren Absorptionszustand zu verändern, so dass sich die optischen Eigenschaften ändern. Zum Nutzen dieser Eigenschaft werden die elektrochromen Materialien als dünne Filme auf leitfähige Gläser aufgebracht und entweder als Arbeits- und Gegenelektrode mit einem Elektrolyten dazwischen einander gegenübergeschaltet, oder nur als Arbeitselektrode eingesetzt, wobei eine Ionenspeicherschicht als Gegenelektrode fungiert.

Die am häufigsten eingesetzten Materialien sind organische Moleküle wie Viologene [4], organische Polymere wie Polyanilin [5] oder Metallsysteme wie Wolfram- oder Nickeloxid [6]. Das hiervon am meisten eingesetzte Material ist

Wolframoxid, welches bereits in kommerziellen schaltbaren Fenstern Anwendung findet [7]. Dieses Material schaltet von farblos zu einem blauen Zustand, der allerdings als Einzelmaterial für eine Sonnenschutzverglasung mit einem Transmissionswert von 6 % zu hoch ist [8]. Idealerweise sollte der Transmissionsunterschied so groß wie möglich sein, daher kombiniert zum Beispiel die Firma Gesimat eine Wolframoxidelektrode auf der einen und eine auf Preußisch Blau basierende Gegenelektrode auf der anderen Seite der Fensterverglasung. Durch diesen Aufbau kann eine Transmission von nahezu 0 % erreicht werden, indem eine Stromdichte von 15 mC/cm^2 angelegt wird [9]. Die Stromdichte drückt dabei die Menge an Strom pro Zeit aus, die pro Fläche elektrochromes Glas benötigt wird, um dieses zu Schalten.

Ziel dieser Arbeit ist es eine Zelle zu entwickeln, die ähnlich gute Transmissionswerte wie das Fenster der Firma Gesimat hat und gleichzeitig mit einem geringeren Strom geschaltet werden kann. Dazu werden die halbleitenden Materialien Titandioxid und Indiumzinnoxid als poröse Dünnschichtfilme auf leitfähigen Gläsern aus FTO (fluordotiertem Zinnoxid) synthetisiert und in den Poren dieser Filme anschließend mittels elektrochemischer Abscheidung Preußisch Blau eingebracht. Diese Hybridfilme werden in einer elektrochromen Anordnung als Gegenelektrode zu einer Arbeitselektrode aus ebenfalls elektrochemisch abgeschiedenem Wolframoxid eingesetzt. Durch den Einsatz der halbleitenden Filme können die zur Schaltung benötigten Elektronen schneller zum Preußisch Blau gelangen. Es wird eine geringere Stromdichte für die gleiche Qualität der Schaltung benötigt, womit auch die Schaltzeiten verringert werden.

Alle dünnen Filme aus Titandioxid, Indiumzinnoxid, Preußisch Blau, den Hybridfilmen aus diesen Materialien und Wolframoxid werden auf ihre Struktur, Morphologie, Schichtdicke, Kristallinität, ihre optischen und elektrochromen Eigenschaften untersucht. Dabei werden die Parameter der Synthese so variiert, dass die erzielten elektrochromen Ergebnisse optimiert werden. Als verwendeter Elektrolyt wird sowohl ein organisches System, Lithiumperchlorat in Propylencarbonat als auch ein wässriges System, Kaliumchlorid in Salzsäure, verwendet, wobei die Konzentrationen ebenfalls optimiert werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es mit Hilfe von Hybridfilmen aus Titandioxid und Preußisch Blau möglich ist, die Schaltzeiten entscheidend zu verbessern. Der

3 | 1 Einleitung

Einsatz dieses Material als Gegenelektrode zu den Wolframoxidfilmen führt zu Transmissionswerten, die mit kommerziellen Anordnungen vergleichbar sind, aber niedrigere Stromdichten von $8,5 \text{ mC/cm}^2$ benötigen und dadurch ebenfalls bessere Schaltzeiten aufweisen.

2 Grundlagen

2.1 Bändermodell und Halbleiter

Mit Hilfe des quantenmechanischen Energiebändermodells können elektronische Energiezustände von Festkörpern beschrieben werden.

Ein einzelnes Molekül hat diskrete Energieniveaus. In einem Kristall sind die Atome sich so stark angenähert, dass die zugehörigen Molekülorbitale miteinander wechselwirken. Bei einer so großen Anzahl von Orbitalen wird der Abstand der einzelnen Energieniveaus so klein, dass sich ein Kontinuum bezüglich der Orbitalenergien ausbildet, welches auch „Band“ genannt wird. Um elektronische Vorgänge zu erläutern, wird schematisch zwischen dem Valenzband (VB), das die Orbitale der Valenzelektronen enthält und dem Leitungsband (LB), dem energetisch nächst höchst liegenden unbesetzten Band, unterschieden [10]. Dabei ist das Valenzband das höchste vollständig oder teilweise mit Elektronen besetzte Energieband.

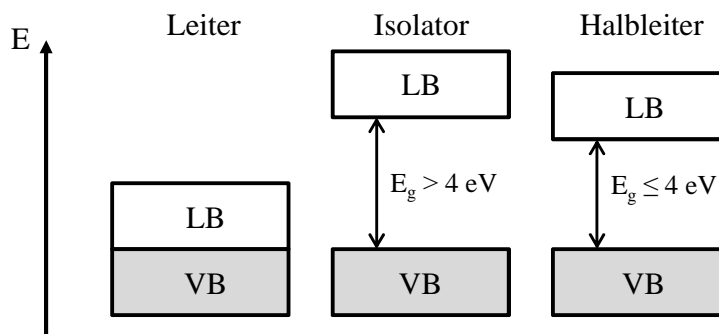


Abbildung 1: Bänderschema von Leiter, Isolator und Halbleiter

Bei Leitern überlappen diese beiden Bänder, wodurch die Elektronen sehr leicht in das Leitungsband gelangen können. Bei Isolatoren, auch Nichtleiter genannt, ebenso wie bei Halbleitern befindet sich zwischen dem VB und dem LB eine Lücke, die so genannte Verbotene Zone. Ist diese Bandlücke größer als 4 eV, können keine Elektronen ins LB gelangen, man spricht von Isolatoren. Bei den

5 | 2 Grundlagen

Halbleitern ist die Bandlücke kleiner als 4 eV und die Elektronen können durch thermische Anregung oder Lichtabsorption ins LB angehoben werden und haben damit leitende Eigenschaften. Das Fermi Niveau bezeichnet dabei die Energie, die die Elektronen bei $T = 0 \text{ K}$ maximal besitzen können und ist daher auch der höchste mit Elektronen besetzte Energiezustand.

Weiterhin können Halbleiter mit Elektronendonatoren oder -akzeptoren dotiert werden. Bei einem n-Typ Halbleiter wird mit einem Material dotiert, das ein Valenzelektron mehr hat als der Halbleiter; es entsteht ein Energieniveau, das sogenannte Donatorniveau, in der Nähe des LB. Jetzt ist es möglich die Elektronen teilweise schon bei Raumtemperatur in das LB anzuheben. Beim Halbleiter liegt das Fermi Niveau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Nach der Dotierung befindet es sich nahe der Bandkanten, da es durch das Energieniveau der Dotierungsatome angehoben (n-Typ) oder abgesenkt (p-Typ) wird.

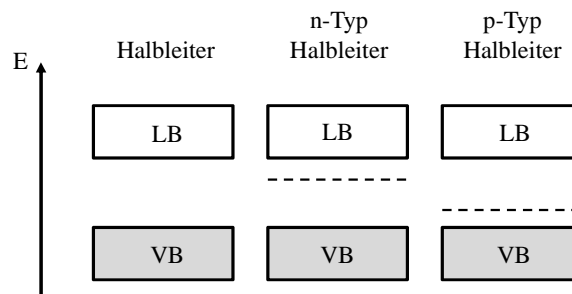


Abbildung 2: Schema der Bänder, Donator- und Akzeptorniveaus von dotierten Halbleitern

Bei Dotierung mit einem Material, das ein Valenzelektron weniger besitzt als das halbleitende Material besitzt, entsteht kurz über dem VB das Akzeptorniveau. Man spricht von einem p-Typ Halbleiter. Hier wird die Leitfähigkeit durch die „Löcher“ bestimmt, die durch die angeregten Elektronen hinterlassen werden.

In dieser Arbeit werden viele Messungen in einem Elektrolyt vorgenommen. Taucht ein Halbleiter in einen solchen ein, kommt es zu einem Ladungsaustausch. Dabei bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus und das Fermi Niveau des Halbleiters stellt sich auf das Redoxpotential des Elektrolyten ein. Durch den Ladungsaustausch entsteht eine Raumladungszone wodurch sich ein elektrisches Feld an der Grenzfläche bildet. Ist die Fermienergie dabei größer als

die Energie des Redoxsystems im Elektrolyten, findet der Elektronentransfer vom Halbleiter in den Elektrolyten statt. In einem n-Typ Halbleiter führt dies zu einer positiven Raumladung und einer Bandverschiebung nach oben. Ist das Energieverhältnis anders herum, so gibt es einen Elektronentransfer in den Halbleiter, wobei im n-Typ Halbleiter eine negative Raumladungszone entsteht und eine Bandverbiegung nach unten erfolgt [11].

2.1.1 Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) ist ein chemisch und thermisch stabiler weißer Feststoff, der als Dünnschichtfilm eine hohe Transparenz und als Eigenhalbleiter eine gute Leitfähigkeit aufweist. TiO_2 kristallisiert in sieben bekannten Modifikationen, wobei die 3 Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit die bekanntesten und in Anwendungen am meisten genutzten sind. Anatas ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) und Rutil ($E_g = 3,0 \text{ eV}$) haben aufgrund ihrer Bandlücken (E_g) halbleitende Eigenschaften [12].

Rutil ist die stabilste Form des TiO_2 und kristallisiert in den nach ihm benannten Rutil-Typ. Dabei bilden die Sauerstoffatome eine hexagonal dichteste Packung, in der die Oktaederlücken mit Titanatomen besetzt sind. Diese bilden dabei ein tetragonales Gitter. Jedes Ti Atom ist dabei oktaedrisch verzerrt von sechs O Atomen umgeben, während jedes O Atom in einem Dreieck von Ti Atomen umgeben wird. Die TiO_6 Oktaeder sind innerhalb der Struktur über jeweils zwei gegenüberliegende Kanten zu Ketten miteinander verknüpft, die über Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind.

Die Modifikation Anatas bildet ebenfalls TiO_6 Oktaeder aus, allerdings bilden die O Atome hier eine kubisch-dichteste Packung, während die Ti Atome ein tetragonales Gitter bilden. Die Oktaeder bilden das dreidimensionale Netzwerk, indem sie über jeweils vier Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Modifikation ist für diese Arbeit besonders wichtig, da Anatas eine gute Lithium Insertionskapazität und gleichzeitig ein positiveres Insertionspotential als Rutil aufweist.

In der Brookit Struktur dagegen zeigen die Ti Atome ein rhomboedrisches Gitter, während die Oktaeder aus Sauerstoff über drei Kanten miteinander verknüpft sind [13].

2.1.2 Indiumzinnoxid

Indiumzinnoxid (ITO) ist ein Mischoxid, das üblicherweise aus 90 % Indiumoxid (In_2O_3) und 10 % Zinnoxid (SnO_2) besteht. Dieses Material gehört zur Gruppe der TCOs (transparent conductive oxides) und ist durch die starke Dotierung ein entarteter n-Halbleiter mit einer großen Bandlücke zwischen 3,5 und 4 eV. Durch die Entartung ist das Fermi-niveau in das Leitungsband verschoben und so entstehen z.T. metallische Eigenschaften.

ITO hat wie Indiumoxid eine kubische Bixbyite Struktur, die aus der Calciumfluorid-Struktur abgeleitet werden kann, wenn jedes vierte Anion entfernt wird [14]. Eine In_2O_3 Einheitszelle enthält 80 Atome, von denen die 32 In Atome auf Kationenplätze und die 48 O Atome auf Anionenplätzen liegen. Weiterhin besitzt die Struktur 16 O Leerstellen. Es gibt zwei verschiedene Arten von Kationenplätzen mit unterschiedlicher Umgebung. Die acht Kationen, aus der Literatur mit „b“ bezeichnet, werden von sechs O Atomen und zwei O Fehlstellen kubisch umgeben, wobei die Fehlstellen auf einer Diagonalen liegen. Die restlichen 24 „d“ Kationen werden ebenfalls von sechs O Atomen und zwei O Fehlstellen umgeben, hier liegen diese aber auf den Ecken eines verzerrten Würfels mit den Fehlstellen entlang einer Flächendiagonalen. Daher haben die Anionenplätze drei unterschiedliche Entfernungen zum Kation [15]. Schematisch ist diese Anordnung der Anionen- und Kationenplätze in Abbildung 3 dargestellt.

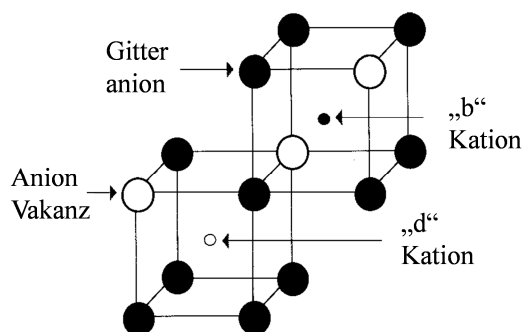


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Struktur des Indiumoxids [nach 3]

Bei der Dotierung mit Zinn wird ein In^{3+} Atom durch ein Zinn Atom ersetzt. Dabei bildet letzteres eine Zwischengitterverbindung mit Sauerstoff aus. Die Gitterkonstante ändert sich durch den Dotierungsgrad des Indiumoxids. Bis zu

einem Anteil von 5 at% wird eine verringerte Konstante festgestellt, da Zinn einen kleineren Ionenradius hat als Indium. Danach beginnt ein Einbau von O Atomen auf Zwischengitterplätzen und das Gitter weitet sich auf [16].

2.2 Herstellung mesoporöser Dünnschichtfilme

Das folgende Kapitel gibt eine Einleitung in die Synthese von mesoporösen Dünnschichtfilmen, die in dieser Arbeit als Template dienen. Zuerst werden die Eigenschaften der amphiphilen Moleküle, der Tenside, erläutert und wie sie als Strukturbildner eingesetzt werden können. Dann wird die Bildung von mesoporösen Materialien mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens erklärt. Anschließend wird ein Einblick in das Verfahren des Dip-Coatings gegeben, mit dem unter Ausnutzung des EISA-Prozesses (EISA = evaporated induced self-assembly) Dünnschichtfilme hergestellt werden können.

2.2.1 Tenside

Materialien, die über mindestens einen hydrophilen Teil - die Kopf-Gruppe - und einen hydrophoben Teil verfügen und dadurch die Grenzflächenspannung herabsetzen können, werden Tenside genannt (lateinisch tensio = Spannung). Diese ionischen oder neutralen Substanzen neigen zu Selbstorganisation und können daher als Porenbildner in der Synthese mesoporöser Materialien eingesetzt werden [17]. Die in dieser Arbeit verwendeten neutralen amphiphilen Moleküle, die Block-Co-Polymere, sind in Abbildung 4 gezeigt.

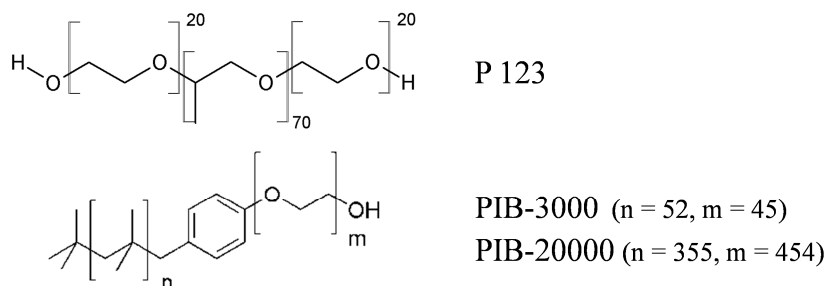


Abbildung 4: in dieser Arbeit verwendete Tenside

9 | 2 Grundlagen

Abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Konzentration und Molekülstruktur, können Tenside verschiedene Formen ausbilden, wie in Abbildung 5 am Beispiel des Phasendiagramms des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Wasser dargestellt.

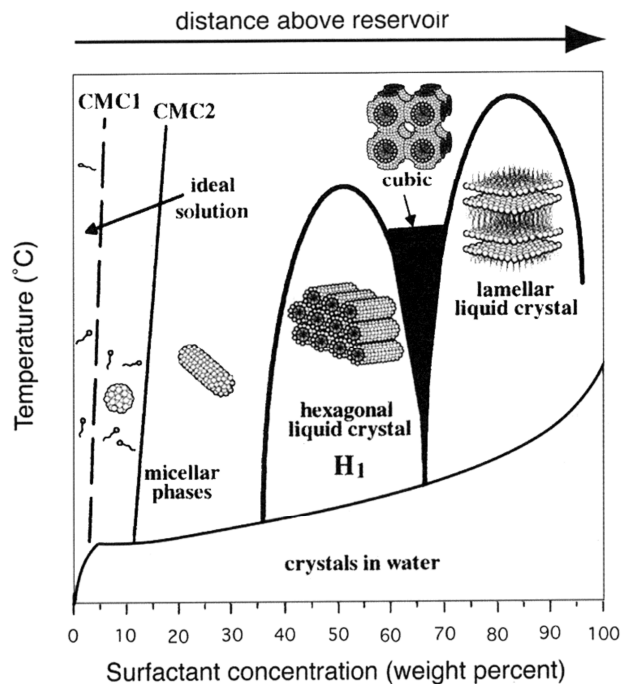


Abbildung 5: Phasendiagramm von CTAB in Wasser [18]

Wenn die Konzentration von Tensiden in Wasser gering ist, bilden sich ab einer bestimmten Konzentration, der ersten Kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC1 = critical micelle concentration) Mizellen aus, da die Tenside sich so anordnen, dass die hydrophoben Teile in die Mitte zeigen und so durch die hydrophilen Kopfgruppen vom Wasser separiert sind. Die gebildeten Mizellen können verschiedene Formen annehmen, wobei die Kettenlänge der eingesetzten Tenside die Größe der Mizelle bestimmt.

Wird die Tensidkonzentration noch weiter erhöht und die zweite CMC überschritten, bilden sich stab- oder zylinderförmige Mizellen aus, die bei weiterer Erhöhung in lyotrope oder Mesophasen übergehen [18].

Diese flüssigkristallinen Phasen werden ausgebildet, da sich die Anzahl der Mizellen und damit auch die Dichte in der Lösung stetig erhöht und damit auch die Abstoßung zwischen den Oberflächen der Mizellen zunimmt. Diese nehmen deshalb die energetisch günstigste Form eine –hexagonale Anordnung– ein, die in

eine kubische und lamellare Form übergehen kann. Die lyotropen Phasen bieten die Möglichkeit die verschiedenen Strukturen der mesoporösen Materialien zu synthetisieren.

Bis heute ist der Bildungsmechanismus dieser Materialien nicht vollständig bewiesen. Die beiden anerkanntesten Mechanismen sind der „true liquid crystal template“ (TLCT) Mechanismus und die kooperative Selbstorganisation. Beim TLCT Mechanismus nach Beck et al. werden nach Bildung der hexagonalen Phase die Hohlräume zwischen den Mizellen mit einer Silica Spezies gefüllt und es entstehen die Mesophasen, wie in Abbildung 6 zu sehen [19].

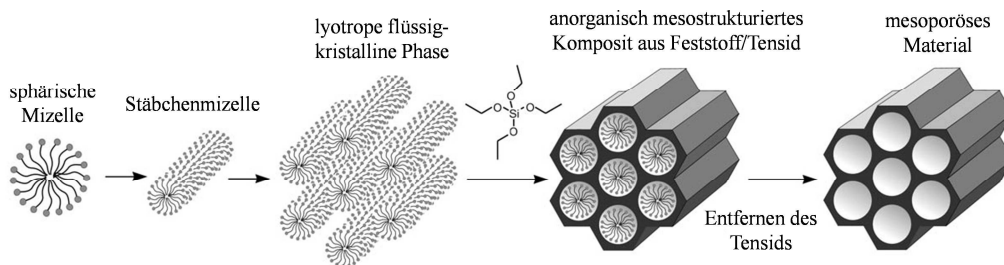


Abbildung 6: Schematischer Ablauf des TLCT Mechanismus [20]

Die kooperative Selbstorganisation nach Davies et al. basiert darauf, dass die stäbchenförmigen Mizellen mit einigen Schichten Silica überzogen werden und diese Stäbchen sich anschließend zu einer hexagonalen Anordnung zusammenschließen (Abbildung 7 links).

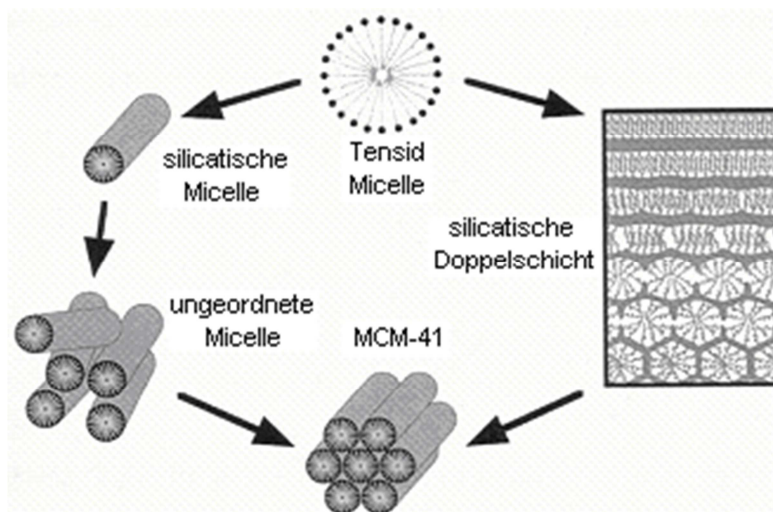


Abbildung 7: Verlauf des Mechanismus der kooperativen Selbstorganisation [21]

Alternativ dazu postulierten Steel et al., dass sich Silicatschichten mit integrierten zylindrischen Mizellen ausbilden, was dann zu dem hexagonalen mesoporösen Material, hier MCM-41, führt (Abbildung 7 rechts) [22].

Die in diesem Kapitel erläuterten Zusammenhänge spielen bei der Bildung der Dünnschichtfilme eine große Rolle, welche in Kapitel 2.2.3 genauer erläutert werden.

2.2.2 Sol-Gel Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein Verfahren zur Herstellung anorganischer nanostrukturierter Materialien. Dabei findet eine Kondensation kolloidal gelöster Partikel zu dreidimensionalen Netzwerken statt.

Die dem Prozess zu Grunde liegenden gleichzeitig ablaufenden Reaktionen sind die Hydrolyse und Kondensation. In den meisten Fällen wird ein Metallalkoxid als Precursormolekül im Hydrolyseschritt verwendet, welcher säure- oder basenkatalysiert sein kann. In der folgenden Abbildung sind schematisch beide Reaktionen dargestellt, wobei M für das jeweilige Metall steht.

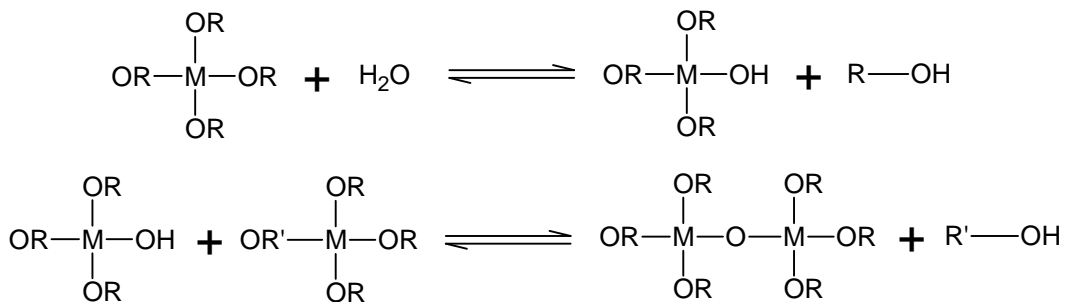


Abbildung 8: Allgemeine Darstellung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion

Das Metallalkoxid wird meist in Alkohol gelöst und anschließend findet durch Zugabe von Wasser die Hydrolyse statt. Die entstandenen Produkte reagieren dann untereinander in Kondensationsreaktionen weiter und bilden Agglomerate aus. Durch diese beiden Prozesse werden nach einigen Reaktionsstufen erst das Sol und anschließend das dreidimensionale Netzwerk gebildet. Beeinflusst werden kann dieser Vorgang durch viele Parameter, wie die Hydrolysegeschwindigkeit durch den pH-Wert, das Lösungsmittel, Alterung und

die Konzentration der einzelnen Komponenten. Die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit ist vom pH-Wert abhängig. Bei sehr sauren Bedingungen ist die Hydrolysegeschwindigkeit sehr hoch und es werden flexible polymere Netzwerke ausgebildet. Ist der pH Wert im basischen Bereich, so ist die Hydrolysegeschwindigkeit langsamer und es bilden sich bevorzugt kolloidale Partikel aus. Durch diesen großen Einfluss auf die Struktur, muss die Hydrolysegeschwindigkeit genau abgestimmt werden.

Mit dieser Methode können nicht nur die sehr bekannten und weit erforschten Feststoffe wie die der MCM-Familie [23], sondern auch Beschichtungen hergestellt werden. Dazu werden verschiedene Coating-Verfahren wie z.B. das Spin- [24, 25], Spray- [26, 27] oder Dip-Coating [28, 29] verwendet. Letzteres wurde in dieser Arbeit benutzt, um unter Ausnutzung der Sol-Gel-Chemie dünne TiO_2 und ITO Schichten herzustellen und soll im nächsten Kapitel genauer erläutert werden.

2.2.3 Dip-Coating

Das Dip-Coating Verfahren oder auch Tauchziehen genannt, wird häufig angewandt um Dünnschichtfilme zu erzeugen. Dabei wird, wie in Abbildung 9 zu sehen, ein Substrat in ein Sol getaucht und anschließend bei einer bestimmten Ziehgeschwindigkeit wieder herausgezogen.

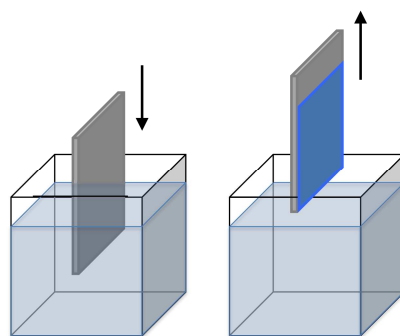


Abbildung 9: Skizzierter Ablauf einer Synthese eines Dünnschichtfilms mittels Dip-Coating

Entscheidend für die Schichtdicke h sind dabei die Ziehgeschwindigkeit v , mit der das Substrat herausgezogen wird und die Viskosität der Beschichtungslösung η .

Der Zusammenhang wird durch die Landau-Levich Gleichung beschrieben [30] :

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (1)$$

Werden die Konstanten der Oberflächenspannung γ_{LV} , die Dichte der Beschichtungslösung ρ und die Schwerkraft g mit den exponentiellen Abhängigkeiten zusammengefasst ergibt sich ein Wert von $r = \sim 2 \cdot 10^{-5}$ s. Typisch ist z.B. $h = 100$ nm $\approx r \cdot v = r \cdot 0,005$ m/s, da für kleine Änderungen von v h proportional zu v ist. Das bedeutet, dass je schneller diese Geschwindigkeit ist, desto dicker werden die entstehenden Filme. In der Regel können mit dieser Methode Filmdicken zwischen 20 nm und 50 μ m erreicht werden [31]. Bei mesoporösen Systemen ist die Schichtdicke allerdings auf etwa 1 μ m begrenzt. Die schwachen Wände der Mesoporen mit Dicken von mehreren Nanometern können ein immer dicker werdendes poröses System nicht vor Rissen oder dem Kollaps bewahren [32].

Grund dafür ist der Mechanismus nach dem die Bildung der Filme abläuft. Bei dem so genannten EISA Prozess (EISA = Evaporated Induced Self Assembly) ordnet sich die mesoporöse Struktur parallel zum Substrat an, wie erstmals von Brinker et al. [18] beschrieben.

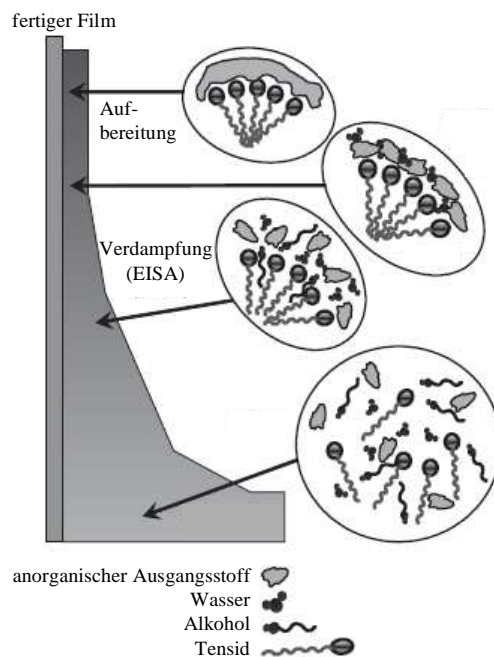


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Bildung eines Sol-Gel Films [33]

In Abbildung 10 ist die Ausbildung eines solchen Films schematisch dargestellt. Dabei ist die Konzentration der Metallspezies in dem Alkohol/Wasser Gemisch zu Beginn kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration. Beim Herausziehen des Substrats verdampft der Alkohol und durch das Aufkonzentrieren wird die CMC₁ erreicht und die ersten Mizellen bilden sich. Durch weiteres Verdampfen ordnen sich die Mizellen zu flüssig-kristallinen Mesophasen an, dessen Strukturen durch das Verhältnis Alkohol/Wasser/Tensid stark beeinflusst und damit auch gesteuert werden können. So sind Mesoporen von 2 – 20 nm möglich [34, 35]. Ebenso hat die Variation der Luftfeuchtigkeit der Umgebung große Auswirkungen auf die endgültige Organisation der Mizellen, die in der Abbildung im dritten Schritt dargestellt ist. Der letzte Schritt zum fertigen Film stellt die Aufbereitung dar, bei der das anorganische Netzwerk mit weiterer Kondensation stabilisiert und die Erhöhung der Porösität durch das Entfernen der organischen Template erreicht wird. Dies wird in den meisten Fällen durch Erhitzen auf mehrere 100 °C erreicht, wobei Aufheizrate, Zieltemperatur und Haltezeit stark vom verwendeten System abhängen, da bei zu schnellem oder hohem Aufheizen ein Kollaps des porösen Systems passieren kann. Grund dafür ist das Kristallwachstum in den Wänden der Poren. Der Wölbungsunterschied zwischen den Kristallen und den sphärischen Wänden der Poren verursacht den Zusammenbruch [36, 37].

Mit dieser Beschichtungsmethode ist es möglich kostengünstig extrem dünne Schichten herzustellen, ebenso wie die Beschichtung komplexer Substrate durchzuführen.

2.3 Elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung ist eine Alternative zu Dip-Coating, mit der ebenso dünne Schichten hergestellt werden können. Das Abscheiden ist kostengünstig und gleichzeitig ein Niedrigtemperaturverfahren, mit dem dünne Filme synthetisiert werden können, die je nach hergestelltem Metalloxid z.T. auch ohne Kalzination kristallin sind.

Im Allgemeinen werden bei dieser Methode Metalle oder Metallverbindungen durch Redoxreaktionen in Anwesenheit von entsprechend ionenhaltigen Lösungen

abgeschieden, was durch Anlegen von Strom oder Spannung ausgelöst wird. Beschrieben werden die ablaufenden Prozesse durch die 1832 von FARADAY aufgesetzten Gesetze [38].

Nach dem 1. Faradayschen Gesetz ist die chemische Umsetzung der Menge n eines Stoffes proportional zur ausgetauschten Ladungsmenge Q , die durch den Elektrolyten geflossen ist.

$$n = \text{const.} \cdot Q = \text{const.} \cdot I \cdot t \quad (2)$$

Das 2. Faradaysche Gesetz sagt, dass die Masse m der abgeschiedenen Substanz proportional zu ihren chemischen Äquivalenzgewicht M/z , bestehend aus der Molmasse M pro Ionenladung z ist.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (3)$$

Werden diese Gesetze zusammengefasst, so ergibt sich ein Zusammenhang der abgeschiedenen Masse von der geflossenen Ladung und dem chemischen Äquivalent zu:

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} \quad (4)$$

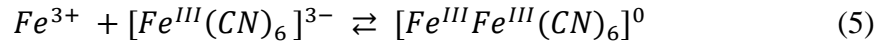
Dabei ist F die Faraday Konstante, die einen Wert von $9,6485 \cdot 10^4$ C/mol hat und aus dem Quotient der Ladung Q pro Stoffmenge n ergibt [39].

Üblicherweise werden Abscheidungen von Metallen oder deren Verbindungen in einem 3-Elektroden-Aufbau gemessen. Es wird ein bestimmtes Potential an der Arbeitselektrode bezüglich der Referenzelektrode angelegt, um an der Arbeitselektrode abscheiden zu können. Dadurch finden die Redoxreaktionen statt, wobei an der Anode eine Oxidation stattfindet und Elektronen freigesetzt werden, die dann zur Kathode wandern und dort eine Reduktion auslösen. Dabei sind die Redoxpotentiale der gewünschten Reaktion entscheidend, so dass das angelegte Potential an der Arbeitselektrode negativer, bei der Oxidation positiver sein muss als die Potentiale, um die Reaktion auszulösen [40].

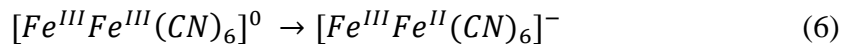
Die Ladungsträger können auf zwei unterschiedliche Arten in das System eingebracht werden. Entweder wird eine Abscheidung potentiostatisch, also durch Messen der Stromstärke bei konstantem Potential oder galvanostatisch, d.h. bei konstantem Strom durchgeführt.

2.3.1 Abscheidung von Preußisch Blau

Preußisch Blau entsteht durch die Reduktion von Eisen(III)hexacyanoferrat(III), was durch Voltammetrie [41-43] und galvanostatische Studien [44] bewiesen werden konnte. Dabei wird eine Abscheidungslösung aus Eisenchlorid, Hexacyanoferrat und Salzsäure hergestellt, wobei sich ein braun-gelber Komplex, das Eisenhexacyanoferrat bildet, welcher in Lösung vorliegt.



Dieser Komplex wird galvanostatisch, durch Anlegen eines Stroms von $40 \mu A/cm^2$ gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode zu Preußisch Blau reduziert.



Diese Bildung von PB auf einem ITO Substrat verläuft nach einem dreistufigen Mechanismus [45]:

In der ersten Wachstumsphase wird die Oberfläche gleichmäßig mit kleinen PB Nuclei bedeckt. Dadurch werden die Stellen, an denen direkte Elektroreduktion erfolgen kann weniger und die Bildungsrate der Nuclei sinkt.

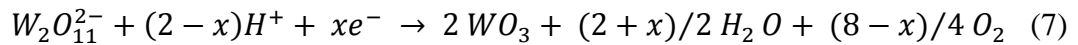
In der zweiten Wachstumsphase beginnt die Bildung und das 3-dimensionale Wachstum der PB Partikel auf der ersten gebildeten Schicht. Damit steigt die PB Bildung mit maximaler Rauigkeit und auch die elektroaktiven Flächen nehmen zu.

In der Wachstumsendphase spielt die Diffusion der lokal aufgebrauchten elektroaktiven Spezies zu der jetzt dreidimensionalen PB Grenzfläche eine zunehmend dominante Rolle und begrenzt den Elektronentransport, was zu einer fallenden Bildungsrate resultiert.

2.3.2 Abscheidung von Wolframtrioxid

Um Wolframtrioxid elektrochemisch abzuscheiden, wird eine Abscheidungslösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid und Wolframpulver hergestellt. Dabei löst sich das Wolfram exotherm und es bilden sich dimere Peroxowolframspezies. Das Wasserstoffperoxid dient dazu die reaktiven Spezies zu bilden, allerdings sind diese nicht sehr stabil und zerfallen nach 3 – 4 Stunden [46-48]. Um diesen Zerfall zu verhindern, wird der Lösung Ethanol oder

Isopropanol zugegeben, da es die Lösung stabilisiert, indem dadurch die Fällung von festem $WO_3 \cdot 2 H_2O$ verhindert wird [49, 50]. Aus dieser Lösung werden dann potentiostatisch bei einem konstanten Potential von $-0,45 V$ in einem 3-Elektrodenaufbau gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode WO_3 Filme abgeschieden. Dabei wird die Peroxowolframspezies $[(O)W(O_2)_2(O)(O_2)_2W(O)]^{2-}$, die mehrere Peroxoliganden besitzt nach folgendem Schema zu WO_3 reduziert [51].



Wichtig ist bei diesem Schritt der pH Wert, denn für eine optimal Abscheidung sollte dieser zwischen 0,8 und 2 liegen. Ist der pH Wert größer, so zeigen die entstandenen Filme sehr niedrige Absorptionswerte und haben damit auch keine guten elektrochromen Eigenschaften. Ist der pH Wert kleiner, so wird die Stabilität des Elektrolyten gemindert, kolloidales Polywolframat an der Kathode abgeschieden und gleichzeitig findet eine konkurrierende Elektrodenreaktion, die Reduktion von Protonen, statt [52].

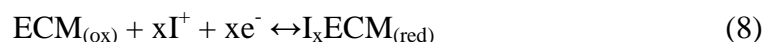
2.4 Elektrochromie

Die erste Erwähnung des Begriffs Elektrochromie stammt aus einer Veröffentlichung des Jahres 1961 von J. R. Platt [53].

Als chromogene Stoffe werden allgemein Materialien bezeichnet, die die Möglichkeit besitzen, bei äußerem Einfluss ihre Farbe verändern. Sie können durch den entsprechenden Auslöser klassifiziert werden. Thermochrome Stoffe zum Beispiel benötigen eine stoffspezifische Temperatur [54] um ihre Farbe zu wechseln, photochrome Materialien brauchen dafür Licht [55].

Eine der populärsten Formen der Chromie ist die Elektrochromie. Dabei braucht das System einen angelegten Strom um einen Farbwechsel herbeizuführen.

Allgemein verläuft dieser Prozess nach folgendem Schema:



ECM = elektrochromes Material, I = Ion, ox = oxidierte Form, red = reduzierte Form

Dabei werden Elektronen und/oder Ionen in das Material eingebracht oder entfernt, um eine Reduktion oder Oxidation zu bewirken und damit die Farbe zu verändern.

Die elektrochromen Materialien können in mehrere Klassen eingeteilt werden, wobei die Übergangsmetallsysteme und die organischen Systeme die größten und verbreitetsten Gruppen sind. Die Übergangsmetallsysteme können in anodische und kathodische elektrochrome Materialien unterschieden werden [56], wobei anodische Stoffe wie Nickeloxid, Preussisch Blau und Iridiumoxid einen oxidierten farbigen Zustand und kathodische Stoffe wie Wolframoxid, Titandioxid und Vanadiumoxid einen reduzierten farbigen Zustand besitzen [57]. Diese Systeme können elektrochemisch in einen nicht-stöchiometrischen Redoxzustand versetzt werden, der eine intensive elektrochrome Absorptionsbande aufweist, die durch optische Valenz Ladungsübertragung (valence charge-transfer) entsteht [58]. Um diese Materialien auf eine Elektrodenoberfläche aufzubringen, werden verschiedene Beschichtungstechniken wie Dip- und Spin-Coating [59, 60], elektrochemische Abscheidung [61, 62], CVD [63, 64] und Sputtern [65, 66] verwendet, wobei letzteres das in der kommerziellen Produktion am meisten eingesetzte Verfahren darstellt. Die Gründe dafür sind, dass die Dünnschichtfilme bei großflächiger Produktion eine gute Homogenität aufweisen und dass keine chemischen Rückstände nach der Synthese entstehen, die entsorgt werden müssen.

Das populärste organische System ist die Gruppe der Viologene, die ausgehend vom 4,4'-Dipyridinium Grundmolekül durch verschieden angehängte Substituenten entstehen [4, 67]. Besonders die Möglichkeit mit diesen variablen Substituenten die Farbe der Elektrochromie zu bestimmen, macht sie besonders attraktiv als Anwendung in Displaytechniken. Eine ebenso wichtige Klasse innerhalb der organischen Systeme sind die leitfähigen Polymere wie Polyanilin, Polythiophen und Polypyrrol, die durch chemische und elektrochemische Polymerisation synthetisiert werden können [5, 68]. Sie färben sich durch eine Redoxreaktion und zeichnen sich durch schnelles Schaltverhalten, aber auch durch eine geringe Langzeitstabilität aus [69, 70].

2.4.1 Färbefektivität

Schlüsselparameter für den direkten Vergleich von elektrochromen Anwendungen miteinander ist die Färbefektivität η . Sie ist definiert als das Verhältnis der

Veränderung der optischen Dichte (ΔOD) des Films im farbigen (T_c) und farblosen (T_b) Zustand bei einer bestimmten Wellenlänge (λ) und der zugehörigen ein- oder ausgebrachten Ladungsträger pro Flächeneinheit (Q) [71].

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{Q} = [\text{cm}^2/\text{C}] \quad (9)$$

mit
$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (10)$$

Außer der Färbefektivität sind die optische Dichte und die damit verbundene Lebensdauer und die Schaltzeiten einer elektrochromen Anwendung die bestimmenden Parameter. Ideal sind dabei eine hohe Differenz der Transmissionen und Langzeitstabilität ebenso wie kurze Schaltzeiten. Allerdings sollten die Werte der Färbefektivität und das Verhältnis der Transmissionswerte immer in Kombination betrachtet werden, denn es ist möglich mit einem geringen Transmissionsunterschied trotzdem einen hohen Effektivitätswert zu erreichen, wenn z.B. die Stromdichte auch entsprechend gering ist. Daher ist es aus kommerziellen Gründen optimal, wenn der Transmissionsunterschied so hoch wie möglich ist, bei gleichzeitig kleinen benötigten Strömen. Ist diese Bedingung gegeben so sind auch die Schaltzeiten entsprechend gering.

Die Bestimmung der benötigten Parameter erfolgt graphisch für die Transmissionswerte und rechnerisch für die optische Dichte. Die folgende Abbildung 11 zeigt eine typische Elektrochromiemessung für die ersten drei gefahrenen Zyklen.

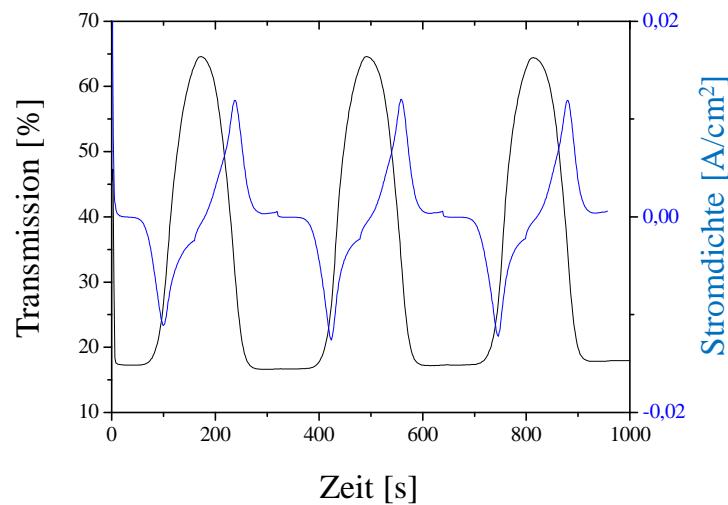


Abbildung 11: Elektrochromiemessung mit dem Transmissionsverlauf (schwarze Kurve) und dem Verlauf der Stromdichte (blaue Kurve)

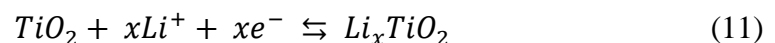
Die Transmissionswerte können aus der schwarzen Kurve abgelesen werden, wobei das Minimum den farbigen Zustand und das Maximum der Kurve den farblosen Zustand beschreibt. Der Wert für die Stromdichte berechnet sich aus der Fläche unter der blauen Kurve, in diesem gezeigten Beispiel stellt die negative Fläche die Entfärbung und die positive Fläche die Färbung dar.

Anorganische elektrochrome Materialien erreichen Färbereffektivitäten von etwa $100 \text{ cm}^2/\text{C}$ [71] bei sehr hoher Stabilität von $3 \cdot 10^6$ Zyklen [7], während organische Systeme größere Effektivitäten wie z.B. $242 \text{ cm}^2/\text{C}$ für einen Stoff der Poly-(amin-amid-imid)e [72] aufgrund ihrer höheren molaren Absorptionsvermögen aufweisen [73]. Dagegen sind die Stabilitäten mit 200 - 1000 Zyklen wesentlich geringer.

2.4.2 Elektrochromie von Titandioxid

Titandioxid ist ein kathodisch schaltbares Material, das eine grau-blaue Farbe annimmt, wenn Lithiumionen TiO_2 reduziert. Dieses Material erreicht nur eine geringe optische Dichte und damit auch eine kleine Färbefektivität [73, 74], weshalb es generell nicht allein in einer elektrochromen Anordnung eingesetzt wird. Um TiO_2 als Arbeitselektrode einzusetzen, kann es mit Wolframoxid oder Vanadiumoxid gemischt werden. Bei Verwendung als Gegenelektrode wird es mit Ceroxid gemischt [56].

Der Mechanismus der Lithium Insertion in TiO_2 basiert auf dem Elektronentransfer zu den Ti^{4+} Atomen, der dann durch die Inkorporation von Li Ionen kompensiert wird, so dass die Elektronenneutralität wieder hergestellt wird. Dabei ist die Umsetzung der Reduktion durch Ionendiffusion kontrolliert [75].



Am Anfang der Entladung diffundieren die Lithiumionen zu den inneren Schichten der TiO_2 Matrix und formen eine $\text{Ti}(\text{Li}^+)\text{O}_2$ Spezies, wobei das ursprüngliche tetragonale System des Titandioxids aufgeweitet und die symmetrische Matrix verformt wird. Dadurch rearrangiert sich das System und wird in die kubische Struktur LiTiO_2 überführt, wenn eine bestimmte Phase des Entladungsprozesses erreicht ist [76].

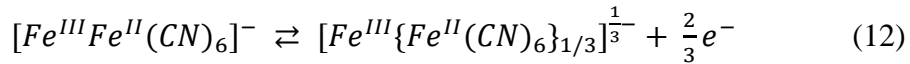
2.4.3 Elektrochromie von Preußisch Blau

Preußisch Blau hat eine Perovskit-artige Struktur, in der high-spin Fe(III) Atome oktaedrisch durch die Stickstoff-Atome koordiniert und die low-spin Fe(II) Atome ebenfalls oktaedrisch durch die Kohlenstoff-Atome der Cyanid-Liganden koordiniert sind [77].

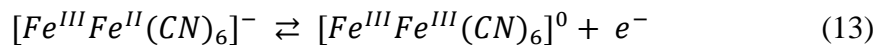
Die intensive blaue Farbe, die PB im Grundzustand hat, wird durch charge-transfer bedingt, da Elektronen wiederholt von den niedriger oxidierten Fe(II) Atomen zu den Fe(III) Atomen übertragen werden. Die dazu benötigte Energie wird durch Absorption eines Lichtquants definierter Wellenlänge aufgenommen.

Im Gegensatz zu TiO_2 und auch WO_3 ist PB ein elektrochromes Material, dass vom blauen in einen transparenten Zustand anodisch geschaltet wird. Auch ist PB

ein multichromes Material. Das bedeutet, dass es möglich ist durch Redoxvorgänge mehr als einen farbigen Zustand zu erreichen. Ein PB Film kann partiell zu Preußisch Grün (PG) oxidiert werden, historisch auch bekannt als Berliner Grün.

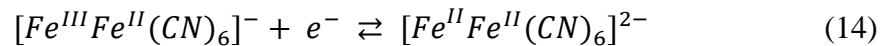


Die Aufspaltung in $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ ist nominell, denn es ist bewiesen, dass es einen kontinuierlichen Übergang vom blauen über den grünen bis zum gelben Zustand gibt [43]. Das Erreichen des vollständig oxidierte Zustand Preußisch Gelb (PX) ist durch folgende Gleichung bestimmt:



Beide Zustände werden für elektrochrome Anwendungen in der Regel nicht verwendet, da die gelbe und auch grüne Färbung geringe Signale im UV/Vis Spektrometer zeigen [73] und damit für Sonnenschutzverglasungen nicht geeignet sind [78].

Die Reduktion von PB führt zu dem farblosen Preußisch Weiß (PW), auch Everitts Salz genannt.



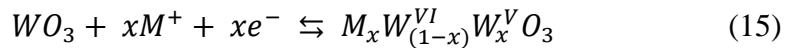
Diese Reaktion wird für elektrochrome Anwendungen sowohl als Einzelmaterial genutzt [79, 80], genauso wie als anodisches Gegenmaterial zu z.B. Wolframoxid [81-83] oder Polyanilin [84, 85].

2.4.4 Elektrochromie von Wolframtrioxid

Wolframtrioxid ist das am meisten untersuchte Material im elektrochromen Bereich und wird für den Großteil der kommerziell erhältlichen Anwendungen benutzt.

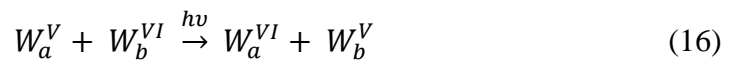
In kristalliner Form hat WO_3 eine Perovskit-ähnliche Struktur der Form AMO_3 , mit der Abweichung, dass das Zentralatom A fehlt. Hauptsächlich werden WO_6 -Oktaeder ausgebildet, die je nach Syntheseart, Substrattemperatur und Gasdrücken in geordneter oder unregelmäßiger Anordnung auftreten [86]. Die Oktaeder sind über die Ecken bzw. O Atome miteinander verknüpft. Je weiter die Zusammensetzung von stöchiometrischem WO_3 zu WO_{3-z} mit $z > 0$ abweicht,

desto öfter ist die Struktur nicht nur ecken-, sondern auch kantenverknüpft [87]. Ebenso wie TiO_2 schaltet WO_3 kathodisch von einem transparenten zu einem dunkelblauen Zustand. Dazu wird WO_3 ähnlich wie TiO_2 mit Elektronen und Kationen als Ladungsausgleich interkaliert, wobei außer Lithium Ionen auch Protonen, Natrium und Kalium Ionen verwendet werden können. Nach der Insertion liegen die Wolframatomte teilreduziert vor [73]:



Durch das Auftreten der Oxidationstufe +V werden sogenannte Polaronen in der Schicht erzeugt. Polaronen sind frei bewegliche Elektronen, die unterhalb des Leitungsbands liegen [88].

Die Färbung wird dann durch die Polaronenabsorption verursacht. Die unmittelbare Umgebung des zusätzlichen Elektrons, hinzugefügt durch die angelegte Spannung, bewirkt eine Polarisierung. Nach Absorption eines Photons können die Elektronen von einem Wolframatom der Oxidationsstufe +V zu einem mit +VI springen und dadurch die Polaronenabsorption erzwingen. Die überschüssige Energie wird in Form eines Photons während dieses Übergangs abgegeben [89].



Ist die verwendete Stromdichte allerdings zu hoch, so können W^{6+} Ionen zu W^{4+} Ionen reduziert werden, was einen irreversiblen Vorgang darstellt [90].

2.4.5 Elektrochrome Anordnung

Eine elektrochrome Anordnung kann mit drei unterschiedlichen Aufbauten umgesetzt werden. Alle bestehen aus zwei gegenüberliegenden transparenten Elektroden, an denen auf der einen Seite die Oxidation und auf der anderen Seite die Reduktion stattfindet. Eine schematische Darstellung aller drei Aufbauten ist in der folgenden Abbildung 12 zu sehen.

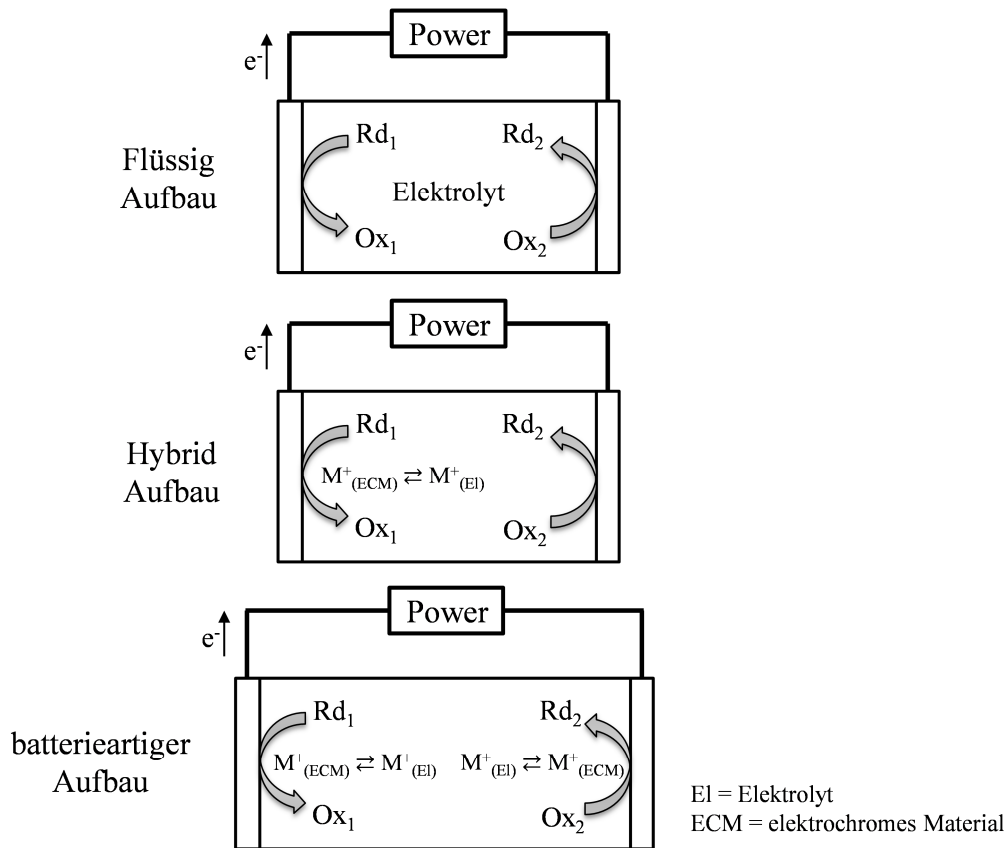


Abbildung 12: Schematische Darstellung der drei möglichen Aufbauten einer elektrochromen Anordnung

Der Flüssig und der Hybrid Aufbau werden auch selbst-löschende Typen genannt, da eine oder beide der farbverändernden Substanzen in einem flüssigen oder Gel-Elektrolyten gelöst sind, wo sich die Partikel frei bewegen können. Um den gefärbten Zustand zu erhalten, muss bei diesen beiden Anordnungen auch ein konstanter Strom angelegt werden, wobei die Intensität der Färbung proportional zur Stromdichte ist [91]. Der batterieartige Aufbau wird am häufigsten verwendet. Ein dünner elektrochromer Film bedeckt beide Elektroden, die von einem Elektrolyten getrennt werden. Besonders vorteilhaft ist, dass dieser Aufbau keinen konstanten Strom für eine dauerhafte Färbung benötigt, da sich im Leerlauf keine Ladungsträger zwischen den Schichten bewegen und diese Zellen dadurch ein Memory-Verhalten zeigen.

Eine genauere Betrachtung eines solchen typischen Aufbaus einer elektrochromen Anwendung ist in der folgenden Abbildung 13 zu sehen.

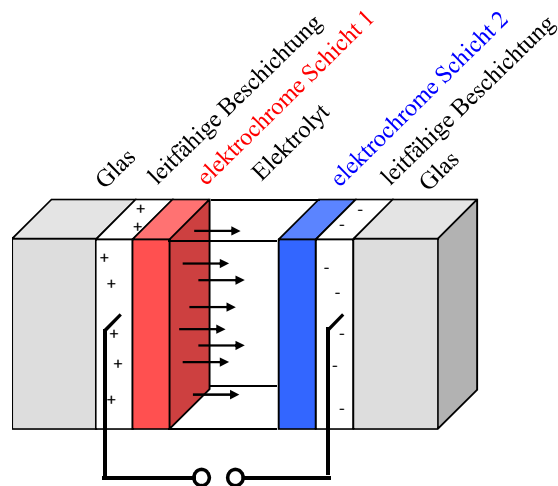


Abbildung 13: Typischer Aufbau einer elektrochromen Anordnung

Grundlage sind eine Arbeits- und eine Gegenelektrode, die aus einem Glas mit einer leitfähigen Schicht bestehen. Auf diesem leitfähigen Glas werden dann die elektrochromen Schichten aufgebracht, wobei nur die Arbeitselektrode eine elektrochrome Schicht besitzen muss, als Gegenelektrode kann auch eine Ionenspeicherschicht ohne Färbereigenschaften dienen. Die leitfähigen Beschichtungen bestehen zumeist aus Indiumzinnoxid (ITO), aber aufgrund des hohen Preises von Indium kann dieses auch von fluordotiertem Zinnoxid (FTO) oder Aluminium-Zinkoxid ersetzt werden [92, 93]. Nahezu alle kommerziell erhältlichen und die meisten veröffentlichten elektrochromen Anordnungen besitzen eine Wolframoxid-basierende Arbeitselektrode, aber eine Vielzahl von Gegenelektroden, von denen besonders Nickeloxid (NiO) von großem Interesse ist [6]. Besonders wenn NiO mit Metalloxiden mit großer Bandlücke wie Magnesiumoxid oder Aluminiumoxid gemischt wird, zeigt dieses Material sehr gute Transparenz bei gleichzeitig geringen Kosten [94].

Des Weiteren müssen die einzelnen Komponenten einer guten elektrochromen Zelle folgende Eigenschaften miteinander vereinbaren: Die leitfähige Beschichtung des Glassubstrat muss eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig geringer optischer Absorption besitzen. Beide elektrochromen Schichten und auch eine ggf. eingesetzte Ionenspeicherschicht sollte eine gewisse Porosität aufweisen, damit die Schichten eine möglichst große Grenzfläche zu dem verwendeten Elektrolyten besitzen. Dieser Elektrolyt muss dabei eine gute Ionenleitfähigkeit, hohe Kontaktierung zu den Elektroden durch gute Haftfestigkeit und eine hohe Transparenz bei UV-Strahlung aufweisen.

2.4.6 kommerzielle Anwendungen

Anwendung finden die elektrochromen Anordnungen nicht nur als Sonnenschutzverglasung, wie auch die Materialien in dieser Arbeit, sondern auch in Autospiegeln, als Sonnendachverglasungen in Autos, als verdunkelbare Visiere von Helmen und Displays.

So ist die Firma Gentex einer der größten Hersteller von schaltbaren Autospiegeln mit über hundert US-Patenten im elektrochromen Bereich [95]. Auch der Glashersteller Saint-Gobain hat einen Prototyp einer Sonnendachverglasung vorgestellt [96]. Auch die Spin-off Firma der Universität Uppsala, Chromogenics Sweden entwickelte ein elektrochromes Plastik Visier für Helme [97]. Besonders die elektrochromen Polymere finden aufgrund ihrer Farbenvielfalt Anwendung in Displays, besonders in e-Büchern [84, 98].

Einer der größten Anwendungsbereiche ist die schaltbare Verglasungen für Solarenergie und Tageslicht Kontrolle.

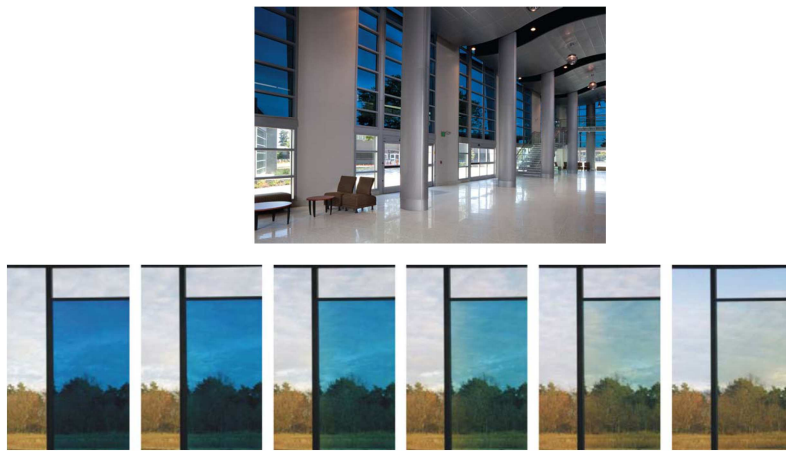


Abbildung 14: Beispiele für elektrochrome Fenster der Firma Sage Electrochromics Inc.[99] und Gesimat GmbH [100]

So haben die Firma Sage Electrochromics Inc. eine schaltbare Verglasung mit einem T_{vis} Bereich von 62 – 3,5 % und einer garantierten Stabilität von 100000 Zyklen und die Firma Gesimat GmbH ein schaltbares Fenster (Beispiele Abbildung 14) mit einem T_{vis} Bereich von 75 – 8 % auf den Markt gebracht [7].

3 Experimenteller Teil

3.1 Dip-coating

3.1.1 Synthese mesoporöser TiO₂ Filme

Um das Sol herzustellen, aus dem die TiO₂ Dünnschichtfilme dieser Arbeit synthetisiert werden, wird zunächst 4 g P123 in 48 g vergällten Ethanol im Ultraschallbad gelöst. Anschließend werden in einer zweiten Lösung 16,6 g Tetraethylorthotitanat (TEOT) mit 10,6 mL konzentrierter HCl vermischt. Beide Lösungen werden bei 8 – 10 °C zusammengegeben und anschließend für 10 min bei Raumtemperatur gerührt [101].

Das entstandene Sol wird mit einem Dip-Coater bei 20 °C, 15 % Luftfeuchtigkeit und einer Ziehgeschwindigkeit von 70 mm/min auf zuvor mit Ethanol gereinigte, 4,5 x 2,0 cm² große FTO Gläser (Fluor dotiertes Zinnoxid) aufgebracht. Die Fläche der Filme beträgt nach der Beschichtung 4,0 x 2,0 cm².

Abschließend werden die mit TiO₂ beschichteten Glassubstrate bei 400 °C für 4 Stunden kalziniert, wobei die Aufheizrate 1 °C/min beträgt.

3.1.2 Synthese mesoporöser ITO Filme

Das Sol wird hergestellt, indem 0,442 g Indiumacetylacetonat (In(acac)₃) in einem Gemisch aus 1,5 mL Methanol und 1,5 mL Aceton bei 50 °C gelöst werden. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 30 mg Zinnchlorid (SnCl₄) tropfenweise zugegeben und anschließend 70 mg des PIB Polymers mittels Ultraschallbad in der Lösung gelöst.

Die Filme werden mit einem Dip-Coater bei Raumtemperatur und ≤ 20 % Luftfeuchtigkeit aus diesem Sol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/s hergestellt und für eine Minute bei diesen Bedingungen getrocknet. Anschließend werden die Filme bei 80 °C für 1 Stunde temperiert, danach innerhalb von 4 Stunden auf 300 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 12 Stunden gehalten. Anschließend werden die Filme mit 10 °C/min auf 500 °C aufgeheizt, um diese zu kalzinieren [102].

3.2 Elektrochemische Abscheidung

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Abscheidungen wird ein 3-Elektroden-Aufbau verwendet (siehe Abbildung 15). Dabei dienen ein unbeschichtetes oder mit einem halbleitenden porösen Film beschichtetes leitfähiges Glassubstrat als Arbeitselektrode (WE), ein zu einer Spirale gedrehten Platindraht als Gegenelektrode (CE) und eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenz (RE). Die Referenzelektrode wird über eine Salzbrücke, gefüllt mit einer wässrigen Lösung aus 0,1 M KCl, mit dem Abscheidungsbad verbunden.

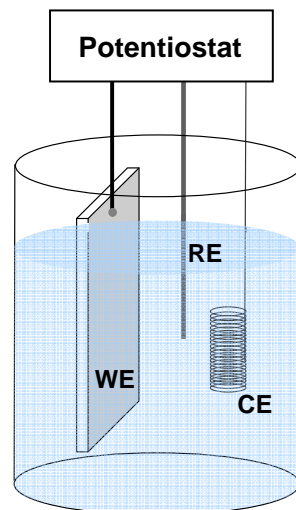


Abbildung 15: Schematische Darstellung des verwendeten 3-Elektrodenaufbaus

Die Elektroden tauchen mit einer Fläche von $4,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$ in die Abscheidungslösung ein, die je nach abzuscheidendem Film verschiedenen Arten von Ionen enthält. Der Strom und das Potential werden während der Abscheidung von einem Potentiostaten (Autolab PGSTAT12) geregelt. Bei direkter Abscheidung auf leitfähigem Glas werden die Substrate vor der Abscheidung mit Ethanol gereinigt; bei der Abscheidung im Porensystem der Halbleiter wird keine weitere Vorbehandlung durchgeführt. Bei allen Experimenten wird ultrareines Wasser ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) verwendet.

3.2.1 Abscheidung von Preussisch Blau

Bei der Abscheidung von Preussisch Blau wird eine Elektrolytlösung aus 15 mL 0,05 M HCl, 30 mL 0,05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ Lösung und 30 mL $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ Lösung hergestellt, wobei die Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge in das Abscheidungsgefäß gegeben werden.

In dieser Lösung wird galvanostatisch bei $40 \mu A/cm^2$ vs. Ag/AgCl für 240 s in TiO_2 und ITO Filmen und auf ITO Glas als WE abgeschieden. Die entstandenen Filme werden mit ultrareinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur an Luft getrocknet [44].

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidungszeit, wird diese zwischen 210 s und 300 s variiert, ausgehend von der rechnerisch optimal ermittelten Zeit von 240 s.

3.2.2 Abscheidung von WO_3 Filmen

Für die Herstellung der Abscheidungslösung werden 4 mL Wasser mit 40 mL 30 %igem Wasserstoffperoxid gemischt. Anschließend werden unter Rühren 6,5 g Wolframpulver zugegeben und bei $0^\circ C$ gerührt, bis sich das Wolframpulver vollständig gelöst hat. Dann wird die Lösung auf $55^\circ C$ erhitzt, für 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und bei eventueller Trübung anschließend abfiltriert. Zu der Lösung werden 40 mL Ethanol gegeben und das Gemisch für 20 min auf $50^\circ C$ erhitzt [103].

Aus dieser Lösung wird bei einem konstanten Potential von $-0,45 V$ vs. Ag/AgCl für 300 s bis 600 s abgeschieden, abhängig vom geflossenen Strom, so dass eine Schichtdicke von 150 – 250 nm erreicht wird. Die dann erfolgte Trocknung wird bei verschiedenen Temperaturen (RT, $60^\circ C$, $96^\circ C$, $250^\circ C$ und $500^\circ C$) durchgeführt.

3.3 Charakterisierung der Filme

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird benutzt, um die Oberflächenstruktur und Morphologie einer Probe zu bestimmen und Größen von Strukturen und Partikeln auf der Probe vermessen zu können.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl über die Oberfläche des zu vergrößernden Objekts in einem bestimmten Raster gestrahlt. Durch die dabei entstehenden Sekundär- und rückgestreuten Elektronen kann ein Bild der Oberfläche der Probe generiert werden.

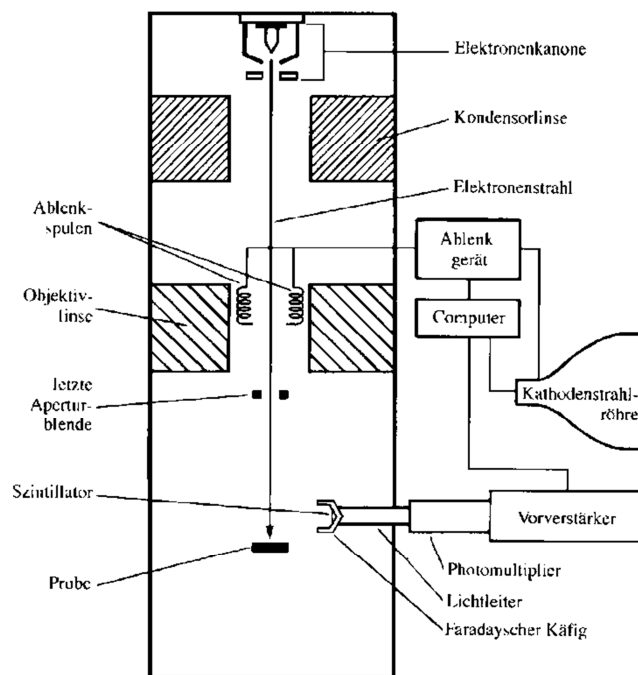


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines REM-Gerätes [104].

Der Elektronenstrahl wird mittels Elektronenquellen erzeugt. Diese können Glühkathoden oder Feldemissionskathoden sein. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten REM wird eine Feldemissionskathode verwendet, bei der eine sehr hohe elektrische Feldstärke an eine Wolframkristallspitze angelegt und so der Elektronenstrahl erzeugt wird.

Durch die Kondensorlinse wird der entstehende Elektronenstrahl gebündelt und dann durch die Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Innerhalb dieser Linse befinden sich Ablenkspulen, die durch eine veränderliche Spannung ein variables Magnetfeld erzeugen, welches den Elektronenstrahl in einem bestimmten Raster über die Probe steuert.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, die Sekundärprodukte wie Röntgenstrahlen, Wärme und Elektronen verschiedener Energie erzeugen.

Die Regeln der Optik gelten auch für die Bilderzeugung beim REM. Das Auflösungsvermögen ist abhängig von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung [105]. Die Gleichung von de Broglie definiert die Wellennatur der Elektronen und lautet:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (17)$$

λ = Wellenlänge, h = Plancksche Konstante, m = Masse des Teilchens, v = Geschwindigkeit des Teilchens

Die Gleichung von Abbe für das Auflösungsvermögen lautet:

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (18)$$

d = Auflösungsvermögen, λ = Wellenlänge, $n \cdot \sin \alpha$ = numerische Apertur

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen kann gezeigt werden, dass je kürzer die Wellenlängen sind, desto höher ist das Auflösungsvermögen [106]. Bei einer Spannung von 30 kV kann man somit eine Punktauflösung von 2,2 nm erreichen.

In dieser Arbeit wurden die REM-Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6700F bei 2 kV und einem Arbeitsabstand von 3 bis 15 mm angefertigt.

Die Proben werden präpariert, indem ein Teil des zu untersuchenden Films mit einer Größe von ca. 0,5 x 0,5 cm² abgeschnitten und dann mit Hilfe von Silberleitlack (Acheson Silber DAG 1415) auf den Objekträger geklebt wird. Der Rand der Filmprobe wird ebenfalls mit Silberleitlack bestrichen, um möglichst wenige Aufladungserscheinungen zu bekommen.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt, die Elektronen werden aufgefangen und können direkt zur Bilderzeugung genutzt werden.

An einer Kathode werden zur Erzeugung des Elektronenstrahls Elektronen emittiert, die dann zur Anode hin beschleunigt werden. Dieser Elektronenstrahl wird durch Magnetlinsen und anschließende Kondensorenlinen auf die Probe fokussiert. Es ist möglich, bei einer Spannung von 200 kV eine Auflösung von 0,2 nm zu erreichen [107].

Die Vorteile des TEM sind, dass es nicht nur möglich ist Abbilder der Probe zu erhalten, sondern durch Änderung des Linsensystems auch die Fokusebene der Objektivlinse abzubilden. Wenn der Elektronenstrahl mit dem Objekt wechselwirkt, so werden die direkt durchgelassenen und elastisch gestreuten Elektronen zur Bilderzeugung genutzt. Durch die Anordnung der Objektivaperturblende ist es möglich, die in größerem Winkel gestreute bzw. gebeugte Elektronen von der Bildebene fernhalten und damit den Bildkontrast beeinflussen. Mit Hilfe einer weiteren Blende können definierte Bereiche des Objekts zur Beugung ausgewählt werden mit dem Informationen über Atomabstände und Kristallstruktur getroffen werden können [108].

Es ist ebenfalls möglich Aufnahmen im STEM-Modus (Raster-Transmissionselektronen-mikroskopie) zu machen. Dabei wird ein Bild erzeugt, indem analog zum REM die Probe Stück für Stück abgerastert wird und als Bildsignal die erzeugten Primärelektronen genutzt werden [109].

Um zu verhindern, dass der Elektronenstrahl Wechselwirkungen mit Gasmolekülen eingeht und damit eine Unschärfe des Bildes verursacht, muss im TEM Hochvakuum vorherrschen. Dies wirkt sich auch auf die Probenpräparation aus, die sehr sauber erfolgen muss.

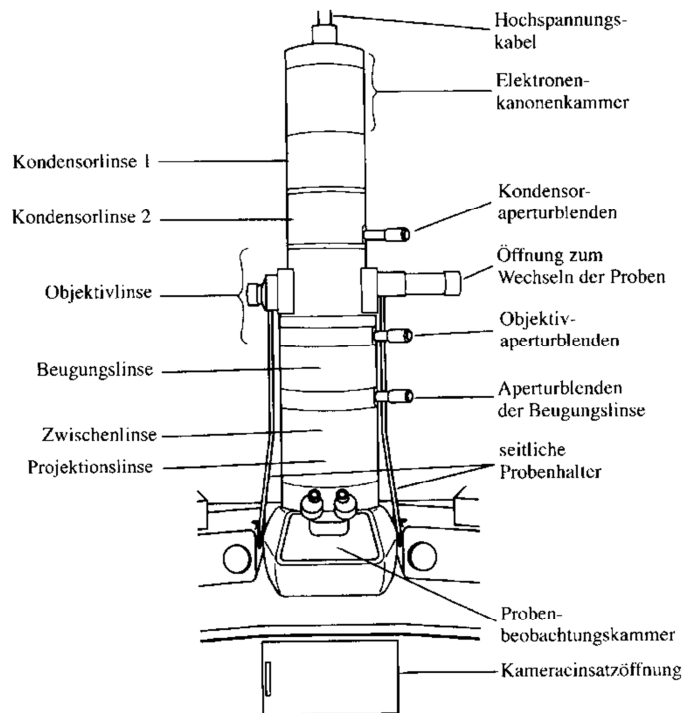


Abbildung 17: Schematischer Aufbau einer TEM-Apparatur [108].

Die Probenpräparation ist daher wesentlich aufwendiger als für das REM. Ein Probenstück wird mit Epoxidharz auf einen Siliziumwafer geklebt und mit einer Diamantsäge auf eine Größe von ca. 1 x 1 mm gebracht. Dann erfolgt eine Dünnung durch Polieren mit Polymerfolien, in die Diamanten eingebettet sind, auf eine Dicke von unter 0,1 mm. Durch anschließendes Sputtern mit Ar^+ -Ionen bei 3 kV und einem Einfallswinkel von $2 - 4^\circ$ kann Elektronendurchlässigkeit erreicht werden.

Poliert wurden die Proben mit einer Allied High Tech Multiprep und besputtert mit einer GATAN 691 PIPS. Gemessen wurden die Proben anschließend mit einem JEOL JEM 2100F bei 200 kV.

3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die EDX-Spektroskopie wird in Verbindung mit dem oben beschriebenen TEM angewendet. Dabei kann flächenabhängige Elementanalyse durchgeführt und

deren Verteilung bestimmt werden. Bei dieser Technik wird der sogenannte Photo - Effekt ausgenutzt. Dabei wird die Probe mit hochenergetischen Elektronen beschossen, die ein kernnahes Elektron von ihrer Schale herausschlagen. In einem zweiten Schritt fällt ein weiteres Elektron von einer höheren Schale auf den frei gewordenen Platz und die Energiedifferenz der beiden Elektronen wird als Röntgenphoton freigesetzt (Abbildung 18 links) [110].

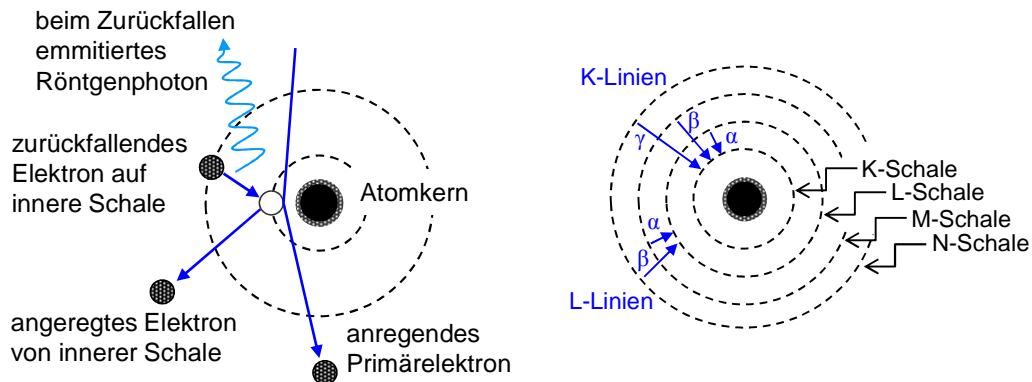


Abbildung 18: Ablauf des Photoeffekts (links) und Entstehen der verschiedenen Spektrallinien (rechts)

Diese Energiedifferenz ist elementspezifisch und kann daher zur Analyse der Elementzusammensetzung verwendet werden. Die detektierten Spektrallinien (K_α , K_β oder L_α) werden dabei durch die Kombination der Schalen bestimmt, von denen das kernnahe Elektron ausgeschlagen wird und das zweite Elektron nachgekommen ist (Abbildung 18 rechts). Mit Hilfe der Intensitäten dieser Signale kann die Elementverteilung quantifiziert werden [111].

In dieser Arbeit wird die EDX-Spektroskopie dazu verwendet die Verteilung des Preussisch Blau innerhalb des Porensystems der Dünnschichtfilme zu quantifizieren, um auf den Bildungsmechanismus schließen zu können.

3.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl.: **X-Ray Diffraction**) werden monochromatische Röntgenstrahlen auf eine Probe gelenkt, diese werden gebeugt und anhand des Beugungsmusters ist es möglich, Kenntnisse über die Struktur und

Kristallinität der Probe zu erhalten [112].

Ein Kristall besteht aus verschiedenen Netzebenen, die im Abstand d zueinander liegen und sich durch seinen Aufbau ergeben. An diesen Netzebenen werden die im Winkel θ auftreffenden Röntgenstrahlen reflektiert (Abbildung 19) und anschließend ihre Intensität detektiert. Wenn dabei die von Sir William Lawrence Bragg 1912 entwickelte Bragg'sche Gleichung (Gl. 19) erfüllt ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz:

$$2 \cdot \sin \theta \cdot d = n \cdot \lambda \quad (19)$$

θ = Winkel mit dem die Strahlen auf die Probe treffen, λ = Wellenlänge, d = Abstand zwischen den Netzebenen, n = Anzahl der Netzebenen

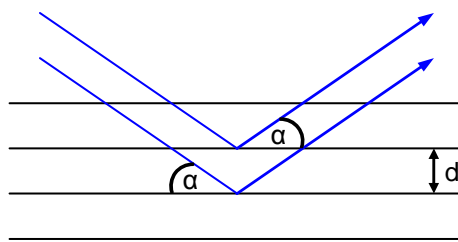


Abbildung 19: Schema zweier Strahlen, die an Gitterebenen eines Kristalls reflektiert werden

Verändert man nun den Winkel θ über einen bestimmten Bereich, erhält man ein Diffraktogramm, das die verschiedenen Reflexe unterschiedlicher Intensität des gemessenen Stoffes zeigt. Dabei bestimmen die Gitterkonstanten die Lage der Reflexe, ihre Intensität ist allerdings abhängig von den Formfaktoren der einzelnen Atome. Diese können dann mit Hilfe von Vergleichsspektren exakt zugeordnet werden.

Weiterhin kann mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die Kristallgröße der TiO_2 und ITO Filme über die Scherrer Gleichung (Gl. 20) bestimmt werden [113].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (20)$$

Dabei ist D der zu bestimmende Durchmesser der Partikel, der mit der Halbwertsbreite β_L eines Reflexes bei einem bestimmten Beugungswinkel θ errechnet werden kann. Der Korrekturfaktor K hängt von der Verteilung und Anordnung der Partikel ab und kann der Literatur entnommen werden [114].

Die Röntgendiffraktogramme werden mit einem Philips X'Pert MPD Diffraktometer bei Raumtemperatur und mit $\text{Cu K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gemessen. Die Filme werden direkt in einem 2θ -Bereich von 20° bis 50° vermessen.

3.3.5 Gasadsorptionsmessungen

Mit Hilfe von Adsorptionsmessungen lassen sich Werte wie die Größe der Oberfläche, die Porenverteilung und das Porenvolumen für ein poröses Material ermitteln. Adsorption bedeutet, dass ein Gas oder eine gelöste Substanz sich an einer Grenzfläche anlagert. Dabei wird das anzulagernde Gas als Adsorptiv, die Grenzfläche oder Oberfläche als Adsorbens und das schon angelagerte Gas als Adsorbat bezeichnet [115]. Im Regelfall wird Stickstoff verwendet um die Sorptionsmessungen durchzuführen, da dieses Gas durch Physisorption schwache Wechselwirkungskräfte ausbildet, dadurch an der Oberfläche adsorbiert und durch Druckerniedrigung schnell desorbiert werden kann. Ist die absolute Oberfläche der Probe so klein, dass die Empfindlichkeit des Messgeräts bei der Verwendung von Stickstoff nicht ausreicht, wird das Gas Krypton eingesetzt. Während der Messung wird die Probe in ein bestimmtes Totvolumen eingebracht und unterschiedlichen Drücken des Adsorptivs ausgesetzt. Die Druckänderungen werden aufgezeichnet und können in adsorbierte Stoffmenge umgerechnet werden. Welches Gas verwendet wird, hängt von der Porengröße der Substanzen ab. Stickstoff Adsorption wird bei 77 K gemessen, da das Gas bei diesen Bedingungen einen relativ hohen Dampfdruck, ähnlich dem Luftdruck hat. Daher wird im Vergleich mit der Stoffmenge des Totvolumens bei kleinen Oberflächen wenig adsorbiert. Krypton dagegen weist einen niedrigeren Dampfdruck auf und ist für dünne Proben besser geeignet [116].

Zur Auswertung der gemessenen Isothermen wird die Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) angewendet [117], da diese eine Mehrschichtadsorption beschreibt. Das bedeutet, dass nach Ausbilden einer Monolage auf dieser ersten Schicht weitere angelagert werden. Bei dieser Methode wird die Menge des adsorbierten Gases an einer Probe in Abhängigkeit des Drucks p ermittelt. Um daraus eine Isotherme zu erhalten, wird das Gasvolumen V gegen das Druckverhältnis p/p_0 mit p_0 als Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases bei der Messtemperatur aufgetragen.

Die Kr Sorptionsmessungen der mesoporösen Filme wurden für TiO_2 an einer Micromeritics ASAP 2010 Apparatur bei 77 K in Prag und für die ITO Filme mit einer Autosorb 1 der Firma Quantachrome bei 87 K in Gießen gemessen.

3.3.6 Schichtdickenmessung durch Profilometrie

Die Profilometrie ist ein Verfahren zur Messung von Schichtdicken. Dabei wird eine dünne Nadel, in dieser Arbeit mit einem Durchmesser von $12,5\ \mu\text{m}$, über die Oberfläche gerastert. Die Messung wird entweder an einer Stelle mit unbeschichtetem Substrat begonnen, um dann über die Tauchkante hinweg auf dem Film entlang zu messen, oder es wird über einen künstlich im Film erzeugten Schnitt gemessen. Dabei wird der Höhenunterschied h , wie in der Abbildung 20 zu sehen, gemessen und berechnet. Dieser gibt die Schichtdicke des untersuchten Films wieder [118, 119].

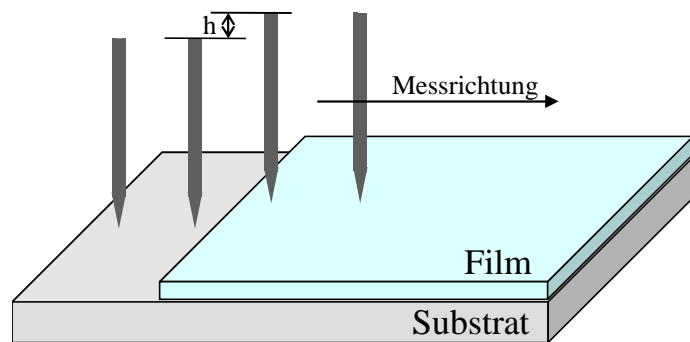


Abbildung 20: Schematische Darstellung einer Profilometriemessung an einem Film

Eine Abweichung der Substrate von der idealen horizontalen Ebene wurde durch Umrechnung, dem sogenannten „Leveling“ auf ideale Planität kompensiert. Um eventuelle Ungenauigkeiten zwischen den einzelnen Messungen auszugleichen, wurden jeweils 6 Messungen gemittelt, wobei 3 Messungen über die Tauchkante und 3 Messungen über einen Schnitt durchgeführt wurden. Die Schichtdicken der in dieser Arbeit vermessenen Filme werden mit einem Dektak 6M Stylus Profilometer aufgezeichnet.

3.3.7 UV-Vis Spektroskopie

Bei der UV-Vis Spektroskopie werden die zu untersuchenden Materialien mit elektromagnetischen Wellen im ultravioletten (UV) und visuellen (Vis) Bereich

ausgesetzt. Dabei werden Elektronen aus unterschiedlichen Orbitalen in energetisch höher liegende angeregt, wie in Abbildung 21 dargestellt.

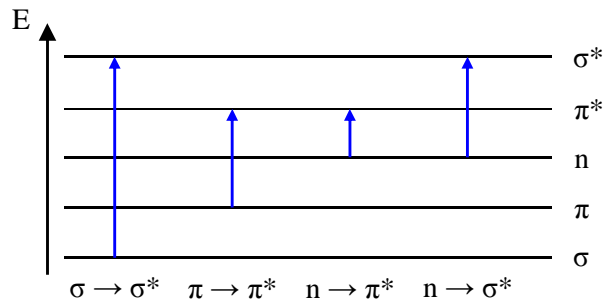


Abbildung 21: Schematische Darstellung möglicher Elektronenübergänge

Besonders die kernfernen Elektronen absorbieren die Energie der elektromagnetischen Strahlung, so dass die Übergänge $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ am häufigsten zu beobachten sind [120]. Bei Halbleitern sind die Energieniveaus der Molekülorbitale wie in Kapitel 2.1 erläutert zu Bändern zusammengefasst. Werden die Halbleiter nun im UV-Vis Spektrometer vermessen, so ist ein starker Anstieg im Absorptionsspektrum zu sehen, wenn die Wellenlänge der Energie entspricht, die die Elektronen benötigen, um die Bandlücke zu überwinden und vom Valenzband in das Leitungsband überzugehen. Denn zwischen der zur Anregung eines Elektrons benötigten Energie E und der Wellenlänge besteht folgender Zusammenhang:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (21)$$

mit E = Energie, h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Wellenzahl, c = Lichtgeschwindigkeit

Durch diese Absorption bestimmter Wellenlängen wird die Ausgangsintensität I_0 zu einem gemessenen Intensitätswert I der Probe geschwächt. Der Detektor vergleicht anschließend die Intensitäten und stellt diesen Absorptionsunterschied als Spektrum über die Wellenlänge dar [121].

In dieser Arbeit wurden die regulären UV-Vis Messungen der Dünnschichtfilme in diffuser Reflexion mit Hilfe einer Ulbrichtkugel und die Elektrochromiemessungen in Absorption vermessen. Bei der diffusen Reflexion wird eine von innen mit Bariumsulfat beschichtete Kugel, die Ulbrichtkugel verwendet. Das Licht trifft auf den zu untersuchenden Film und dringt in diesen

ein, wird diffus gestreut bzw. reflektiert und absorbiert. Der zwischen Absorptions- und Streu-/Reflexionseigenschaften und rückgestreuter Strahlung bestehende Zusammenhang wurde von Kubelka und Munk entwickelt [122]. Durch den Kugelaufbau werden die gemessenen Signale im Verhältnis zu einer Absorptionsmessung verstärkt, weshalb die optischen Filmcharakteristika auch in Reflexion gemessen wurden. Messungen wurden mit einem Cary 4000 Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.

3.3.8 Cyclovoltametrie

Die Cyclovoltametrie dient in dieser Arbeit dazu Ionen und/oder Elektronen in die Struktur der elektrochromen Materialien einzubauen, um deren Farbe zu verändern. Dabei wird ein Potentialbereich festgelegt, welcher vom Material und einzubauenden Ionen oder Elektronen abhängt. Anschließend wird dieser Bereich durchlaufen und gleichzeitig der gemessene Strom aufgezeichnet.

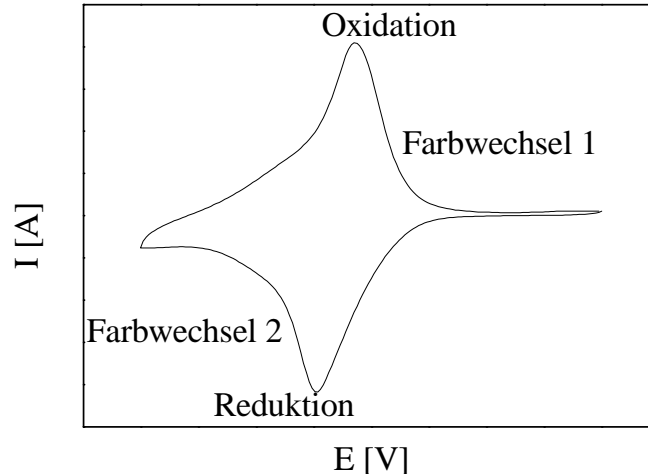


Abbildung 22: typischer Verlauf eines Cyclovoltammogramms während einer Elektrochromiemessung

In Abbildung 22 ist ein typischer Verlauf eines Cyclovoltammogramms während einer Elektrochromiemessung abgebildet. Das positive Maximum bezeichnet die Spannung, bei der die Oxidation erfolgt und der erste Farbwechsel beginnt. Vollständig abgeschlossen ist dieser bei der maximalen Spannung. Am Punkt des

negativen Maximums findet die Reduktion statt und der zweite Farbwechsel beginnt. Dieser endet ebenso wie beim ersten beschrieben, wenn die minimale Spannung erreicht wird. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien finden die in Gleichung 11 gezeigte Reaktion für den Lithiumeinbau in TiO_2 , in Gleichung 14 erläuterten Redoxprozess zwischen Preußisch Blau und Preußisch Weiß und in Gleichung 14 beschriebene Teilreduktion des Wolframs nach Einbau von Lithium statt. Der verwendete Potentialbereich wird dabei durch die Redoxpotentiale der Reaktionen bestimmt, welche in Kapitel 3.3.9 aufgelistet sind. Dabei beginnen die Messungen für alle Stoffe bei der größten Spannung, wobei PB und seine Hybridmaterialien beim Farbwechsel 1 blau und beim Farbwechsel 2 farblos ist. Bei den WO_3 und TiO_2 Filmen ist es umgekehrt.

3.3.9 Messung der Elektrochromie

Die Elektrochromie der Materialien wird in einem 3-Elektroden-Aufbau in einer Küvette gemessen, indem mehrerer Cyclovoltamogramme und zeitgleich ein UV-Vis Spektrometer verwendet wurde, um eine konstante Wellenlänge über die Zeit aufzuzeichnen, wie schematisch in Abbildung 23 dargestellt.

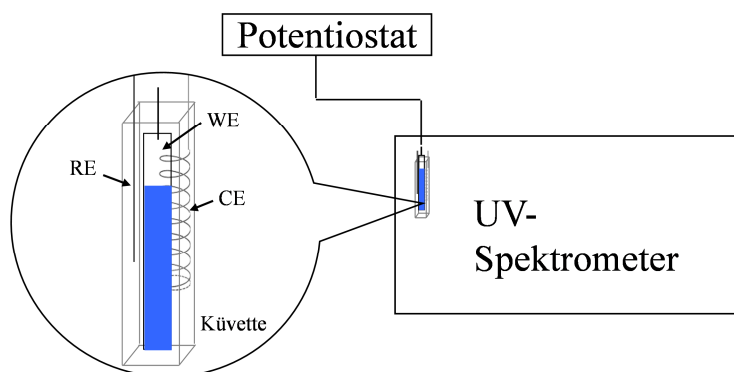


Abbildung 23: Aufbau einer Elektrochromiemessung

Für reine Messungen der Färbefektivität werden 3 Zyklen, für Stabilitätsmessungen 100 Zyklen gefahren, wobei die Schrittweiten bei allen reinen TiO_2 , PB/ITO und PB/ TiO_2 Filmen 50 mV/s und bei WO_3 Filmen 10 mV/s beträgt.

Für reine TiO_2 Filme werden Cyclovoltamogramme von 2,0 V bis -0,5 V abgefahren, während bei einer konstanten Wellenlänge von 700 nm die Transmission aufgenommen wird.

Die PB/TiO_2 und PB/ITO Hybridfilme werden ebenfalls bei 700 nm vermessen, während Cyclovoltamogramme von 0,6 V bis -0,2 V und zurück gefahren werden. Die WO_3 Filme werden durch Cyclovoltamogramme von 1,5 V bis -1,5 V und zurück vermessen. Die Wellenlänge bei der UV-Vis Spektroskopie beträgt 633 nm.

Bei den Zellen dient der WO_3 Film als Arbeitselektrode und der PB/TiO_2 Films als Gegenelektrode in einem Zwei-Elektroden-Aufbau. Zur Bestimmung der Entfärbungs- und Färbungsspannung wird die Spannung ausgehend von 1,4 V aufsteigend und von -1,4 V absteigend alle 10 s 0,2 V gesteigert bzw. verringert. Gleichzeitig wird bei konstant 700 nm ein Transmissionsspektrum aufgenommen, um das Minimum bzw. Maximum zu bestimmen. Für die Elektrochromiemessung der Zellen in 0,5 M LiClO_4 in PC wird alle 30 s wechselnd eine Spannung von 4,4 V / -6,6 V angelegt, beginnend bei 4,4 V. Für eine Messung in KCl/HCl bei $\text{pH} = 2$ wird eine alle 30 s wechselnde Spannung von 2,8 V / -1,6 V angelegt, beginnend bei 2,8 V.

Bei den Messungen der Färbezeiten wurden die PB Filme auf FTO Glas und PB/TiO_2 Filme mit Anlegen einer Spannung von -0,2 V für 10 s vollständig entfärbt. Anschließend wurde eine Spannung von 0,6 V angelegt und die Zeit gemessen, die das System braucht um die kleinste Transmission zu erhalten. Zur Messung der Entfärbezeiten wurde für 10 s 0,6 V angelegt, um die Filme vollständig zu färben und anschließend -0,2 V angelegt und gleichzeitig die Zeit bis zur maximalen Transmission gemessen.

4 Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Struktur und Eigenschaften der TiO₂ Filme

In dieser Arbeit werden poröse TiO₂ Dünnschichtfilme als Template für abgeschiedenes Preußisch Blau (PB) verwendet. Wichtig sind deshalb vor allem eine gleichmäßige und zugängliche Porösität, um die PB Abscheidung in diesen Filmen zu gewährleisten. Weitere wichtige Faktoren sind die Kristallinität und die Leitfähigkeit, die ein anschließendes Schalten des PB innerhalb des Films entscheidend beeinflussen. Diese Eigenschaften der TiO₂ Filme werden im folgenden Kapitel genauer untersucht.

Hergestellt werden die TiO₂ Filme mit Hilfe der Dip-Coating Technik mit anschließender Kalzination bei 400 °C. Während dieses Schrittes stabilisiert sich das Ti-O-Netzwerk, die organischen Anteile werden entfernt und der amorphe Film wird in seine kristalline Form umgewandelt.

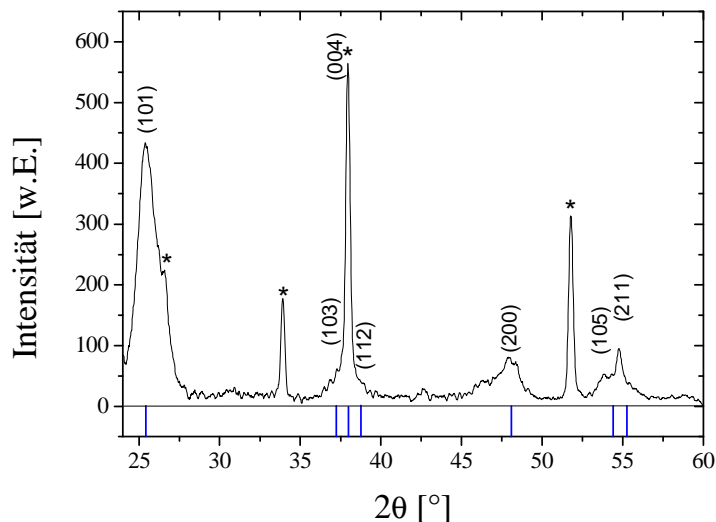


Abbildung 24: Röntgendiffraktogramm eines TiO₂ Films auf FTO

Wie in dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 24 zu sehen, zeigt der TiO₂ Film leicht verbreiterte Reflexe mit einer guten Intensität, was auf einen relativ

hohen kristallinen Anteil hindeutet. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind die Signale des leitfähigen Glases FTO, die Referenzdaten der Modifikation Anatas sind unter dem Diffraktogramm als blaue Striche abgebildet und können den abgebildeten Reflexen einwandfrei zugeordnet werden. Die zugehörigen hkl Werte der Reflexe sind ebenfalls abgebildet. Die charakteristischen Reflexe der anderen Modifikationen des TiO_2 liegen bei $27,5^\circ 2\theta$ für Rutil und $30,8^\circ 2\theta$ für Brookit [123]. Wobei für Brookit der zweitintensivste Reflex zum Vergleich genommen wird, da der intensivste Reflex sich mit Anatas überschneidet. Beide Signale der anderen Modifikationen sind bei den hier synthetisierten Dünnschichtfilmen nicht zu sehen, was den hohen Anteil von Anatas bestätigt. Die Breite des Reflexes bei $25^\circ 2\theta$ weist auf kleine Anatas Partikel hin, welche mit Hilfe der Scherrer Gleichung (Gl. 4), angewendet auf den (200)-Reflex, zu 5 nm bestimmt wurden.

Um einen ersten Überblick der Porosität der Filme und deren Porenverteilung zu bekommen, sind in der folgenden Abbildung zwei REM Bilder verschiedener Vergrößerung einer Aufsicht auf einen TiO_2 Film zu sehen (Abbildung 25).

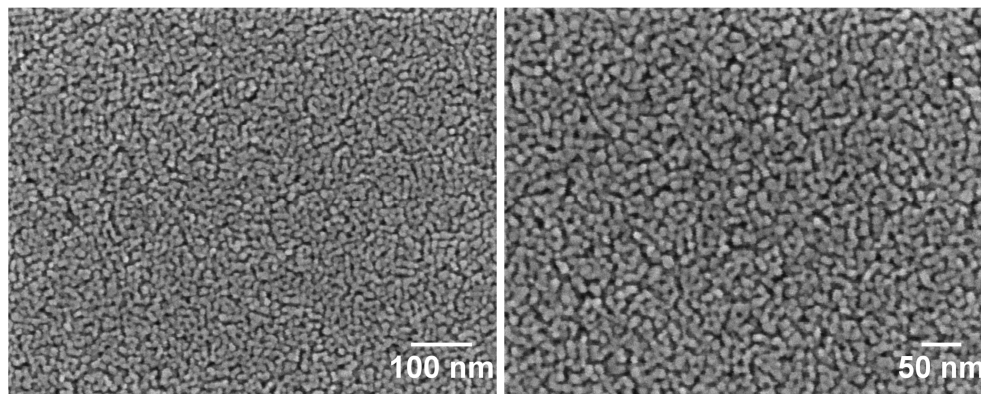


Abbildung 25: REM Bilder einer Aufsicht eines TiO_2 Films

Deutlich sind die Poren als dunkle Stellen zu erkennen. Der Film hat eine homogene Oberfläche mit einer regelmäßigen Verteilung der Poren. Diese weisen einen Durchmesser von ungefähr 10 nm auf. Genauer wurde diese Porosität mit Hilfe der Kr Adsorption untersucht.

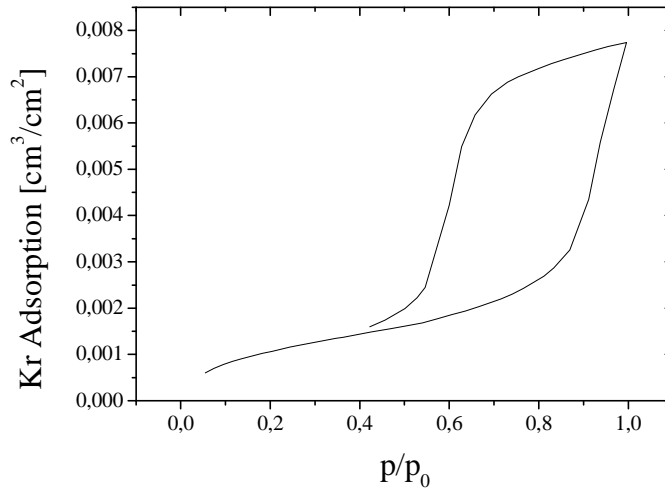


Abbildung 26: Kr-Adsorptions-Isotherme eines TiO₂ Films

In Abbildung 26 ist die entstandene Isotherme eines mit Kr-Adsorption vermessenen TiO₂ Films zu sehen. Die Kurve zeigt einen für mesoporöse Materialien typischen Typ IV Hysterese Verlauf [115]. Der erste Anstieg im Bereich von $\sim 0,3$ p/p_0 wird durch die Adsorption der Monolage verursacht. Der zweite steile Anstieg ab $\sim 0,9$ p/p_0 ist typisch für mesoporöse Materialien, da auf der Monolage weitere Multischichten adsorbiert werden. Die bei der Desorption auftretende breite Hystereseschleife ist ebenfalls für mesoporöse Materialien zu erwarten, sie wird durch Kapillarkondensation des Adsorbats innerhalb des Materials verursacht. Der steile Anstieg der Adsorptionskurve deutet auch auf eine enge Porenverteilung hin, was aber durch das nicht eindeutige Schließen der Kurve bei 1 p/p_0 in Frage gestellt werden kann, da noch größere Poren vorhanden sein könnten. Die enge Verteilung kann jedoch mit einem mittlere Porendurchmesser von 8 nm bestätigt und die Größe der Oberfläche mit $69 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ bei einer Schichtdicke von ungefähr 250 nm bestimmt werden.

Da in dieser Arbeit besonders die optischen Eigenschaften eine große Rolle spielen, wurde die Transparenz und Bandlücke der TiO₂ Filme im UV-Vis Spektrometer untersucht. Der linke Graph in Abbildung 27 zeigt das Transmissionsspektrum eines mesoporösen TiO₂ Films.

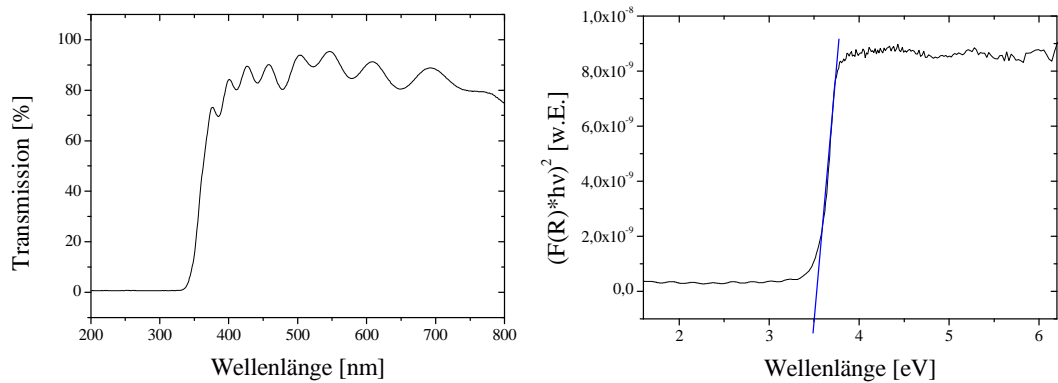


Abbildung 27: Transmissionsmessung (links) und Tauc Plot (rechts) mit Kennzeichnung der Bandkante (blaue Linie) eines TiO_2 Films

Im Bereich des sichtbaren Lichts, von 400 – 800 nm, liegt der Wert etwa bei 80 %, was eine hohe Transparenz des Materials beweist. Die Wellenlinien, die in diesem Bereich besonders stark zu erkennen sind, sind Interferenzen des leitfähigen Glas FTO mit dem dünnen TiO_2 Film, die nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben und ausschließlich in dieser Kombination auftreten. Im kleineren Wellenlängenbereich ist ein starker Anstieg zu sehen, der durch die Bandkante des Halbleiters verursacht wird. Die Photonen besitzen bei kleinerer Wellenlänge eine größere Energie. Ist diese Energie größer als die Bandlücke des Halbleiters, so wird das Licht absorbiert und die Elektronen des Halbleiters angeregt. Durch diesen Vorgang wird der plötzliche Abfall der Transmissionskurve bzw. der Anstieg der Absorptionskurve verursacht und kann zur Bestimmung der Bandlücke verwendet werden.

Der rechte Graph in Abbildung 27 zeigt einen sogenannten Tauc Plot, mit dem graphisch die Bandlücke bestimmt werden kann. Dazu wird aus einer Messung in diffuser Reflexion die Kubelka Munk Funktion $F(R)$ errechnet und diese in Abhängigkeit mit der Photonenenergie $h\nu$ als Quadrat gegen die Wellenlänge in Elektronenvolt (eV) aufgetragen. Wird die Steigung extrapoliert, so bezeichnet der Schnittpunkt mit der x-Achse die Bandlücke. Für die hier synthetisierten TiO_2 Filme hat diese einen Wert von 3,5 eV. Dieser Wert weicht um 0,1 eV von den Angaben der Bandlücke von TiO_2 Filmen von 3,4 eV aus der Literatur [124] ab, was durch die geringe Kristallitgröße von 5 nm zustande kommt, wie auch schon in anderen Materialien gezeigt [125]. Grund ist der Quantum-Size-Effekt, der durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Elektronen aufgrund der kleinen

Dimensionen zustande kommt [126].

Die in dieser Arbeit in erster Linie als Templat verwendeten TiO₂ Filme zeigen bei Einbau von Li⁺-Ionen elektrochrome Eigenschaften, welche untersucht worden sind. Dabei werden Elektronen zu den Ti⁴⁺ Atomen transportiert, die anschließend durch eingebaute Li⁺-Kationen in die Struktur zu Elektronenneutralität führen [127]. Der häufig verwendete Elektrolyt LiClO₄ in Propylencarbonat (PC) wird bei diesen Messungen in den beiden Konzentrationen 0,5 M und 1 M benutzt.

Die elektrochromen Werte für den ersten Zyklus sind in folgender Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1: Elektrochrome Werte eines TiO₂ Films vermessen in zwei verschiedenen Elektrolyten

Elektrolyt	Tb [%]	Tc [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
0,5 M LiClO ₄ in PC	77,16	8,73	0,946	29,46	32,12
1 M LiClO ₄ in PC	71,24	10,49	0,832	22,59	36,84

Beide Elektrolyte haben sehr gute Transmissionswerte und zeigen ebenso sehr gute Werte für die Färbefektivität von TiO₂ im Vergleich mit der Literatur. Denn die ebenfalls durch das Sol-Gel Verfahren unter Verwendung des Block-Co-Polymers P123 hergestellten TiO₂ Filme auf FTO von Frindell et al. zeigen einen Effektivitätswert von 14 cm²/C [128]. Die elektrochromen Messungen dieser Veröffentlichung wurden wie auch in dieser Arbeit in 1M LiClO₄ in PC durchgeführt, weisen aber nur Transmissionswerte von 56 % im farblosen und 36 % im gefärbten Zustand auf. Diese schlechten optischen Werte im Vergleich zur Tabelle 1 sind auch für die sehr viel niedrigere Färbefektivität verantwortlich. Eine sehr gute Färbefektivität von 40 cm²/C [129] erreichen dagegen TiO₂ Filme, die aus Nanopartikeln bestehen, die durch das Doktorblading-Verfahren auf FTO aufgebracht wurden. Tebby et al. berichten, dass diese Filme eine Schichtdicke von 1,1 μm und eine mittlere Porengröße von 14 nm aufweisen. Die spezifische Oberfläche liegt bei 90 - 100 m²/g und ist damit größer als die der hier verwendeten Filme. Eigentlich müssten die Filme von

Tebby et al. durch die größere Schnittfläche zwischen TiO_2 und Elektrolyt eine wesentlich größere Effektivität aufweisen als die hier vermessenen Filme, aber durch die hohe Schichtdicke ist der Diffusionsweg der Li^+ Ionen sehr lang und bei der ähnlichen Stromdichte von 28 mC/cm^2 wird nur eine geringfügig größere Färbefektivität erreicht.

Der Elektrolyt mit der geringeren Lithium Konzentration hat einen höheren Transmissionswert und gleichzeitig auch höhere Stromdichten, so dass mehr Li^+ -Ionen eingebaut werden. Insgesamt ist die Färbefektivität durch die größere Stromdichte allerdings etwas niedriger. Dies ist für eine Anwendung aber nicht hinderlich, da vor allem die Transmissionen einen möglichst hohen Unterschied aufweisen sollten.

Die folgende Abbildung 28 zeigt den Verlauf der Transmissionen und der Färbefektivität der TiO_2 Films bei den beiden verwendeten Konzentrationen (0,5 M rechts und 1 M links) des Elektrolyten über 100 gemessene Zyklen.

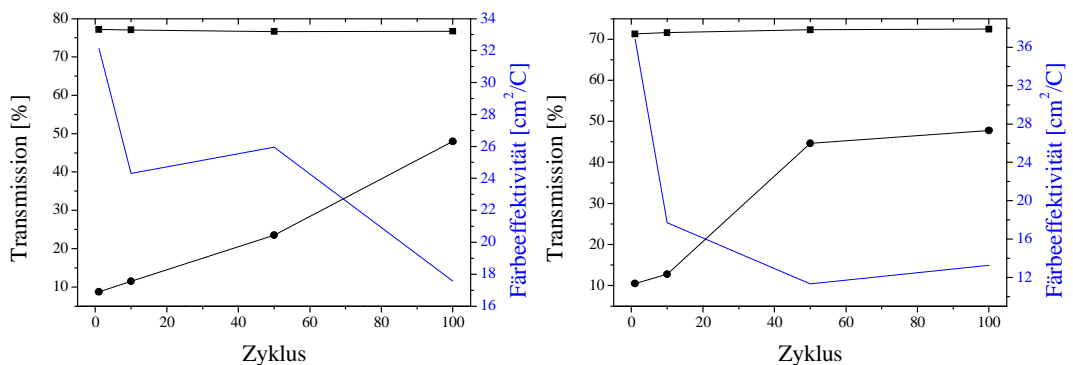


Abbildung 28: Transmission im gefärbtem (schwarz, Kreise) und farblosen (schwarz, Viereck) Zustand und die Färbefektivität (blau) eines TiO_2 Films bei LiClO_4 Konzentrationen von 0,5 M (links) und 1 M (rechts)

Bei beiden Messungen ist ein stabiler Verlauf der Transmission im farblosen Zustand zu erkennen, da die Li^+ -Ionen komplett aus dem Film ausgebaut werden. Der Einbau der Ionen verläuft nicht so stabil. Bei einer LiClO_4 Konzentration von 0,5 M ist ein kontinuierlicher Anstieg der Transmission zu sehen, was durch einen geringer werdenden Einbau an Li^+ -Ionen in den TiO_2 Film bedingt wird. Dieser Trend ist mit leichten Abweichungen auch bei der Färbefektivität zu sehen, welche ebenfalls abnimmt.

Der Einbau bei dem 1 molaren Lithium Elektrolyten nimmt ebenfalls erst stark ab, stabilisiert sich aber nach ungefähr 50 Zyklen bei einem Wert von etwa 48 % Transmission. Genau wie beim ersten Elektrolyten hat die Änderung der Transmission direkten Einfluss auf die Färbefektivität, die zu Beginn stark sinkt, sich dann allerdings bei einem Wert von ca. $12 \text{ cm}^2/\text{C}$ stabilisiert.

Diese Abnahme des Transmissionswerts für den gefärbten Zustand ist durch das unterschiedliche Profil von Ein- und Ausbau bedingt. Beim Einbau sind die Grenzeigenschaften zwischen dem Elektrolyten und dem TiO_2 bestimmend, die durch viele Parameter, wie Diffusion der Li-Ionen im Elektrolyten o.ä. beeinflusst werden können. Der Ausbau dagegen wird nur von dem Ionentransport im Film bestimmt und verläuft deshalb schneller und vollständiger [129]. Der Li^+ Diffusionskoeffizient ist beim Einbau in TiO_2 größer als beim Ausbau aus $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ und damit der entscheidende Faktor, was dieses unterschiedliche Profil nur davon abhängig macht [130].

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften der mesoporösen TiO_2 Dünnschichtfilme näher untersucht. So konnte bei diesem kristallinen Material eine hohe Porösität mit einem Porendurchmesser von 8 nm und eine hohe Transparenz festgestellt werden. Ebenso zeigen die Filme Elektrochromie mit einer guten Färbefektivität im Verhältnis zu Literaturwerten und einer durch die Wahl der Konzentration der Lithium Ionen im Elektrolyten einstellbare Stabilität.

4.2 Struktur und Eigenschaften der ITO Filme

Die zweite Art von Dünnschichtfilmen, die als Template für die Inkorporation von PB dienen sind mesoporöse ITO Filme. Diese wurden in Kooperation mit der Universität Gießen, Arbeitskreis Prof. Smarsly synthetisiert. Auch hier werden die relevanten Eigenschaften wie Porösität und Transparenz untersucht.

Die verwendeten ITO Filme werden aus Indiumacetylacetonat und Zinnchlorid hergestellt und weisen nach Kalzination eine In:Sn-Zusammensetzung von 5:1 auf [102]. In der folgenden Abbildung 29 ist ein Röntgendiffraktogramm eines ITO-PIB3000 Films zu sehen, repräsentativ für beide Arten von Porengrößen.

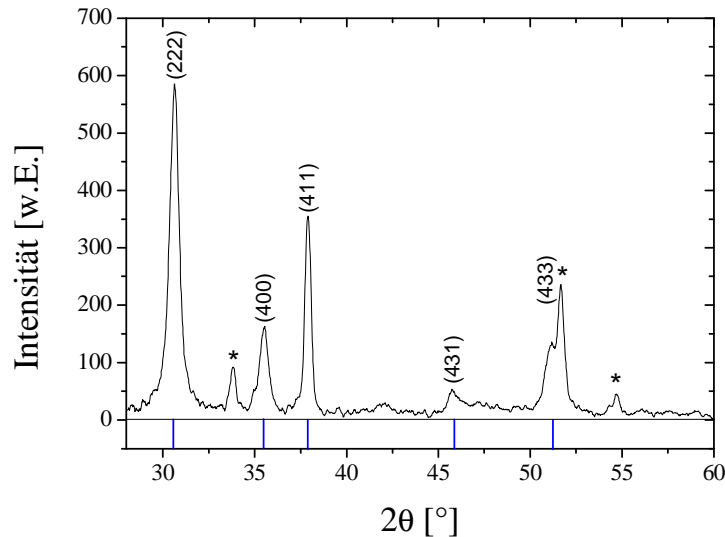


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm eines ITO Films

Die mit dem Stern (*) gekennzeichneten Signale sind dem FTO Glassubstrat zugehörig, die blauen Linien unter dem Diffraktogramm gehören zu den ITO Reflexen aus einer Literaturdatenbank [131]. Deutlich sind die ITO Signale mit den jeweilig zugehörigen hkl-Werten zu erkennen, die leicht verbreitert vorliegen. Dies spricht für eine relativ hohe Kristallinität mit einem amorphen Anteil ähnlich wie bei den TiO_2 Filmen. Alle Reflexe sind ausschließlich dem ITO zugehörig, so dass die Bildung einer Fremdphase aus z.B. Zinnoxid ausgeschlossen werden kann. Die Kristallitgröße kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 4) zu etwa 16 nm für beide ITO Filme bestimmt werden. SAXS-Messungen aus [102] zeigen, dass die Wanddicken der ITO-PIB3000 Filme 8 – 10 nm und für ITO-PIB20000 Filme 12 – 18 nm beträgt.

Besonders wichtig ist, wie schon bei den TiO_2 Filmen erwähnt, die Porosität der Filme. Die ITO Filme wurden, anders als TiO_2 , mit zwei verschiedenen Block-Co-Polymeren mit unterschiedlichen Kettenlängen hergestellt, so dass sie unterschiedlich große Porensysteme aufweisen. Wie auf den folgenden REM Bildern (Abbildung 30) zu sehen, zeigen beide Arten ein regelmäßiges Porensystem mit kreisrunden Poren, die für ITO-PIB3000 einen Durchmesser von 20 nm und für ITO-PIB20000 einen Durchmesser von 40 nm haben. Damit sind diese Poren mehr als doppelt und fünffach so groß wie die des TiO_2 .

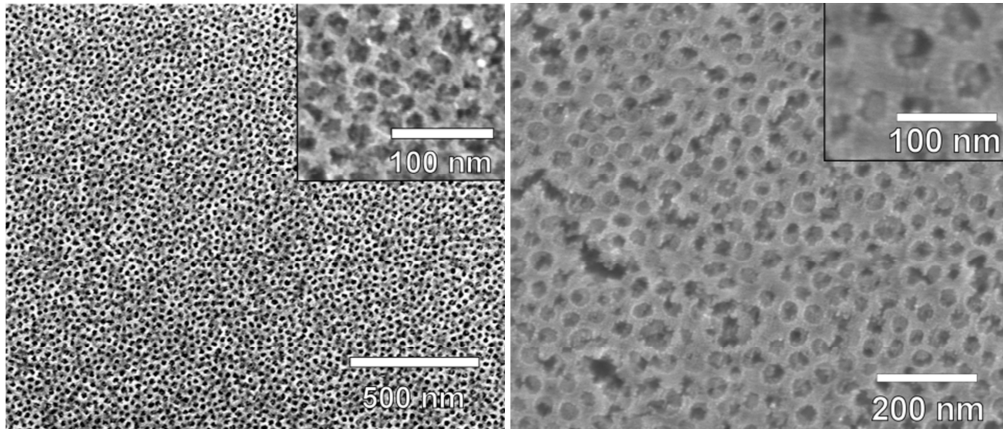


Abbildung 30: REM Bilder einer Aufsicht eines ITO-PIB3000 (links) und eines ITO-PIB20000 Films (rechts) jeweils mit vergrößerten Inlays

Die Porosität lässt sich mit Hilfe des Dunkelfeld-Modus des TEM noch genauer darstellen. In Abbildung 31 ist ein Querschnitt eines ITO-PIB-3000 Films zu sehen, wobei der weiße Bereich am unteren Bildrand das verwendete leitfähige Glas FTO ist. Der dunkel erscheinende Bereich am oberen Rand ist der zur Aufnahme verwendete Gegenkörper.

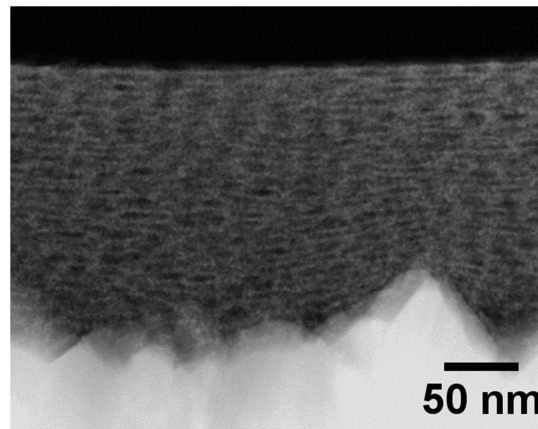


Abbildung 31: Dunkelfeld-TEM Aufnahme eines Querschnitts eines ITO-PIB3000 Film

Die Poren im Film, die hier dunkel erscheinen sind sehr regelmäßig über den kompletten Querschnitt verteilt und damit für das spätere Einbringen des PB in diese Poren gut geeignet. Sie erscheinen auf diesen Aufnahmen nicht kreisrund, sondern oval, dies liegt allerdings ausschließlich am Blickwinkel des Querschnitts.

Zur genauen Bestimmung der Oberfläche der verwendeten ITO Filme wurden Krypton Adsorptionen gemessen. Diese Adsorption ist, wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, für die geringe absolute Oberfläche besser geeignet, da die Filme so dünn sind, dass eine N_2 Adsorption nicht sensitiv genug wäre. Allerdings lassen die REM Bilder auf recht große Poren schließen, so dass die Adsorptionen möglicherweise nicht genau genug sind. In der folgenden Abbildung 32 sind die gemessenen Isothermen beider ITO Filme zu sehen. Dargestellt sind ausschließlich die Absorptionskurven, da der verwendete Messstand keine Desorptionskurven aufnehmen kann.

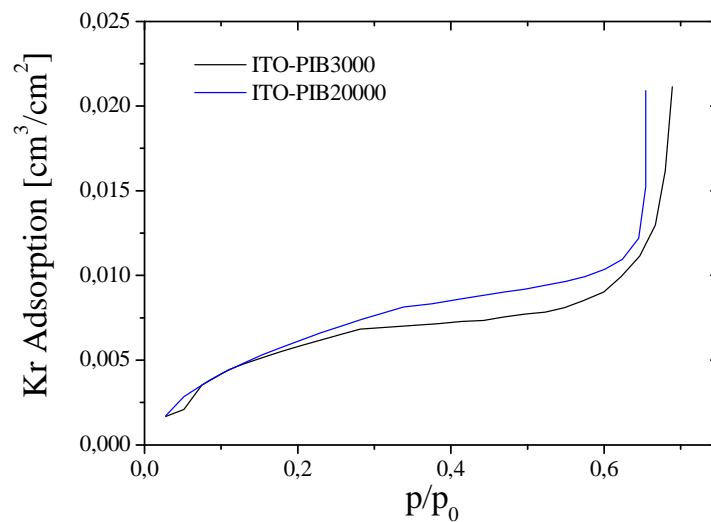


Abbildung 32: Kr Adsorptionskurven beider ITO Filme

Bei beiden Filmen ist ein flacher Verlauf der Adsorptionskurve zu sehen, der auf eine hohe Porösität hinweist. Der starke Anstieg bei p/p_0 von 0,65 zeigt aber auch, dass noch weitere größere Poren existieren. Die Messung ist für die Bestimmung der Porengrößen also nicht geeignet, so dass nur die spezifischen Oberflächen für den ITO-PIB3000 Film auf $410 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ und für den ITO-PIB20000 Film auf $496 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ bestimmt wurden.

UV/Vis Messungen sollen Auskunft darüber geben, wie hoch die Transparenz der Filme ist. Dies ist wichtig für die Anwendung der Materialien in optischen Bereichen wie den Sonnenschutzverglasungen. In der folgenden Abbildung sind links exemplarisch das Transmissionsspektrum eines ITO-PIB3000 Films und rechts der dazugehörige Tauc Plot zu sehen.

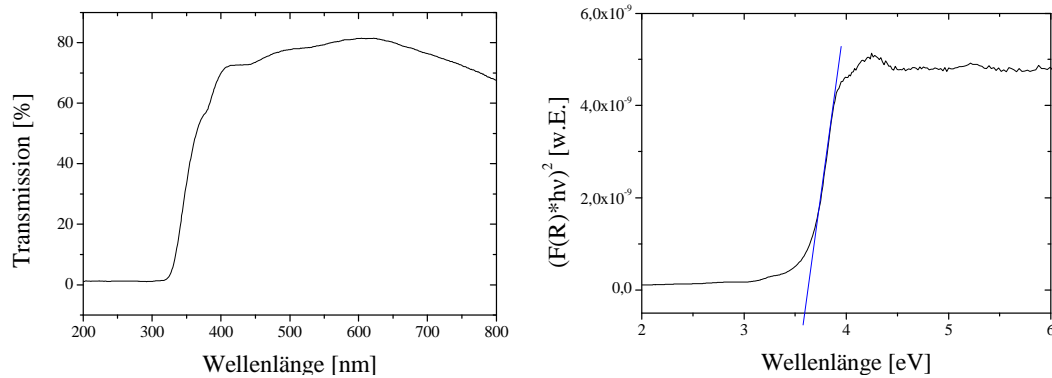


Abbildung 33: Transmissionsmessung (links) und Tauc-Plot (rechts) mit Kennzeichnung der Bandkante (blaue Linie) eines ITO-PIB3000 Films

Dieser Film zeigt im visuellen Bereich von 400 bis 800 nm einen Transmissionswert nahe 80 % und liegt damit nur gering unter dem Wert für die TiO_2 Filme. Somit haben auch diese Materialien die benötigte hohe Transparenz, um sie als elektrochromes Templat zu verwenden. Die mit Hilfe des Tauc Plot berechnete Bandlücke liegt für die hier verwendeten Filme bei 3,6 eV und stimmt damit mit den Literaturwerten [132] überein, die die Bandlücke zwischen 3,5 eV und 4 eV festlegen, wobei reines Indiumoxid (In_2O_3) einen Wert von 3,75 eV besitzt und die Verschiebung durch Dotierung mit Zinn, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, verursacht wird.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass beide ITO Filme eine hohe Porosität mit gut zugänglichen Poren besitzen, die durch Kr Adsorption, REM und TEM Aufnahmen bestätigt wurde. Außerdem ist die Transparenz der Filme für eine optische Anwendung ausreichend hoch.

4.3 Preußisch Blau

Preußisch Blau ist, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben ein multichromes Material. Neben dem blauen Grundzustand (Preußisch Blau) und dem farblosen Zustand (Preußisch Weiß), die für die in dieser Arbeit verwendete Elektrochromie untersucht wurden, gibt es noch zwei weitere Farbstufen, die durch Oxidation erreicht werden können [45]. Der grüne (Preußisch Grün) und gelbe (Preußisch

Gelb) Zustand sind neben dem blauen und farblosen Zustand in den folgenden Fotos dargestellt.

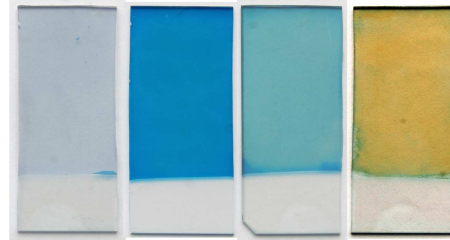


Abbildung 34: Fotos des farblosen, blauen, grünen und gelben Zustand von Preußisch Blau abgeschieden auf FTO Glas

Diese Zustände können erreicht werden, indem ausgehend vom blauen Zustand die Fe^{III} -Ionen nicht reduziert, um den farblosen Zustand zu erhalten, sondern die Fe^{II} -Ionen oxidiert werden. In der folgenden Abbildung 35 ist das vollständige Cyclovoltammogramm mit allen Zuständen und zugehörigem Potential des PB zu sehen, aufgenommen in 0,1 M KCl.

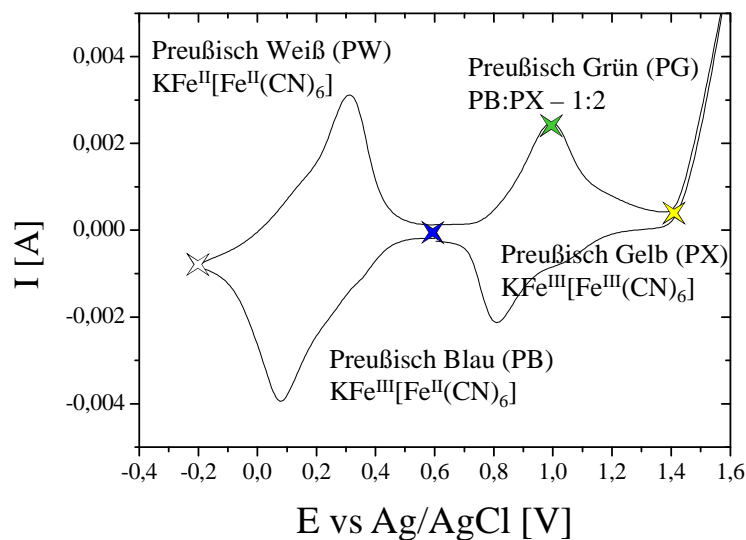


Abbildung 35: Cyclovoltammogramm von PB abgeschieden auf FTO

Wird die Spannung von 0,6 V ausgehend -dem blauen Grundzustand- erhöht, so findet eine partielle Oxidation der Fe^{II} -Ionen statt und blau verfärbt sich zu grün. Das Maximum ist dann erreicht, wenn etwa $\frac{2}{3}$ aller Eisenionen oxidiert sind, was

bei ca. 0,98 V der Fall ist. Die vollständige Oxidation zu Fe^{III} -Ionen gehört zu dem gelben Zustand.

Diese beiden gefärbten Zustände werden bei den Untersuchungen zur Elektrochromie nicht verwendet, da sie keine vollständige Reversibilität zeigen und damit Verlustquellen während des Schaltens darstellen könnten. Dies kann daran festgestellt werden, dass die positive und negative Fläche im Bereich von 0,6 – 1,4 V nicht denselben Betrag besitzt. Außerdem sind die beiden Farbzustände grün und gelb nicht für elektrochrome Anwendungen geeignet, da sie eine wesentlich geringere Absorption im UV-Vis Spektrometer zeigen, als der blaue Zustand (Abbildung 36).

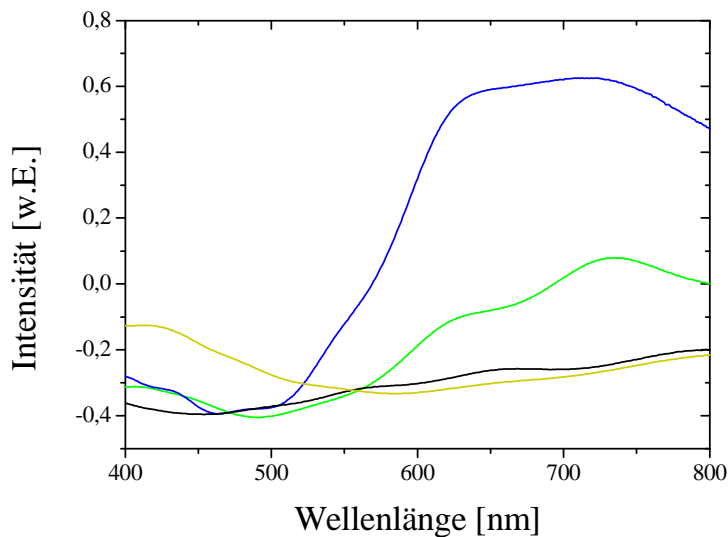


Abbildung 36: Absorptionmessungen des blauen (blaue Linie), grünen (grüne Linie), gelben (gelbe Linie) und farblosen (schwarze Linie) Zustands des PB

Der gelbe Zustand hat sein Maximum bei etwa 420 nm, der grüne Zustand zeigt ebenso wie der blaue Zustand zwei Maxima. Das liegt daran, dass in beiden Farben ein Anteil der jeweils anderen enthalten ist. Das zugehörige, absorbierte Licht für eine grünblaue Verbindung liegt bei 595 – 605 nm, für eine blaugrüne Verbindung bei 605 - 750 nm. Der Übergang zwischen diesen Farben ist also fließend und wie auch im CV zu sehen, gehen diese beiden leicht ineinander über. Auf die elektrochromen Eigenschaften sollte dies keinen Einfluss haben, da im ersten Zyklus einer Elektrochromiemessung alle Fe^{III} -Ionen vollständig reduziert werden und der gewählte Spannungsbereich von 0,6 V bis -0,2 V bei der

Rückreaktion die Oxidation zur grünen Farbe nahezu vollständig verhindert.

Für die elektrochromen Untersuchungen wurde PB direkt für 240 s auf ITO Glas abgeschieden, wobei sich eine Schichtdicke von etwa 170 nm ergibt und anschließend in verschiedenen Elektrolyten getestet. In der folgenden Abbildung 37 sind die Veränderungen der Δ Transmission Werte, also der Differenz zwischen der Transmission im farblosen und farbigen Zustand, in Abhängigkeit der gefahrenen Zyklen und der verwendeten Elektrolyte dargestellt.

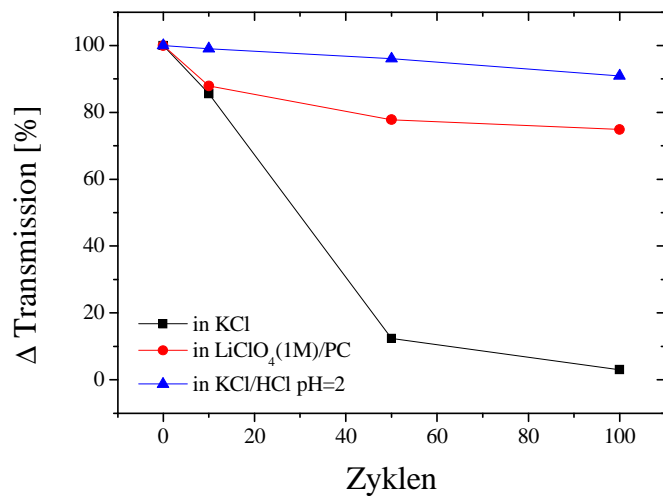


Abbildung 37: Veränderung der ΔT Werte von PB Filmen auf ITO Glas in verschiedenen Elektrolyten

In 0,5 molarer KCl Lösung zeigt der PB Film die schlechteste Stabilität mit einer Transmissionsabnahme von fast 97 % nach 100 Zyklen. In der Literatur ist dies ein für PB häufig verwendeter Elektrolyt, da eine unterschiedliche Anzahl an Kalium Ionen beim Schalten des PB als Gegenionen benötigt werden: $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- + e^- \leftrightarrow \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ [133]. Frühe Arbeiten behaupten, dass mit diesem Elektrolyt eine hervorragende Stabilität von bis zu 5×10^5 Zyklen erreicht werden kann [134], nachfolgende Versuche aus der Literatur können dies allerdings nicht bestätigen und erreichen nur 20 stabile Zyklen [135]. Eine wesentlich bessere Stabilität, die nach anfänglichen Transmissionsverlusten von 25 % nahezu konstant bleibt, zeigt LiClO_4 in PC als Elektrolyt. Die Lithium Ionen übernehmen hierbei die Rolle der Gegenionen. Doch die beste Stabilität mit nur 9 % Verlust an Δ Transmission zeigt ein 0,5 molarer KCl Elektrolyt, dem so viel Salzsäure hinzugefügt wird, dass er einen pH-Wert von 2 aufweist, was schon von

Stilwell et. al. festgestellt werden konnte [136]. Grund für diese gute Stabilität ist ein Zusammenspiel von mehreren Faktoren. Die ablaufende Redoxreaktion ist von der Diffusion der Kalium Ionen abhängig. Toyoda et al. konnten zeigen, dass bei einem pH Wert zwischen 2 und 3 der Diffusionskoeffizient sein Maximum hat und auch die sterische Hinderung am geringsten ist, weshalb dies den optimale pH Bereich darstellt [137].

Die genauen Werte eines in dieser Arbeit vermessenen PB Films in diesem Elektrolyt sind in folgender Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Elektrochrome Werte eines PB Films auf ITO Glas in KCl/HCl pH = 2 Elektrolyt

T_b [%]	T_c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
78,30	14,77	0,724	6,49	111,61

Auch der Verlauf der einzelnen Transmissionszustände und vor allem der Färbefektivität während des Durchlaufens von 100 Zyklen in KCl/HCl bei pH = 2 wurde untersucht und in Abbildung 38 aufgetragen.

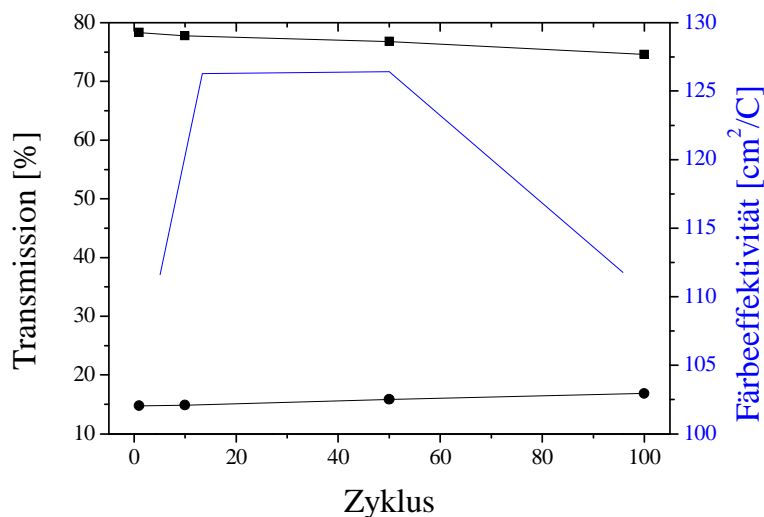


Abbildung 38: Verlauf der Transmission im gefärbten (schwarz, Kreise) und farblosen Zustand (schwarz, Vierecke) und der Färbefektivität (blau) während 100 Zyklen

Beide Transmissionszustände verlieren leicht an Stabilität, die Transmission des gefärbten Zustands steigt um 2,08 % und die Transmission des farblosen Zustands

sinkt um 3,72 % nach 100 Zyklen. Beide Abnahmen sind sehr gering und beeinflussen die Effektivität nur wenig. Entscheidend für den Verlauf der Färbefektivität ist in diesem Fall zuerst der geflossene Strom, um das Schalten zu ermöglichen. Zu Beginn ist dieser etwas höher, da eine Konditionierung stattfindet, dann regelt er sich auf ein Niveau ein, so dass sich die hohe Färbefektivität ergibt. Da im Laufe der Zyklen die Transmissionswerte ein wenig geringer werden, sinkt die Effektivität zum Ende wieder leicht. Trotz dieser Unregelmäßigkeiten sind die Werte von etwa $111 \text{ cm}^2/\text{C}$ zu Beginn und Ende und etwa $126 \text{ cm}^2/\text{C}$ während der Messungen sehr hoch und mit der Literatur vergleichbar. Denn Mortimer et al. konnten mit einem 320 nm dicken PB Film abgeschieden auf ITO Glas in einem 0,2 molaren KCl Elektrolyten Effektivitäten von $145 \text{ cm}^2/\text{C}$ [138] und Pinheiro et al. konnten mit PB auf flexiblen PET/ITO Substraten mit demselben Elektrolyten eine Effektivität von $108 \text{ cm}^2/\text{C}$ [139] erreichen. Die Schaltzeiten konnten mit 6 s für die Entfärbung und 3 s für die Färbung bestimmt werden, was verglichen mit der Literatur gute Werte sind, da diese zwischen 4,6 und 20 s für die Entfärbung und zwischen 2,2 und 20 s für die Färbung für PB Filme auf FTO schwanken [138-141]. Der Unterschied zwischen der Färb- und Entfärbezeit ist auf den unterschiedlichen Ein- bzw. Austritt der K^+ Ionen im Film zurückzuführen.

Preußisch Blau ist ein multichromes Material, welches vier Farbzustände aufweisen kann. Für elektrochrome Anwendungen ist allerdings nur der Wechsel zwischen blau und farblos relevant, da diese Farben die größte Absorptionsdifferenz aufweisen und vollständig reversibel schaltbar sind. Außerdem zeigt PB in dem Elektrolyt HCl/KCl mit $\text{pH} = 2$ sehr gute elektrochrome Werte und kann eine Färbefizienz von bis zu $126 \text{ cm}^2/\text{C}$ stabil über 100 Zyklen aufweisen.

4.4 WO_3 Filme

Die in dieser Arbeit elektrochemisch abgeschiedenen WO_3 Filme sollen als Gegenelektroden zu den PB/Metalloxid Hybridfilmen in einer kompletten elektrochemischen Zelle als kathodisches Gegenstück eingesetzt werden. Deshalb

werden in dem folgenden Kapitel die elektrochromen Eigenschaften, wie auch die Abscheidungsparameter untersucht und optimiert.

Die Abscheidungsparameter wurden so gewählt, dass eine Schichtdicke ähnlich zu der Gegenelektrode von ca. 200 nm erreicht wird. Der Strom während der Abscheidung hat direkten Einfluss auf die Schichtdicke der Filme. Deshalb wird die Höhe des Stroms während der Abscheidung kontrolliert und die Abscheidungszeit entsprechend verändert, so dass die Schichtdicken im gewünschten Bereich liegen. In der folgenden Tabelle sind die Ströme und Abscheidungszeiten und die daraus resultierende Schichtdicke aufgeführt.

Tabelle 3: Abhängigkeit der Schichtdicke vom Strom-Abscheidungszeit-Verhältnis

Strom [mA]	Abscheidungszeit [s]	Schichtdicke [nm]
0,975	600	1032
0,978	600	580
0,981	600	200
0,980	420	225
0,977	300	220

Werden die ersten drei Abscheidungen betrachtet, so sinken die Ströme bei gleichbleibender Abscheidungszeit. An den zugehörigen Schichtdicken ist zu erkennen, dass je höher der Strom ist, desto größer ist auch die Schichtdicke, da bei höherem Stromfluss auch mehr WO_3 pro Zeit abgeschieden wird. Die dritte Abscheidung ist mit einer Schichtdicke von 200 nm der Idealfall, wird der Strom nun größer, wie es bei den beiden letzten Abscheidungen der Fall ist, muss die Abscheidungszeit entsprechend verringert werden. Alle nachfolgend verwendeten Filme haben eine Schichtdicke von 200 bis maximal 250 nm.

Bei den Untersuchungen der Schichtdicken musste eine mangelnde Haftung der WO_3 Filme auf dem FTO Glassubstrat festgestellt werden, so dass sie unabhängig von der Schichtdicke teilweise von der Oberfläche abplatzten. Daher wurden Vergleichsabscheidungen auf ITO Glassubstraten gemacht, da diese eine weniger raue Oberfläche aufweisen. Elektrochrome Messungen solcher WO_3 Filme auf

FTO und ITO in 1 M LiClO₄ in PC zeigen einen unterschiedlich hohen Anfangswert der Transmission während 100 Zyklen (Abbildung 39).

Die Verläufe sind für beide Substrate ähnlich und werden, wie im Laufe dieses Kapitels gezeigt wird, weiter optimiert. Deutlich ist allerdings der vom ersten Zyklus an bestehende Transmissionsunterschied, der zeigt, dass WO₃ auf ITO Glas nicht nur stabiler abgeschieden werden kann, sondern auch um fast 10 % höhere Transmissionswerte besitzt, was an der besseren Elektronenübertragung durch größere Haftungsflächen liegt. Denn je besser und schneller die Elektronen übertragen werden können, desto vollständiger findet die Redoxreaktion statt, die zur Färbung und Entfärbung führt. Daher sind alle weiteren gezeigten WO₃ Filme auf ITO Glas abgeschieden.

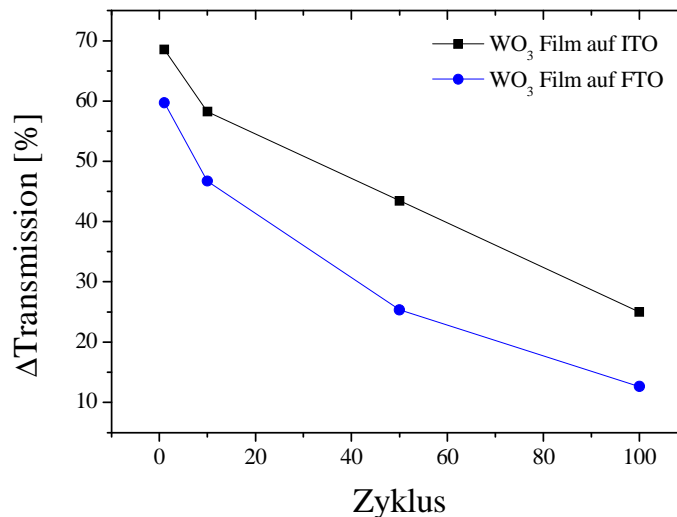


Abbildung 39: Veränderung der ΔT -Werte von WO₃ Filmen auf verschiedenen Glassubstraten

Auch die Temperaturbehandlung nach dem Abscheiden der Filme spielt bei der elektrochromen Anwendung des WO₃ eine große Rolle. Deshalb wurden die Filme direkt nach dem Abscheidungsprozess bei RT, 60, 90, 250 und 500 °C getrocknet und anschließend untersucht. In der folgenden Abbildung sind exemplarisch die Röntgendiffraktogramme dreier WO₃ Filme zu sehen, die bei 500 °C, 250 °C und RT getrocknet wurden.

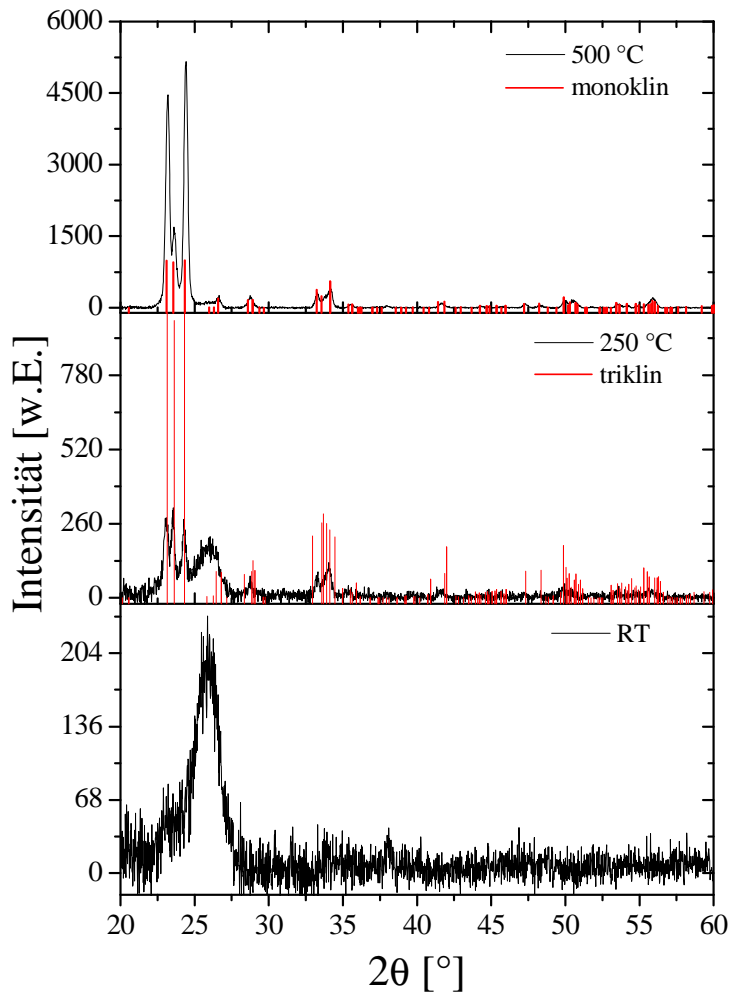


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme dreier WO₃ Filme, getrocknet bei 500 °C, 250 °C und Raumtemperatur

Der bei 500 °C getrocknete Film zeigt scharfe deutliche Reflexe mit hoher Intensität, die eindeutig dem monoklinen WO₃ zugeordnet werden können. Die Struktur ist nach der Temperaturbehandlung kristallin. Der bei 250 °C temperierte Film hat wesentlich schwächere Reflexe, die Kristallinität ist sehr gering, außerdem ist das Untergrundrauschen im Verhältnis zur Signalstärke relativ groß. Trotzdem sind die Signale dem triklinen WO₃ zuzuordnen. Bei RT getrocknete Filme zeigen nur einen kleinen Reflex mit sehr geringer Intensität und starkem Untergrundrauschen, was auf einen nahezu vollständig amorphen Film hindeutet. Erwartungsgemäß steigt die Kristallinität mit der Trocknungstemperatur, wobei sich erst ab 250 °C eine erste kristalline Phase ausbildet. Alle anderen Filme mit niedrigerer Trocknungstemperatur zeigen mit dem bei RT gezeigten Film identische Spektren und sind daher amorph, was auch durch die Literatur lange

bekannt ist [103].

Da die Kristallinität keinen vorhersagbaren Einfluss auf die elektrochromen Eigenschaften hat, werden die unterschiedlich temperierten Filme nun auf diese untersucht. Es zeigen sich bei Messungen in 1 M LiClO₄ in PC folgende Ergebnisse:

Tabelle 4: Elektrochrome Werte von WO₃ Filmen, getrocknet bei unterschiedlichen Temperaturen

Trocknungs temperatur	T _b [%]	T _c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
RT	75,43	17,36	0,638	41,64	15,32
60°C	76,29	22,91	0,522	35,12	14,88
90°C	70,86	6,72	1,023	47,25	21,65
250°C	67,92	5,70	1,076	39,95	26,94
500°C	71,39	42,03	0,230	11,58	19,85

Die Transmissionen des farblosen Zustands aller untersuchten Filme liegen in einem hohen Bereich, vergleichbar mit den Werten der PB und PB/TiO₂ Filme, wie später gezeigt wird. Die Transmission der gefärbten Zustände zeigen dagegen stark unterschiedliche Werte. Besonders vielversprechend sind die Filme, die bei 90 und 250 °C getrocknet wurden, da die Transmissionen der gefärbten Zustände nur 6,72 % und 5,70 % betragen. Auch diese Ergebnisse sind sehr gut und übertreffen knapp die Werte der PB Filme und der Hybridfilme. Die Färbefektivitäten dagegen liegen ein wenig unter dem noch akzeptablen Bereich von 30 cm²/C [78] und auch deutlich unter denen PB beinhaltender Filme, was durch den hohen benötigten Strom bedingt wird. Besonders zu untersuchen sind also die WO₃ Filme, die bei 90 °C und 250 °C getrocknet wurden, da sie die höchsten Effektivitäten aufweisen. Daher sind nachfolgend die Transmissionsverläufe der ersten Zyklen dieser Filme gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 41).

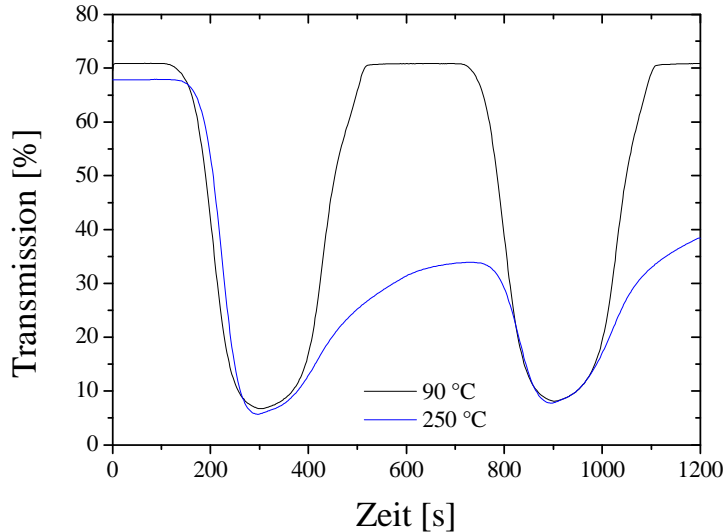


Abbildung 41: Transmissionsverlauf von zwei WO_3 Filmen bei 90 °C (schwarz) und 250 °C (blau) getrocknet

Der bei 90 °C temperierte Film zeigt eine gute Reversibilität, bei dem bei 250 °C getrockneten Film werden im ersten Zyklus die Li-Ionen noch in großem Maß eingebaut, aber nicht vollständig wieder ausgebaut, so dass sich der farblose Zustand nicht komplett zurückbildet. Dies liegt an dem kristallinen Gitter, das sich wie vorher durch XRD Messungen gezeigt bei 250 °C schon ausbildet. Hier findet der Ionentransport über Defekte im Gitter statt, welcher wesentlich langsamer ist als in einem bei 90 °C getrocknetem Film mit einer amorphen Phase. Dies wird durch die Arbeit von Cronin et al. bestätigt, die kristalline und amorphe durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellte WO_3 Filme miteinander vergleichen [142, 143]. Generell ist aus der Literatur bekannt, dass amorphe WO_3 Filme bessere Färbereffektivitäten zeigen als kristalline [144]. Wegen der guten Transmissionswerte und deren Stabilität und der gleichfalls verhältnismäßig hohen Färbereffektivität werden im Folgenden ausschließlich WO_3 Filme verwendet, die bei 90 °C getrocknet wurden.

In der Literatur [145] wird berichtet, dass auch die Alterung der Abscheidungslösung einen Einfluss auf die Qualität der WO_3 Filme hat. Deshalb wurde das Alter der Lösung variiert und die WO_3 Filme aus Lösungen abgeschieden, die frisch angesetzt, 2 und 9 Tage gealtert wurden. Die elektrochromen Messungen, die in 0,5 M LiClO_4 in PC durchgeführt wurden, sind in Abbildung 42 zu sehen.

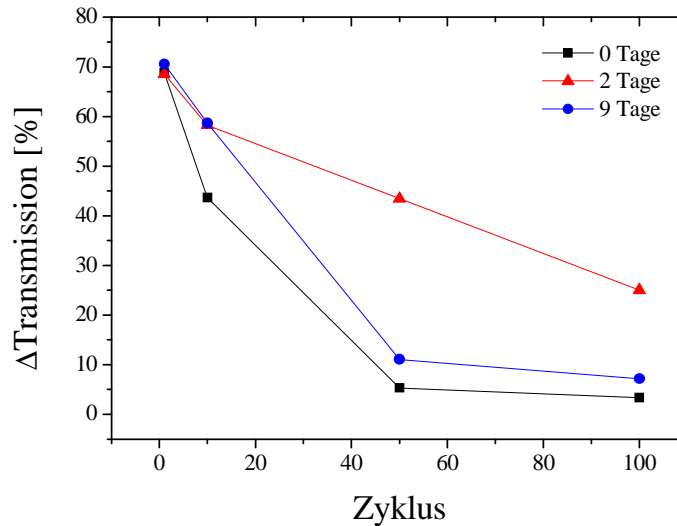


Abbildung 42: Verlauf der ΔT Werte von WO_3 Filmen, die aus verschiedenen gealterten Lösungen abgeschieden wurden

Alle drei Beispielfilme sind über 100 Zyklen nicht vollständig stabil, allerdings gibt es deutliche Unterschiede. Beide Filme, die sofort nach Herstellung der Abscheidungslösung und 9 Tage danach abgeschieden wurden zeigen nach 50 Zyklen sehr deutliche Verluste des Transmissionsunterschieds, so dass dieser nahezu Null erreicht. Besonders der nach 0 Tagen abgeschieden Film verliert ab dem ersten Zyklus kontinuierlich. Einzig der Film der nach 2 Tagen Alterung abgeschieden wurde zeigt einen wesentlich stabileren Verlauf, so dass die weiteren Filme aus Abscheidungslösungen hergestellt wurden, die 2 Tage bei RT gealtert wurden. Dies liegt daran, dass bei Alterung der Abscheidungslösung sich immer größer werdende Agglomerate bilden. Nach 2 Tagen haben sie eine optimale Größe erreicht, so dass sich die effektive Oberfläche und damit auch die Ionenmobilität erhöhen.

Um die optimalen Bedingungen für das Messen der Elektrochromie dieser Filme zu erhalten wurden im nächsten Schritt die Elektrolyten variiert. Da WO_3 nicht nur durch den Einbau von Li^+ -Ionen, sondern auch von H^+ -Ionen elektrochrom geschaltet werden kann, werden nicht nur zwei verschiedene Konzentrationen von $LiClO_4$ in PC verwendet, sondern auch der vielversprechendste wässrige Elektrolyt für reine PB Filme und PB/TiO_2 Filme (wird in Kapitel 4.5 erläutert) KCl/HCl bei $pH = 2$. Die Transmissionsverläufe für die ersten drei Zyklen sind in Abbildung 43 dargestellt.

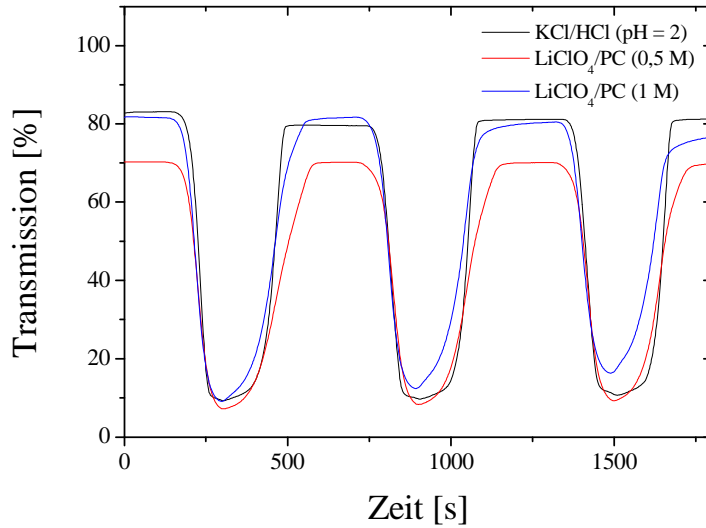


Abbildung 43: Transmissionsverläufe von WO_3 Filmen auf ITO, getrocknet bei $90\text{ }^\circ\text{C}$, in verschiedenen Elektrolyten

Der Elektrolyt LiClO_4 (1 M) in PC zeigt deutlich den instabilsten Verlauf. Nicht nur der maximale Wert des farbigen Zustands nimmt in den drei gezeigten Zyklen deutlich ab, auch der Wert des farblosen Zustands verliert nach dem dritten Zyklus sichtbar. Außerdem sind die WO_3 Filme nach der Messung in diesem Elektrolyten leicht braun gefärbt, was auf eine Durchreduktion von W^{6+} -Ionen zu W^{4+} -Ionen zurückzuführen ist, wodurch das braune WO_2 entsteht. Der Li-Ionen Gehalt könnte zu hoch sein und damit das W/Li-Verhältnis so verschieben, dass der Prozess der Reduktion ausgelöst wird [90]. Die beiden anderen Elektrolyten zeigen sowohl für den T_b , als auch für den T_c Wert einen stabilen reversiblen Verlauf, wobei WO_3 in dem organischen Elektrolyt LiClO_4 (0,5 M) in PC einen um 10 % geringeren Wert des farblosen Zustands aufweist. Die elektrochromen Werte dieser beiden Elektrolyte sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Elektrochrome Werte von WO_3 Filmen in verschiedenen Elektrolyten

Elektrolyt	T_b [%]	T_c [%]	ΔOD	Q [mC/cm^2]	η [cm^2/C]
LiClO_4 (0,5 M) in PC	70,26	7,21	0,989	27,96	35,37
KCl/HCl pH = 2	83,11	9,31	0,951	29,91	31,79

Der wässrige Elektrolyt hat einen höheren und damit besseren T_b Wert, benötigt aber auch mehr Strom für den Schaltvorgang, so dass die Färbefektivität etwas geringer ist als für den organischen Elektrolyten. Die Effektivitäten liegen insgesamt unter den Werten, die in der Literatur für elektrochemisch abgeschiedene WO_3 Filme mit bis zu $65 \text{ cm}^2/\text{C}$ [51] angegeben werden, da diese in inerter Atmosphäre vermessen werden. Daher sind die in dieser Arbeit synthetisierten Filme mit den beiden zuletzt verwendeten Elektrolyten trotzdem vielversprechend im Einsatz für die final zu vermessene Zelle.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die besten WO_3 Filme aus einer Lösung abgeschieden werden, die 2 Tage bei RT gealtert wurde. Die Filme sind auf ITO Glas stabiler und zeigen nach Trocknung bei 90°C die besten Ergebnisse. Außerdem sind elektrochrome Messungen in den beiden Elektrolyten $LiClO_4$ (0,5 M) in PC und KCl/HCl bei $\text{pH} = 2$ mit nahezu gleich guten Färbefeffizienzen von 35 und $32 \text{ cm}^2/\text{C}$ möglich.

4.5 PB in TiO_2

Ziel dieser Arbeit ist es Preußisch Blau so in den Poren des mesoporösen TiO_2 Films abzuschneiden, dass sich zeitgleich kein PB auf der Oberfläche des Films befindet. Dies soll positive Wechselwirkungen während der Elektrochromiemessungen zur Folge haben, die durch den leitfähigen TiO_2 Film bedingt sind, so dass Elektronen besser zum PB transportiert werden können und eine gute Schaltung bei weniger Strom und damit auch kürzere Schaltzeiten möglich sind.

Die rechnerisch bestimmte optimale Abscheidungszeit von PB in den Poren des TiO_2 Films wurde durch die Menge an PB pro Sekunde ermittelt, indem PB unterschiedlich lang direkt auf FTO abgeschieden und anschließend die Schichtdicke gemessen wurde. Daraus ergibt sich ein Abscheidungsvolumen von $0,00041 \text{ mm}^2/\text{s}$. Das Porenvolumen von TiO_2 beträgt $0,014 \text{ mm}^3/\text{cm}^2$ [28]. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Filme mit einer Fläche von 7 cm^2 , ergibt sich damit ein Volumen von $0,098 \text{ mm}^3$, dass mit PB gefüllt werden muss. Wird nun dieses Volumen durch die Abscheidungsmenge an PB pro Sekunde geteilt, erhält man

eine rechnerische Abscheidungszeit von 240 s, welche zunächst als optimal angenommen wird, was im Laufe des Kapitels auch bestätigt werden kann.

Die PB/TiO₂ Filme werden daraufhin als Querschnitt im TEM-EDXS (Abbildung 44) auf mögliche Oberflächenabscheidung untersucht.

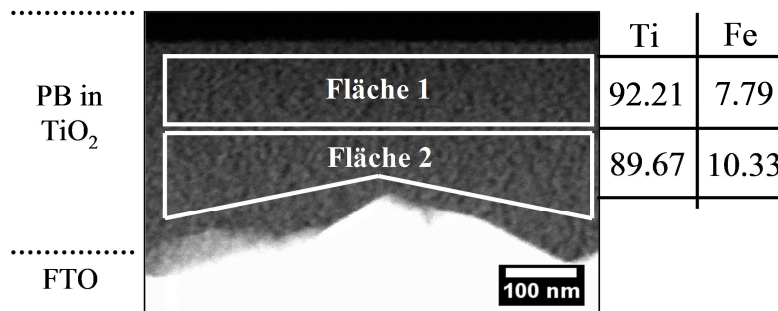


Abbildung 44: TEM-EDXS Untersuchung an einem Querschnitt eines PB/TiO₂ Films der 240 s lang abgeschieden wurde

Deutlich ist die erfolgreiche Abscheidung des PB in den Poren des Films zu sehen, die ausschließlich dort und nicht auf der Oberfläche stattfindet. Des Weiteren zeigt die Auswertung der gleichzeitig erfolgten EDXS Messung rechts in der Abbildung, dass der prozentuale atomare Eisenanteil in der Fläche 2 wesentlich höher ist, als in Fläche 1, was durch den Bildungsmechanismus bedingt wird. Die leitfähigste, von der Abscheidungslösung erreichbare Stelle ist die Schnittstelle der Poren des TiO₂ Films mit dem FTO Glas. Dort scheidet sich das PB zuerst ab und bildet eine Monolage, um dann ein Wachstum entlang der Poren weiterzuführen. Dies liegt an der höheren Leitfähigkeit des PB selbst im Vergleich zu den TiO₂ Filmen [146, 147] und wird durch die EDXS Messung bestätigt. Die benötigten Elektronen gelangen erst über das FTO und im zweiten Schritt nach Bildung einer Monolage PB, über dieses zu der Abscheidungslösung, wo sich die Fe^{III}-Ionen des Hexacyanoferrats zu Fe^{II}-Ionen reduzieren und den PB Komplex ausbilden; analog zu dem erläuterten Bildungsmechanismus aus Kapitel 2.3.1.

Auf den folgenden Abbildung 45 ist die Abscheidung des PB noch einmal optisch durch vergleichende REM Aufnahmen und Fotos eines TiO₂ Films vor und nach der PB Abscheidung verdeutlicht.

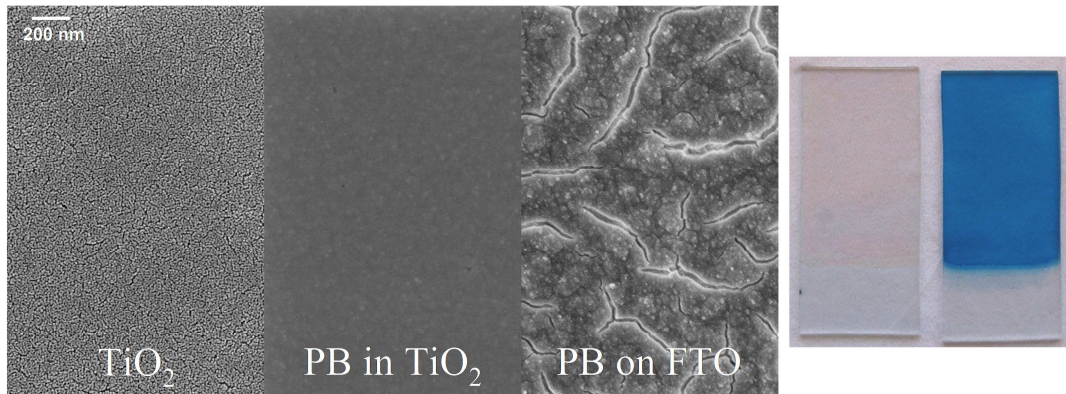


Abbildung 45: Kombinierte REM Bilder eines TiO₂, PB/TiO₂ und PB Films (links) und ein Foto eines TiO₂ Films vor und nach der PB Abscheidung (rechts)

Die REM Aufnahmen zeigen links den porösen TiO₂ Film und rechts den PB Film auf FTO. Dieser rechte Film zeigt Risse und besteht optisch aus zusammengewachsenen „Inseln“, ein charakteristischer Aufbau von PB abgeschieden auf einem Glassubstrat, der durch den Bildungsmechanismus bedingt ist, da PB auf sich selbst aufwächst wie in der Literatur zu sehen ist [140]. In der Mitte ist ein TiO₂ Film zu sehen, in dessen Poren PB abgeschieden wurde. Dort sind die zu PB gehörigen Inseln zu sehen, die die Oberfläche dünn bedecken, obwohl in der vorherig gezeigten TEM Aufnahme (Abbildung 44) keine Bedeckung zu sehen ist. Entsprechend muss die PB Schicht, die sich nach der vollständigen Füllung der Poren auf der Oberfläche des TiO₂ Films abscheidet, dünner sein als etwa 10 nm. Auf dem Foto rechts in Abbildung 45 sieht man deutlich die blaue Farbe nach der Abscheidung, die durch das PB zustande kommt.

Verdeutlicht wird dieser Farbunterschied auch im folgend abgebildeten UV/Vis Spektrum einer Transmissionsmessung eines PB/TiO₂ Films im blauen und durch Anlegen eines Potentials von -0,2 V vs Ag/AgCl erreichten farblosen Zustand.

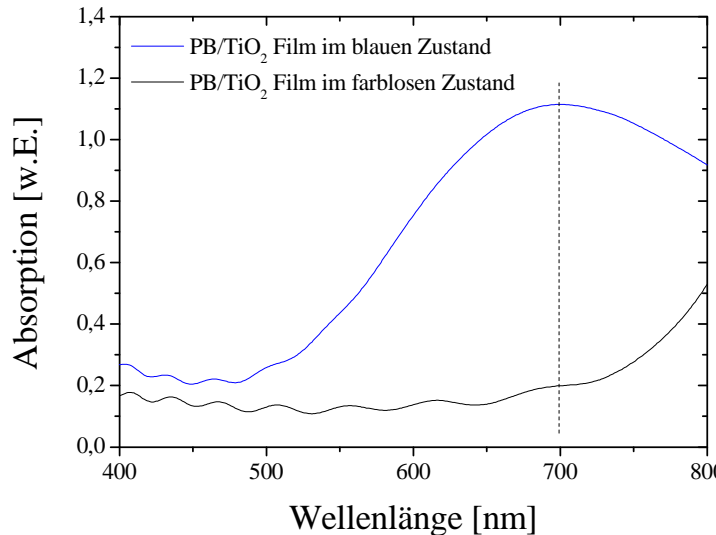


Abbildung 46: Absorptionsspektren eines PB/TiO₂ Films in blauem (blaue Linie) und farblosem (schwarze Linie) Zustand

Im farbigen Grundzustand hat PB sein Maximum bei einer Wellenlänge von 700 nm. Dieses Maximum erstreckt sich über einen breiten Wellenlängenbereich und hat damit noch grüne Anteile. Der farblose Zustand zeigt eine gute Transmission von etwa 74 % und liegt damit nur wenig unter der Transmission von reinen TiO₂ Filmen, die etwa 85 % beträgt. Der größte Transmissionsunterschied der beiden Zustände von $\Delta T = 67,13\%$ ergibt sich am Maximum bei 700 nm und daher wird diese Wellenlänge verwendet, um die Änderung der Farbigkeit der PB und PB/Hybridfilme aufzuzeichnen.

An dem erfolgreich synthetisierten System PB/TiO₂ wurden die idealen Abscheidungs- und Messbedingungen für PB und die Elektrochromiemessungen festgelegt. Als Ausgangspunkt für die Variation der Abscheidung wurde die Menge an PB pro Sekunde Abscheidungszeit in Bezug zum Porenvolumen des TiO₂ gesetzt und zur vollständigen Füllung der Poren eine Abscheidungszeit von 240 s errechnet, wie am Anfang dieses Kapitels gezeigt wurde. Um dies zu bestätigen, wurde die Abscheidungsdauer des PB in TiO₂ variiert und die zugehörige Färbefektivität bestimmt. In der folgenden Abbildung 47 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgetragen.

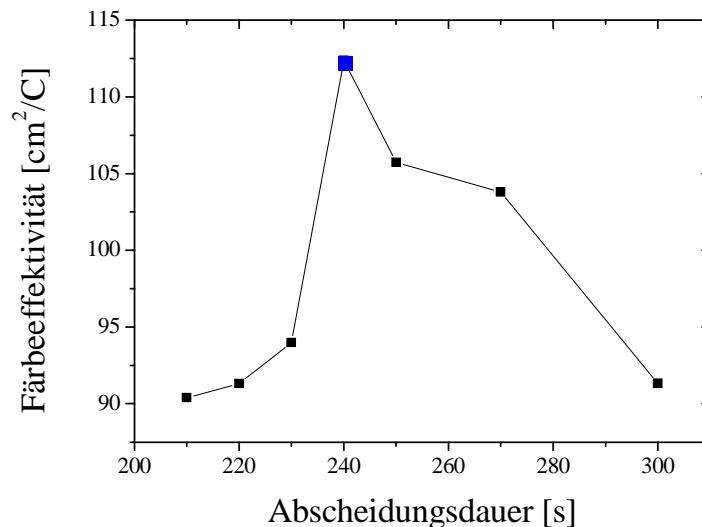


Abbildung 47: Abhängigkeit der Färbefektivität zu den Abscheidungszeiten 210, 220, 230, 240, 250, 270 und 300 s

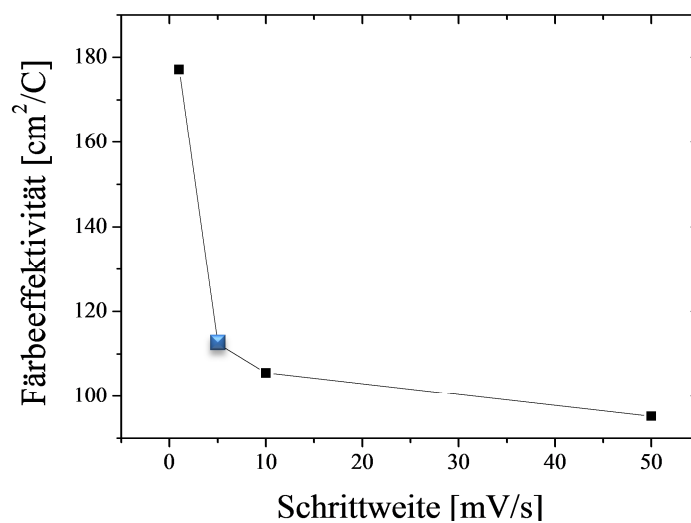
Die höchste Färbefektivität mit $112,37 \text{ cm}^2/\text{C}$ wird wie in der Abbildung zu sehen, bei einer Abscheidungszeit von 240 s erreicht. Ist die Abscheidungsdauer geringer, so sind die Poren nicht vollständig gefüllt und zu wenig elektrochromes Material vorhanden, um gute Ergebnisse zu erzielen. Liegt die Abscheidungszeit über dem Wert von 240 s, so sind auch diese Effektivitäten geringer. Dies liegt daran, dass sich nach der Füllung der Poren PB auf der Oberfläche abscheidet und die TiO_2 Schicht mit einer immer dicker werdenden PB Schicht überdeckt. Wichtig ist, dass die Schichtdicke der TiO_2 Filme nicht verändert wird, da sich sonst auch das zu füllende Volumen ändern würde. Der positive Effekt des halbleitenden Titandioxids wird damit immer geringer und die Färbefektivität sinkt kontinuierlich. Die Schnittflächen zwischen TiO_2 und PB werden mit sinkendem Füllgrad immer kleiner, so dass die schnelle Übertragung der Elektronen nicht optimal stattfinden kann. Außerdem werden die Poren vom Glassubstrat aus nach oben gefüllt, so dass bei kürzeren Abscheidungszeiten die Ionen des Elektrolyt erst durch die nicht gefüllten Poren diffundieren muss, was die Schaltzeit ebenfalls verlängert. Nicht nur die Färbefektivität belegt dies, auch die restlichen elektrochromen Werte, aufgetragen in Tabelle 6 sind eindeutig. Neben der besten Färbefektivität sind gleichzeitig die Transmissionswerte und der benötigte Strom bei der Abscheidungsdauer von 240 s im Verhältnis zueinander optimal.

Tabelle 6: Elektrochrome Werte von unterschiedlich lang abgeschiedenen PB/TiO₂ Filmen

Abscheidungszeit [s]	T _b [%]	T _c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
210	54,16	10,54	0,711	7,87	90,39
220	70,87	9,67	0,865	9,47	91,30
230	69,01	8,52	0,908	9,66	93,97
240	72,30	8,77	0,916	8,15	112,37
250	68,85	7,82	0,945	8,94	105,72
270	62,30	6,23	1,000	9,63	103,80
300	47,16	3,88	1,085	11,88	91,32

Die gezeigte experimentell optimale Abscheidungszeit von 240 s deckt sich mit den Berechnungen und bestätigt die Annahme, dass TiO₂ als Templat für ein elektrochromes Material eine große Effizienz ermöglicht. Daher wurde für alle PB und PB/Hybridfilme eine Standardabscheidungszeit von 240 s festgelegt.

Als zweite Variable wurden die idealen Messbedingungen getestet, indem unterschiedliche Schrittweiten während der Cyclovoltamogramme gewählt und anschließend in Abhängigkeit der Färbefektivität aufgetragen wurden (Abbildung 48).

**Abbildung 48:** Abhängigkeit der Färbefektivität zu den Schrittweiten 1, 5, 10 und 50 mV/s

Die Färbeeffektivität nimmt wie erwartet mit steigender Schrittweite ab, ein bekanntes Phänomen aus der allgemeinen elektrochemischen Literatur wie [148]. Trotzdem wurde nicht die Schrittweite mit der größten Effektivität bei 1 mV/s verwendet, sondern 5 mV/s als optimale Standardschrittweite gewählt. Bei sehr kleiner Schrittweite, wie 1 mV/s, kann die Reversibilität des Systems nicht mehr gewährleistet werden, da es zu wenig Zeit zur Regeneration hat bevor ein neuer Schaltzyklus beginnt. Bei 5 mV/s dagegen sind die gefahrenen Zyklen vollständig reversibel, daher ist dies die bei allen Messungen verwendete Standardschrittweite. Diese Schrittweite allein kann noch keine Auskunft über die Länge der Schaltzeiten geben, da die Stromdichte ebenfalls betrachtet werden muss.

Um das elektrochrome Verhalten des PB/TiO₂ Films zu testen, wurden die Filme in verschiedenen Elektrolyten unter denselben Bedingungen vermessen. Das daraus resultierende Stabilitätsverhalten ist in Abbildung 49 dargestellt.

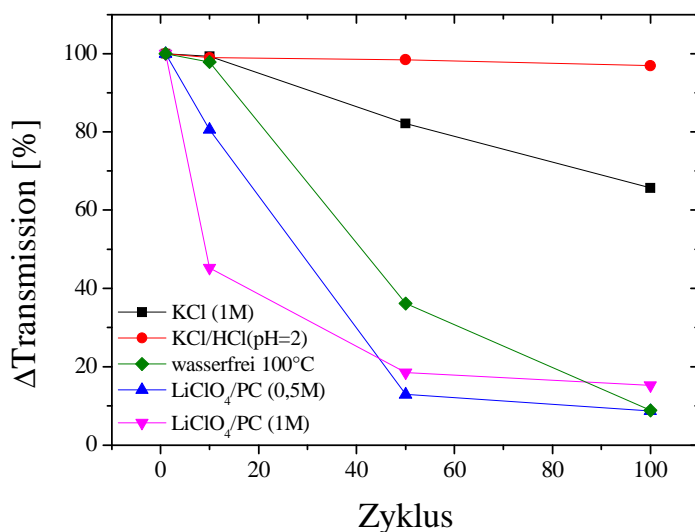


Abbildung 49: Veränderung der ΔT Werte von PB/TiO₂ Filmen in verschiedenen Elektrolyten

Deutlich ist der große Abfall der Transmissionsdifferenzen der Messungen zu sehen, die im organischen Lösungsmittel mit LiClO₄ vermessen wurde. In beiden Konzentrationen fällt die Differenz der Transmissionswerte nach 50 Zyklen auf Werte unter 20 % und zeigen damit ein wesentlich schlechteres Stabilitätsverhalten in demselben Elektrolyten als ein PB Film abgeschieden auf FTO Glas, der nach 50 Zyklen noch einen ΔT Wert von etwa 78 % besitzt

(Kapitel 4.3, Abbildung 28). Auch eine Trocknung bei 100 °C, um dem Film eingelagertes Wasser zu entziehen, hat eher negative Auswirkungen auf die Transmission beim anschließenden Vermessen des Films in 1 M KCl, wie durch die Studie von Feldman und Murray [149] zu erwarten war, die die Elektronendiffusion in nassen und trockenen PB Filmen miteinander vergleicht und eine Trocknung für unbrauchbar erweist. Die K⁺-haltigen Elektrolyte zeigen die beste Stabilität, da schon Itaya et al. gezeigt haben, dass beim Vergleich der Radien der hydratisierten Ionen nur K⁺, Rb⁺ Cs⁺ und NH₄⁺ durch das PB Kristallgitter transportiert werden können, wobei K⁺ die besten Werte zeigt [44]. Beim Vermessen im sauren Elektrolyt wird dabei die stabilste Transmission erreicht. Dies war auf Grund derselben Ergebnisse für die reinen PB Filme auch für die Hybridfilme zu erwarten.

Die Stromwerte der PB/TiO₂ Filme in verschiedenen Elektrolyten sind in Tabelle 7 aufgeführt. Von den wässrigen Elektrolytsystemen zeigt auch hier KCl/HCl bei pH = 2 den niedrigsten und damit besten Wert für den benötigten Strom. Dieser wird nur von den Li⁺-haltigen Elektrolyten noch unterboten.

Tabelle 7: Benötigter Strom pro Fläche von PB/TiO₂ Filmen in verschiedenen Elektrolyten

Elektrolyte	Q [mC/cm ²]
KCl (1M)	9,36
KCl/HCl (pH=2)	8,66
wasserfrei 100°C	10,92
LiClO ₄ /PC (0,5M)	4,87
LiClO ₄ /PC (1M)	6,68

Abschließend wurde der PB/TiO₂ Hybridfilm in dem Elektrolyten, der den stabilsten Verlauf zeigt, in KCl/HCl bei pH = 2, einer Langzeitmessung von 400 Messzyklen unterzogen, um das Verhalten bei dauerhafter Benutzung zu simulieren.

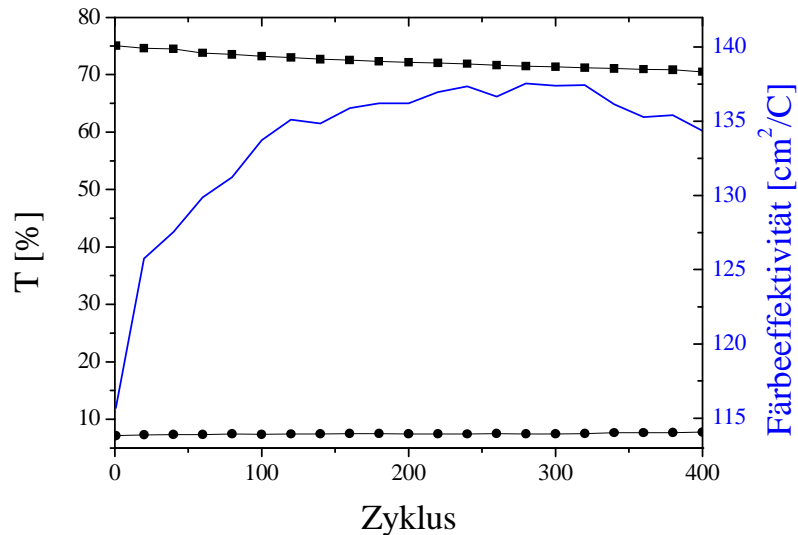


Abbildung 50: Verlauf der Transmission im gefärbten (schwarz, Kreise) und farblosen Zustand (schwarz, Vierecke) und der Färbefektivität (blaue Linie) während 400 Zyklen

Der Film zeigt wie in Abbildung 50 zu sehen eine hervorragende Stabilität. Nach 400 Zyklen verändert sich die Transmission im farblosen Bereich nur in sehr geringem Maße. Die Transmission im farbigen Bereich nimmt leicht ab mit einem Wert von 4,54 % über den kompletten Messzeitraum. Der ΔT Wert liegt im Mittelwert bei 65 % und damit in einem sehr hohen Bereich verglichen mit kommerziellen Gläsern aus WO_3 mit PB der Firma Gesimat [9], die 69 % erreichen. Weiterhin ist der zugehörige Verlauf der Färbefektivität abgebildet. Nach anfänglich schon guten Werten sinkt die benötigte Ladung zum Färben und Entfärben nach der Konditionierung auf 7 mC/cm^2 und die Färbefektivität pendelt sich auf einen Wert bei $135 \text{ cm}^2/\text{C}$ ein. Diese anfängliche Konditionierung ist ein bekanntes Phänomen aus der Literatur [150], das Granqvist et al. für die Transmissionsdaten einer $\text{WO}_3\text{-NiO}$ Zelle während der zyklischen Messungen zeigen. Direkte Vergleiche der Färbefektivität zur Literatur sind nur zu PB oder TiO_2 als Einzelmaterialien möglich, da die Kombination von beiden Materialien nur im Bereich der Photoelektrochemie getestet wurde [151] und es damit im elektrochromen Bereich ein neues Material ist. Die hier erreichte Färbefektivität von $135 \text{ cm}^2/\text{C}$ mit dem maximalen bekannten Effektivitätswert eines 320 nm dicken PB Films auf ITO Glas aus [138] von $150 \text{ cm}^2/\text{C}$ durchaus konkurrieren. Die weiteren zum ersten Zyklus der Messung gehörenden Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 8: Elektrochrome Werte eines PB/TiO₂ Films in KCl/HCl pH = 2

T _b [%]	T _c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
74,41	7,28	1,009	8,66	116,54

Da beide Transmissionswerte einen stabilen Verlauf und gleichzeitig die Differenz der Transmission einen konkurrenzlos hohen Wert aller hier gemessenen Materialien zeigen und die Färbeeffektivität ebenfalls sehr hoch ist, ist dieses Material vielversprechend zur Verwendung in einer Sonnenschutzverglasung, worauf in Kapitel 4.7 noch näher eingegangen wird. Die hohe Stabilität über die Zeit lässt sich weiterhin damit begründen, dass sowohl die zur Färbung als auch zur Entfärbung benötigte Ladung 8,66 und 8,43 mC/cm² beträgt. Eine Reversibilität ist nur dann möglich, wenn diese beiden Werte annähernd gleich sind [152], wie in diesem Fall gezeigt. Die Schaltzeiten dieses Films konnten zu 3,8 s für die Entfärbung und 2 s für die Färbung bestimmt werden, was deutlich geringer ist als der PB Film direkt auf FTO Glas, dessen Werte 6 s und 3 s waren. Dies bestätigt die Annahme, dass der halbleitende Anteil des TiO₂ die Schaltzeiten durch schnelleren Transport ermöglicht. Auch sind diese Werte besser als die Schaltzeiten der Gruppe Mortimer et al., die eine Entfärbungszeit von 4,4 s und eine Färbezeit von 2,2 s veröffentlichen [138].

Zusammenfassend zeigen die PB/TiO₂ Filme nach 240 s eine vollständige Porenfüllung mit einer sehr dünnen Schicht PB auf der Oberfläche, was durch EDXS, TEM und REM bewiesen wurde. Um möglichst gute elektrochrome Werte zu erhalten, wird mit einer Schrittweite von 5 mV/s und einer konstanten Wellenlänge von 700 nm in einem KCl/HCl Elektrolyten bei pH = 2 gemessen. Damit werden Transmissionsunterschiede von 65 % und Effektivitäten von bis zu 135 cm²/C erreicht. Verglichen mit den reinen PB Filmen dieser Arbeit sind die Transmissionswerte des Hybridfilms nur 1,5 % besser, allerdings übertrifft deren Effektivität den PB Film um 24 cm²/C. Außerdem können schnellere Schaltzeiten von 3,8 s als Färbezeit und 2 s als Entfärbezeit erreicht werden. Dies belegt die These dieser Arbeit, dass der TiO₂ Film eine stabile Matrix für PB bietet und gleichzeitig die Leitfähigkeit die Schalteigenschaften entscheidend verbessert.

4.6 PB in ITO

Um PB in den beiden mesoporösen ITO Filmen abzuscheiden, wurden dieselben Bedingungen mit einer Abscheidungszeit von 240 s gewählt wie bei PB in TiO₂ Filmen. In den folgenden TEM Bildern in Abbildung 51 sind Querschnitte beider Sorten von ITO Filmen nach der PB Abscheidung zu sehen.

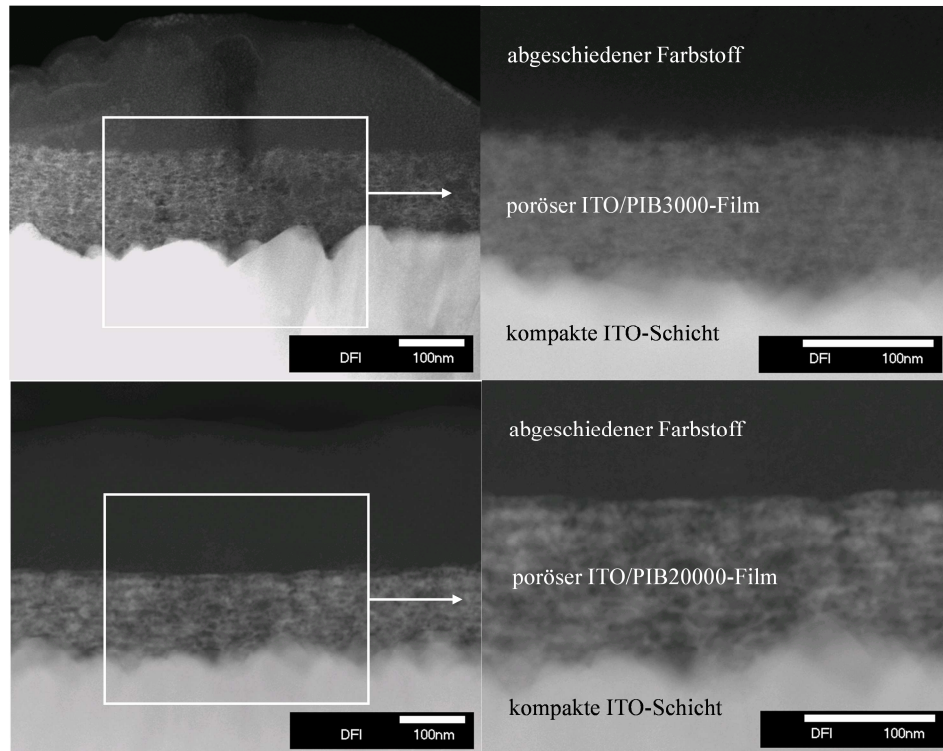


Abbildung 51: TEM Dunkelfeld Aufnahmen zweier Querschnitte eines ITO-PIB3000 Film (beide Bilder oben) und eines ITO-PIB20000 (beide Bilder unten) nach der PB Abscheidung

Bei beiden Filmen ist deutlich zu erkennen, dass sich das PB nicht nur in den Poren der Filme abscheidet, sondern auch auf der Oberfläche des Films. Ursache ist die hohe Leitfähigkeit beider Filme [102]. Dadurch werden die Fe^{III}-Ionen des Hexacyanoferrats nicht nur in den Poren an der Grenzfläche zum ITO Glas reduziert, sondern auch auf der Oberfläche des Films, da die benötigten Elektronen schnell und gut genug dorthin geleitet werden können.

Die für diese Filme durchgeführten elektrochromen Messungen ergeben folgende Werte:

Tabelle 9: Elektrochrome Werte eines PB/ITO-PIB3000 und eines PB/ITO-PIB20000 Films

ITO Film	T_b [%]	T_c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
PIB3000	46,70	9,21	0,712	17,31	41,02
PIB20000	68,83	40,29	0,233	20,11	11,59

Der PB/ITO-PIB3000 Film zeigt gute Werte für den gefärbten Zustand, allerdings werden nicht genug Eisenionen reduziert, so dass die Transmission bei entfärbtem Zustand nur einen Wert von 46,70 % hat. Dieser Wert liegt weit unterhalb der Werte für PB auf ITO Glas und PB/TiO₂, die bei 78,30 % und 74,41 % liegen. Bei dem PB/ITO-PIB20000 Film zeigen die Transmissionswerte umgekehrtes Verhalten. Der gefärbte Zustand hat einen sehr hohen und damit schlechten Wert. Dagegen ist die Transmission für den farblosen Zustand sehr gut, da ausgehend vom geringen T_c Wert weniger Fe(III)-Ionen reduziert werden müssen, um eine gute Transparenz zurückzugewinnen.

Grund dafür ist wahrscheinlich die Oberflächenabscheidung, die bei ITO-PIB20000 wesentlich stärker stattfindet, als bei ITO-PIB3000, da dieser Film auch dreimal so leitfähig ist [102]. Daher gelangen auch die benötigten Elektronen innerhalb der Zeit, die ein halbes Cyclovoltammogramm braucht, zum PB und es kann reduziert werden. Beim weniger leitfähigen PIB3000 sind die Wege im Verhältnis zu lang und nur ein Teil der Eisenionen wird reduziert. Dagegen kann die Rückreaktion komplett stattfinden, so dass ein guter T_c Wert zustande kommt. Die Oxidation beim ITO-PIB20000 Film dagegen verläuft nicht vollständig, da er nur von der Ionenleitfähigkeit bestimmt wird und diese zu gering ist.

Beide Filme haben einen ähnlich hohen Bedarf an Stromdichte, die sie zum Schalten benötigen, weshalb beide Färbefeffektivitäten relativ gering sind. Der PB/ITO-PIB3000 Film zeigt noch einen akzeptablen Wert von 41,02 cm²/C, allerdings mit nur einem ΔT Wert von 37,49 %, der die hohe Effektivität erklärt.

Der Grund für die verhältnismäßig schlechten Werte der PB/ITO Filme im Vergleich zu den PB/TiO₂ Filmen liegt in der Tatsache, dass sich das PB nicht nur in den Poren abscheidet sondern auch auf der Oberfläche. Dies und die wesentlich höhere Leitfähigkeit verlängert die Wege der Elektronen. Deshalb wurden zwei verschiedenen Ansätze gewählt, um die Oberflächenabscheidung zu verhindern.

4.6.1 geringere Abscheidungszeiten

Die Verringerung der Abscheidungszeit für PB wurde nur am ITO-PIB3000 Film getestet, da dieser bessere Färbereffektivität und Transmission im gefärbten Zustand zeigt. Um eine Abscheidung von PB auf der Oberfläche vollständig zu verhindern, muss die Abscheidungszeit von 240 s auf 60 s verringert werden. Mit bloßem Auge ist nach der Abscheidung nur eine geringe Blaufärbung zu erkennen, was durch das gemessene UV/Vis Spektrum (Abbildung 52) bestätigt wird. Die Blaufärbung müsste bei etwa 700 nm im Spektrum zu sehen sein, aber die Färbung der Filme ist zu gering, so dass sie unterhalb der Messgrenze des verwendeten Spektrometers liegt.

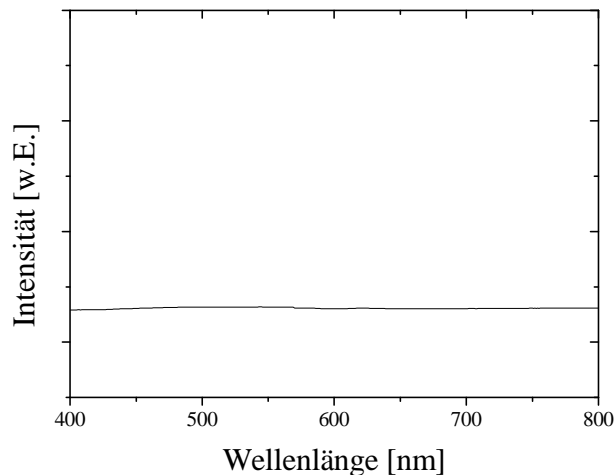


Abbildung 52: UV/Vis Spektrum eines PB-ITO-PIB3000 Films nach 60 s Abscheidungszeit

Die Verringerung der Abscheidungszeit ist keine Lösung um die Abscheidung des PB auf der Oberfläche der ITO Filme zu verhindern, da diese so kurz gewählt werden muss, dass sich nicht ausreichend PB in den Poren bildet um ein UV/Vis Signal zu erhalten.

4.6.2 Schichtsystem SiO₂-ITO-PIB3000

Die zweite Möglichkeit die Oberflächenabscheidung zu verhindern, ist die Bildung eines Schichtsystems. Vor der Abscheidung von PB in den Poren wurde

der ITO-PIB3000 Film mit Hilfe der Dip-Coating Technik mit einer mesoporösen SiO₂ Schicht bedeckt und anschließend kalziniert (Skizze s. Abbildung 53).

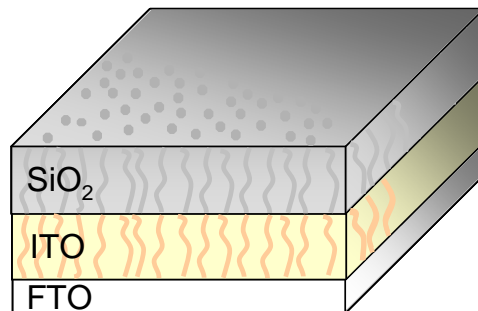


Abbildung 53: Skizze des Aufbaus des SiO₂-ITO-PIB3000 Schichtsystems

Da dieser Film nicht leitfähig ist, kann sich kein PB auf der Oberfläche, sondern ausschließlich in den Poren der Materialien bilden. Nach Abscheiden des PB in den Poren dieses Schichtsystems für 240 s, wurden elektrochrome Messungen durchgeführt. Nachfolgend sind die Werte des Schichtsystems im Verhältnis zu den Werten des einzelnen PB/ITO-PIB3000 Film aufgeführt, um diese direkt vergleichen zu können.

Tabelle 10: Elektrochrome Werte von PB im Schichtsystem im Vergleich zu PB in ITO-PIB3000

PB in	T _b [%]	T _c [%]	ΔOD	Q [mC/cm ²]	η [cm ² /C]
ITO-PIB3000	46,70	9,21	0,712	17,31	41,02
SiO ₂ -ITO-PIB3000	55,75	46,49	0,079	1,02	75,31

Der Transmissionswert im farblosen Zustand des Schichtsystems ist höher als der des PB/ITO-PIB3000. Dies bedeutet, dass das PB im Schichtsystem zu einem wesentlich höheren Anteil geschaltet werden kann, obwohl die nichtleitende SiO₂ Schicht das System deckelt. Wahrscheinlich sind die Wege der Elektronen im Schichtsystem durch die Begrenzung der Silicatschicht direkter und damit auch kürzer. Der Transmissionswert des gefärbten Zustands dagegen ist für PB in reinem ITO besser. Die liegt an der schlechteren Zugänglichkeit der Poren für die ausgleichenden Kalium Ionen des Schichtsystems, da bei einer zweifach

gedippten Schicht die Poren nicht exakt übereinanderliegen und sich blockieren können. Außerdem ergeben sich durch die zweite Schicht relativ lange Wege im PB.

Der zum Schalten des Schichtsystems benötigte Strom ist wesentlich kleiner, was sich durch den geringeren ΔT Wert erklären lässt. Deshalb ist die Färbefektivität auch fast um das Doppelte des Wertes des PB/ITO Films gestiegen.

Neben der guten Färbefektivität muss auch die Stabilität des Systems gegeben sein. Deshalb sind in Abbildung 54 die Abnahmen der ΔT Werte beider Systeme in Abhängigkeit der gefahrenen Zyklen zu sehen.

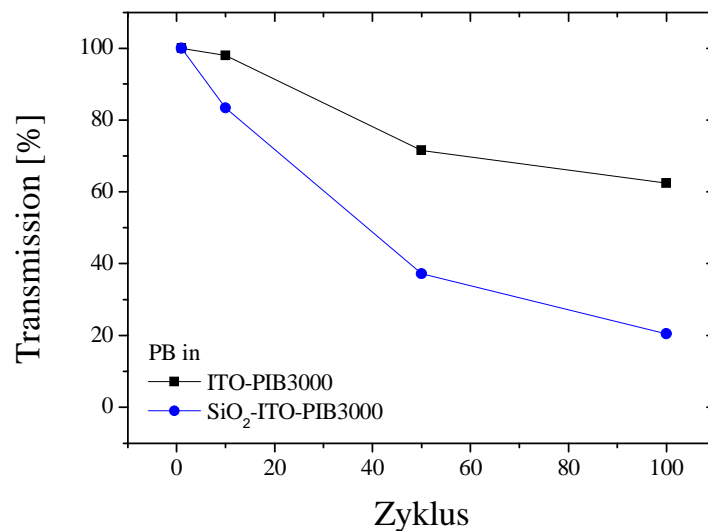


Abbildung 54: Abnahme der ΔT Werte in Abhängigkeit der gefahrenen Zyklen

Deutlich sind die Unterschiede in der Stabilität zu erkennen. Der PB/ITO-PIB3000 Film hat einen größeren ΔT Wert und gleichzeitig einen flacheren Abfall der Kurve. Das Schichtsystem verliert seine Stabilität sehr schnell, so dass nach 50 Zyklen nur noch knapp 40 % der ursprünglichen Transmission erreicht werden kann. Der Grund muss die geringere Menge an PB und die SiO₂ Schicht selber sein. Da sich prozentual weniger PB im Schichtsystem befindet, hat die Irreversibilität eines PB Teilchens größere Auswirkungen auf das System.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die mesoporösen ITO Filme nicht als Template für PB als Anwendung im elektrochromen Bereich eignen. Bei

der direkten Abscheidung werden nicht nur die Poren gefüllt, sondern gleichzeitig auch die Oberfläche bedeckt, was zu schlechten elektrochromen Werten führt. Um diesen Effekt zu verhindern, muss eine Verringerung der Abscheidungszeit so groß gewählt werden, dass keine nutzbare Färbung zu sehen ist. Einzig die Bildung eines Schichtsystems aus mesoporösem SiO_2 und ITO kann die Abscheidung von PB auf der Oberfläche zwar verhindern, bringt aber neue Probleme, wie eine geringere Abscheidung in den Poren, da diese z. T. blockiert sind. Um dieses System im elektrochromen Bereich nutzen zu können, müsste es weiter optimiert werden, indem z.B. die Dicke der SiO_2 Schicht verringert wird, um die Wege zu verkürzen.

4.7 vollständige WO_3 | Elektrolyt | PB/ TiO_2 Zellen

In diesem Kapitel wird das Zusammenfügen der besten anodischen und kathodischen Filme zu einer vollständigen Zelle beschrieben. Anschließend wird die Elektrochromie mit den beiden vielversprechendsten Elektrolyten LiClO_4 in PC und KCl/HCl bei $\text{pH} = 2$ getestet und die Möglichkeit einer kommerziellen Anwendung als Sonnenschutzverglasung untersucht.

Als kathodisches Material wird ein WO_3 Film verwendet, der aus einer 2 Tage gealterten Lösung abgeschieden und anschließend bei 90°C getrocknet wurde. Als anodisches Material dient ein PB/ TiO_2 Hybridfilm, der mit Hilfe von Glaskapillaren als Abstandhalter auf den WO_3 Film geklebt wurde. Die Zelle wurde anschließend mit Silikon versiegelt. In der folgenden Abbildung sind die Fotos einer Frontansicht (links) und einer Seitenansicht (rechts) einer solchen Zelle zu sehen.

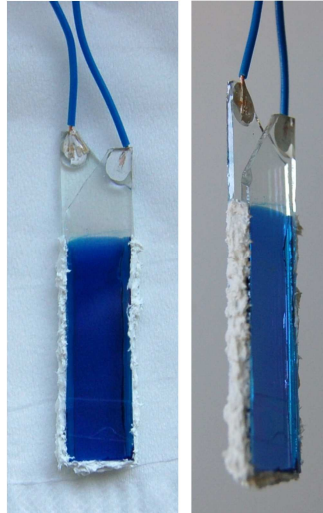


Abbildung 55: Front- (links) und Seitenansicht (rechts) einer WO_3 | Elektrolyt | PB/TiO₂ Zelle

Zum Messen der elektrochromen Eigenschaften dieser Zellen wird kein komplettes Cyclovoltammogramm gefahren um die Zelle zu schalten. Es reicht entweder die WO_3 -Kathode mit entsprechender Spannung blau oder die PB/TiO₂-Anode farblos zu schalten. Dazu wird eine konstante Spannung benötigt, die die jeweilige Seite färbt oder entfärbt solange diese angelegt ist.

4.7.1 WO_3 | LiClO₄/PC | PB/TiO₂ Zellen

Für eine erste Messung wurde eine Zelle mit 0,5 M LiClO₄ in PC gefüllt. Verwendet wird dieser Elektrolyt, da PB/TiO₂ zwar nicht die besten, aber relativ vielversprechende Werte mit einem Transmissionsunterschied zwischen dem gefärbten und dem farblosen Zustand von 44,53 % und einer Färbefektivität von 76,59 cm²/C zeigt. Außerdem ist dies der beste Elektrolyt für WO_3 Filme, da hier der Transmissionsunterschied 63,05 % beträgt und gleichzeitig eine Färbefektivität von 35,37 cm²/C besitzt.

Um diese Zelle nun zu untersuchen werden zunächst die Spannungen ermittelt, die zum Entfärben und Färben dieser angelegt werden müssen. In der Patentvorschrift [152] der Firma Gesimat wird eine ähnliche Zelle mit WO_3 und reinem PB als gegensätzliche Filme und einer PVB-Folie als Elektrolyten verwendet. Dort wird beschrieben, dass bei Anlegen einer Spannung von 1,4 V an WO_3 als Minuspol und PB als Pluspol die Zelle entfärbt und bei -1,4 V gefärbt

wird. Auf dieser Grundlage wurden zur Bestimmung der Entfärbungsspannung Transmissionsmessungen bei 700 nm durchgeführt, während die Zellen einer steigenden Spannung von 0,2 V/10 s beginnend bei 1,4 V, ausgesetzt waren. Der Verlauf der Transmission ist in der folgenden Abbildung 56 zu sehen.

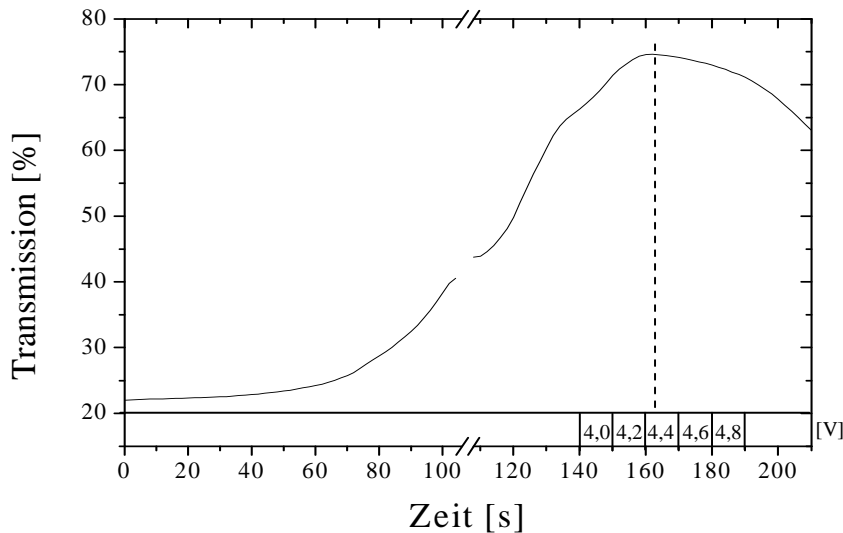


Abbildung 56: Transmissionsverlauf einer $\text{WO}_3 \mid \text{LiClO}_4/\text{PC} \mid \text{PB}/\text{TiO}_2$ Zelle bei steigender Spannung von 0,2 V pro 10 s, beginnend bei 1,4 V

Gezeigt ist der Verlauf mit einer Unterbrechung. Dies liegt an dem verwendeten Messprogramm, da dies nur eine bestimmte Anzahl an Schritten zulässt und somit während der Messung unterbrochen werden musste. Unter der Kurve ist zur besseren Orientierung die angelegte Spannung dem entsprechenden Zeitsegment zugeordnet. Der Verlauf der Kurve ist jedoch trotz dieser Lücke eindeutig und zeigt, dass die verwendete Zelle bei einer Spannung von 4,4 V die größte Transmission und damit auch die beste Transparenz hat. Daher wird diese Spannung für die Zellen mit LiClO_4 in PC als Elektrolyt als Entfärbungsspannung festgelegt.

Zur Bestimmung der Färbespannung wurde dieselbe Methode angewandt, diesmal beginnend bei -1,4 V und mit sinkender Spannung von 0,2 V/10 s. Der entsprechende Transmissionsverlauf ist in Abbildung 57 zu sehen.

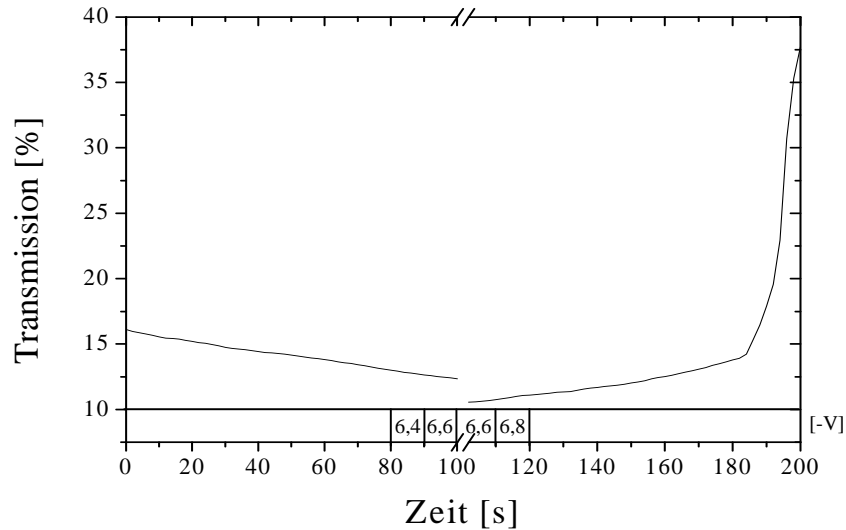


Abbildung 57: Transmissionsverlauf einer $\text{WO}_3 \mid \text{LiClO}_4/\text{PC} \mid \text{PB}/\text{TiO}_2$ Zelle bei sinkender Spannung von 0,2 V pro 10 s, beginnend bei -4,8 V

Es ist nur der Verlauf ab -4,8 V abgebildet, da höhere Spannungen eine stetig fallende Transmission zeigten und hier der relevante Teil abgebildet ist. Auch bei dieser Messung musste wie auch bei der Entfärbung die Messung unterbrochen werden, was mit einer Unterbrechung der x-Achse gekennzeichnet ist. Nach der Lücke wird für 10 s dieselbe Spannung angelegt, mit der bei der vorherigen Messung geendet wurde, um die Zelle zu stabilisieren und genaue Ergebnisse zu erhalten. Wie in der Abbildung zu sehen, liegt die Färbespannung bei 6,6 V.

Werden diese beiden Spannungen zum Färben und Entfärben nun zu Grunde gelegt, kann eine Messung der Schalteigenschaften durchgeführt werden. Dazu wird die Zelle zunächst für 30 s einer Spannung von 4,4 V ausgesetzt, um diese vollständig zu entfärben. Anschließend werden die Spannungen achtmal von -6,6 V bis 4,4 V gewechselt, was 4 Zyklen entspricht. Mehrere hintereinander geschaltete Messungen sind mit der vorhandenen Ausstattung nicht möglich. In der folgenden Abbildung sind links die Transmissions- und Effektivitätsverläufe des Schaltvorgangs hell → dunkel und rechts die Vorgänge des Schaltvorgangs dunkel → hell zu sehen.

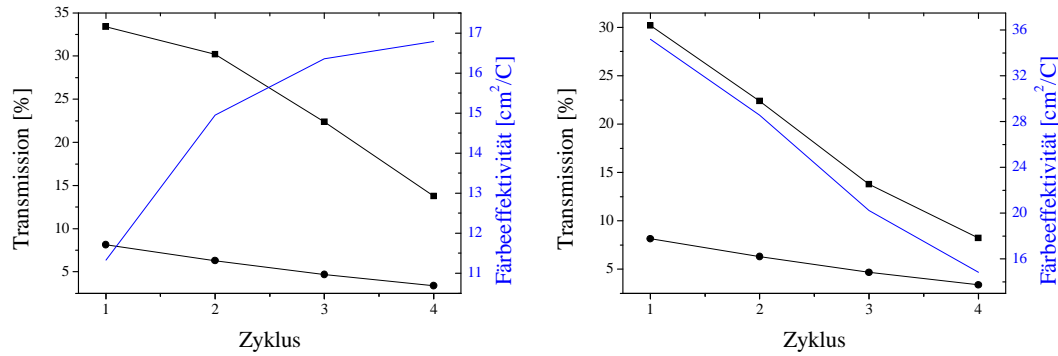


Abbildung 58: Verläufe der Transmission des farblosen (schwarz, Viereck) und gefärbten (schwarz, Kreise) Zustands und der Färbefektivität (blau) für die Schaltvorgänge hell → dunkel (links) und dunkel → hell (rechts)

Die Verläufe der Transmission des Entfärbens und Färbens unterscheiden sich nur gering voneinander. Der farblose Zustand verliert im Laufe der Messung sehr stark bei beiden Schaltvorgängen um 19,65 % (hell → dunkel) und 21,98 % (dunkel → hell). Da die Zelle nach der Messung auch eine leichte Braunfärbung aufweist, ist anzunehmen, dass während des Schaltens die W^{6+} Ionen zu W^{4+} durchreduziert werden und daher für spätere Schaltvorgänge auch nicht mehr zu Verfügung stehen. Außerdem erreicht der farblose Zustand zu Beginn der Messung nur einen Wert von etwa 32 % und nicht wie beim Bestimmen der Entfärbungsspannung 75 %. Beim letzteren wurde die Spannung schrittweise erhöht und die Entfärbung erfolgt über einen größeren Zeitraum, so dass die Zelle während der Entfärbung der Spannung eine längere Zeit ausgesetzt werden müsste. Die farbigen Zustände dagegen zeigen einen sehr guten Verlauf mit sinkender Transmission bis zu Werten von 3,38 % für beide Schaltvorgänge. Dieser Wert liegt weit unter dem für alle einzeln vermessenen Filme und bestätigt den Ansatz der Arbeit, dass eine Kombination der hier verwendeten Materialien zu einer wesentlich dunkleren Verglasung führt, als reines WO_3 oder PB in einer elektrochromen Zelle.

Die Färbefektivitäten zeigen für die Schaltvorgänge einen positiven (hell → dunkel) und einen negativen (dunkel → hell) Verlauf. Dies liegt auch in den Strömen begründet, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

Tabelle 11: benötigter Strom/Fläche der Schaltvorgänge einer $\text{WO}_3 \mid \text{LiClO}_4/\text{PC} \mid \text{PB}/\text{TiO}_2$ Zelle

Zyklus	Q [mC/cm ²] hell → dunkel	Q [mC/cm ²] dunkel → hell
1	54,11	16,16
2	45,56	19,28
3	41,63	23,22
4	38,63	26,02

Der benötigte Strom pro Fläche für den Vorgang hell → dunkel beginnt mit einem sehr hohen Wert, was für die wesentlich kleineren Effektivitäten verantwortlich ist im Vergleich zum zweiten Schaltvorgang. Im Laufe der Zyklen sinkt dieser Strom, was selbst den hohen Verlust der Transmissionswerte kompensiert, so dass die Färbefektivität in Summe leicht um $4,40 \text{ cm}^2/\text{C}$ ansteigt. Der für den zweiten Schaltvorgang dunkel → hell benötigte Strom dagegen steigt an, so dass dies in Kombination mit den großen Einbußen der Transmission zu der fallenden Färbefektivität führt.

Die Färbefektivitäten dieser Zelle liegen, verglichen mit anderen in der Literatur vorgestellten WO_3 -PB Zellen mit einem Li^+ -haltigen Elektrolyten, in einem sehr niedrigen Bereich. So stellten Su et al. [153] eine Zelle mit einem PMMA/PC/EC/ LiClO_4 Elektrolyten vor, die bei 650 nm eine Effektivität von $75 \text{ cm}^2/\text{C}$ und Habib et al. [154] eine Zelle mit einem Li^+ -OMPE Elektrolyten, die sogar eine Effektivität von $106 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 790 nm aufweisen. Zum einen liegen die schlechteren Werte der hier vermessenen Zelle natürlich an den geringen Transmissionswerten im farblosen Zustand, zum anderen benötigen die in dieser Arbeit vermessenen Zellen einen höheren Strom, der zu geringeren Effektivitäten führt. Dieser Strom ist deshalb so hoch, da Flüssigelektrolyte im Gegensatz zu Polymerelektrolyten, wie sie in der Vergleichsliteratur verwendet werden eine wesentlich geringere Ionenleitfähigkeit haben [155, 156].

4.7.2 WO₃ | KCl/HCl pH = 2 | PB/TiO₂ Zellen

Auch mit dem KCl/HCl bei pH = 2 Elektrolyten wurden Zellenmessungen durchgeführt. Dieser Elektrolyt wurde gewählt, da er sowohl für die WO₃ Filme gute elektrochrome Werte mit einem Transmissionsunterschied zwischen dem gefärbten und farblosen Zustand von 73,80 % und einer Färbefektivität von 31,79 cm²/C zeigt, als auch für die PB/TiO₂ Filme die besten Ergebnisse mit einem Transmissionsunterschied von 67,13 % und einer Färbefektivität von 116,54 cm²/C geliefert hat.

Um die zur Entfärbung einer solchen Zelle benötigte Spannung genau zu bestimmen, wurden Transmissionsmessungen bei steigender Spannung durchgeführt, ebenso wie für die Zellen mit dem LiClO₄ Elektrolyten. In der folgenden Abbildung ist der Transmissionsverlauf einer Messung zu sehen, die alle 10 s einer um 0,2 V steigenden Spannung ausgesetzt ist, ausgehend von 1,4 V. Direkt unter dem Verlauf der Transmission ist die angelegte Spannung unterteilt in die zugehörigen Abschnitte zur besseren Orientierung aufgeführt.

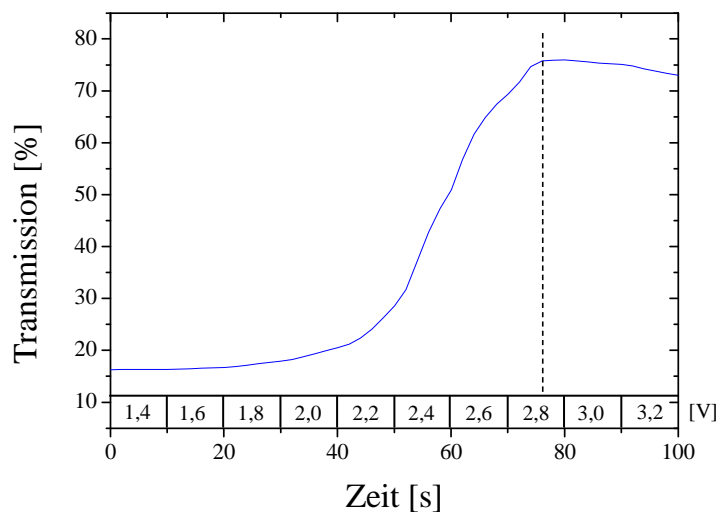


Abbildung 59: Transmissionsverlauf einer WO₃ | KCl/HCl pH = 2 | PB/TiO₂ Zelle bei steigender Spannung von 0,2 V pro 10 s, beginnend bei 1,4 V

Deutlich ist zu sehen, dass die Entfärbung bei steigender Spannung auf einen Wert von über 75 % Transmission steigt und bei 2,8 V damit ihr Maximum erreicht, gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie. Dieser Wert wird für die

Zellenmessung als Entfärbungsspannung festgelegt.

Um die Färbespannung festzustellen wird die gleiche Transmissionsmessung wie für die Entfärbung durchgeführt mit dem Unterschied, dass bei entgegengesetzter Spannung von -1,4 V gestartet wird und diese alle 10 s um 0,2 V fällt. Außerdem wird die Zelle zuerst 30 s lang bei 2,8 V vollständig entfärbt, um die Einfärbung optimal zu messen. Der Transmissionsverlauf ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

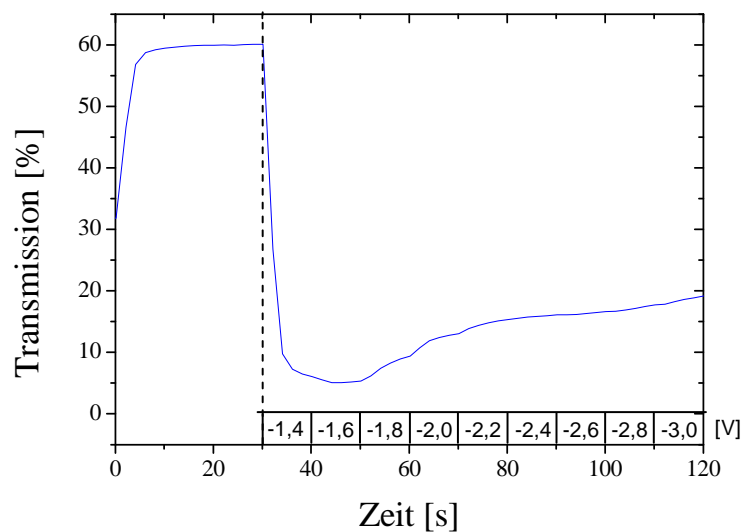


Abbildung 60: Transmissionsverlauf einer $\text{WO}_3 \mid \text{KCl}/\text{HCl pH} = 2 \mid \text{PB}/\text{TiO}_2$ Zelle bei sinkender Spannung von 0,2 V pro 10 s, beginnend bei -1,4 V

Die Entfärbung ist deutlich im Verlauf zu erkennen. Die maximale Färbung wird durch das Minimum der Kurve gekennzeichnet und liegt bei einer Spannung von -1,6 V, welches damit auch als Färbespannung für die Zellenmessung festgelegt wird.

Zunächst wird die Zelle wie auch die vorangegangene mit LiClO_4 für 30 s entfärbt; hier mit einer Spannung von 2,8 V. Dann findet auch bei dieser Messung ein achtfacher Wechsel zwischen den Spannungen -1,6 V und 2,8 V statt, um die Schalteigenschaften zu untersuchen.

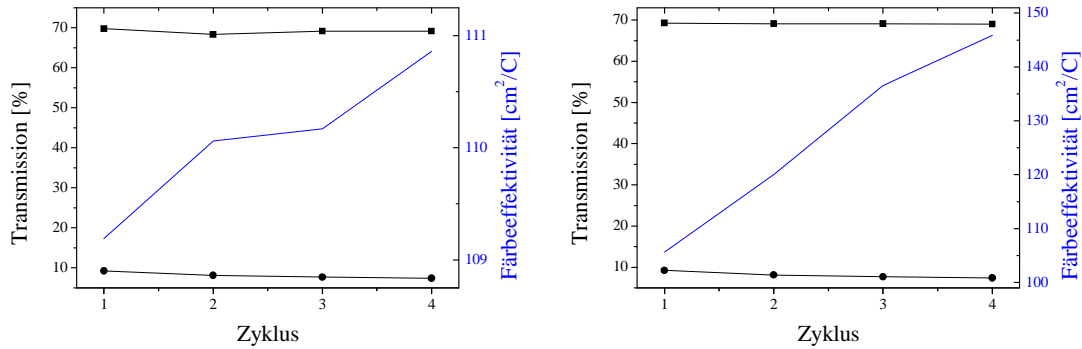


Abbildung 61: Verläufe der Transmission des farblosen (schwarz, Viereck) und gefärbten (schwarz, Kreise) Zustands und der Färbefektivität (blau) für die Schaltvorgänge hell → dunkel (links) und dunkel → hell (rechts)

Die Verläufe der Transmissionen des farblosen Zustands verlaufen für beide Schaltvorgänge sehr stabil mit einem minimalen Verlust von 0,61 % für den Vorgang hell → dunkel und 0,28 % für den Vorgang dunkel → hell. Außerdem sind die Transmissionen des farblosen Zustands mit etwa 70 % ausreichend hoch. Die Verläufe für den gefärbten Zustand haben zu Beginn einen Wert von 9,22 %, der nach 4 Zyklen auf 7,40 % fällt und bei gleichbleibender Tendenz in weiteren Zyklen noch tiefer, in dunklere Zustände sinken müsste. Damit zeigt auch diese Zelle absolut vielversprechende Werte, zumal die Stabilität in diesem Fall eine sehr gute Reversibilität erkennen lässt.

Die Färbefektivitäten beider Schaltvorgänge sind mit im Schnitt etwa $110 \text{ cm}^2/\text{C}$ (hell → dunkel) und etwa $120 \text{ cm}^2/\text{C}$ (dunkel → hell) relativ hoch und zeigen im Laufe der Zyklen steigende Verläufe, wobei die Steigerung für den Vorgang hell → dunkel gering und für dunkel → hell wesentlich größer ist. Begründet werden kann dies durch die Betrachtung der Daten des zugehörigen Stroms pro Fläche aus Tabelle 12.

Tabelle 12: benötigter Strom/Fläche der Schaltvorgänge einer WO_3 | KCl/HCl pH = 2 | PB/TiO₂ Zelle

Zyklus	Q [mC/cm ²] hell → dunkel	Q [mC/cm ²] dunkel → hell
1	8,05	8,29
2	8,45	7,74
3	8,65	6,98
4	8,75	6,65

Der benötigte Strom pro Fläche für den Vorgang hell → dunkel steigt nur wenig um $0,7 \text{ mC/cm}^2$, was durch die besser werdenden Transmissionswerte kompensiert wird und somit die Färbefektivität leicht um $1,67 \text{ cm}^2/\text{C}$ ansteigt. Im Verlauf des Vorgangs dunkel → hell sinkt der Strom um $1,64 \text{ mC/cm}^2$. Dieser doch recht hohe Wert und die Tatsache, dass die Differenz der Transmissionswerte auch größer wird, sind verantwortlich für die Färbefektivitätssteigerung um $40,19 \text{ cm}^2/\text{C}$. Diese Werte bedeuten, dass beim Färben der Zelle während der Zyklen mehr Strom aufgewendet werden muss, während beim Entfärben dieser Bedarf sinkt. Dieser Unterschied ist auf die verschiedenen Reaktionen die stattfinden zurückzuführen. Beim Färben (hell → dunkel) wird PB oxidiert und gibt Elektronen ab, während WO_3 teilreduziert wird und Elektronen benötigt. Beim Entfärben ist umgekehrt. Das Hybridmaterial PB/TiO₂ besteht aus weniger schaltbarem Material, da WO_3 etwa dieselbe Schichtdicke aufweist. Der Strombedarf ist deshalb unterschiedlich groß, da verschiedene Mengen an Material je nach Schaltvorgang mehr oder weniger Elektronen benötigen.

Insgesamt ist die benötigte Stromdichte allerdings sehr gering. Dies ist auf die Anwesenheit des Halbleiters TiO₂ zurückzuführen. Seine Leitfähigkeit ermöglicht es den Elektronen schneller zum PB zu gelangen, womit die Zellen eine geringere Stromdichte benötigen, was in kürzeren Schaltzeiten resultiert. Im Vergleich mit Zellen aus der Literatur, die WO_3 und PB Filme mit einem Polymerelektrolyt dazwischen gebaut haben, zeigen die hier präsentierten Zellen geringere Stromdichten, denn die Zelle von Honda et al. benötigt 8 mC/cm^2 [83], während

die Zelle von Ho et al. 12-14 mC/cm² [157] und Inaba et al. sogar 15 mC/cm² benötigen [158].

Im direkten Vergleich mit dem LiClO₄ in PC Elektrolyt haben die Zellen mit dem KCl/HCl Elektrolyten eine wesentlich bessere Transmissionsdifferenz mit 61 % statt 26 % und liegen damit in einem guten Bereich. Auch die resultierenden Färbereffektivitäten mit bis zu 146 cm²/C liegen mehr als viermal höher und können damit mit den besten Werten vergleichbarer Zellen aus der Literatur mithalten. Habib et al. [159] nutzen für eine WO₃-PB Zelle einen PVA/KH₂PO₄/H₃PO₄ Elektrolyten und erreichen damit bei 690 nm eine Effektivität von 128 cm²/C. Mit KCF₃SO₃ in PEO basiertem PU als Elektrolyt können Tada et al. [155] mit einer Zelle bei 632 nm eine Färbereffektivität von 143 cm²/C messen. Beide Elektrolyte sind Polymer-basiert und besitzen damit eine höhere Ionenleitfähigkeit als die in dieser Arbeit vermessenen Zellen, die trotzdem vergleichbare oder bessere Werte zeigen.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit hergestellten elektrochromen Materialien WO₃ und PB/TiO₂ erfolgreich zu funktionierenden Zellen zusammengefügt werden konnten. Messungen dieser Zellen mit einem LiClO₄/PC Elektrolyten zeigen eine relativ geringe Reversibilität und Färbereffektivität, allerdings sehr gute Werte für die Transmission im dunklen Zustand. Wird ein KCl/HCl Elektrolyt bei pH = 2 verwendet, sind die Zellen sehr stabil mit hervorragenden Werten und zeigen eine konkurrenzfähige Färbereffektivität verglichen mit der Literatur.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden das anodisch schaltende elektrochrome Material Preußisch Blau und das kathodisch schaltende elektrochrome Material Wolframoxid elektrochemisch abgeschieden. Zur Verbesserung der Schalteigenschaften wurde Preußisch Blau erstmals in die Poren der Halbleiter Titandioxid und Indiumzinnoxid eingebracht. Aus den WO_3 Filmen und dem Hybridmaterial PB/TiO_2 wurden vollständige Zellen angefertigt, ihre elektrochromen Eigenschaften untersucht und diese in Kapitel 4.7 auf ihre Verwendung als Sonnenschutzverglasung getestet.

Die mesoporösen Dünnschichtfilme, vorgestellt in Kapitel 4.1 und 4.2, die als Template für das Preußisch Blau dienten, wurden mit einer hohen Porosität mit Porendurchmessern von 8 nm für die TiO_2 Filme und 20 bzw. 40 nm für die ITO Filme synthetisiert, die eine gute Zugänglichkeit aufwiesen. Die mit dem Dip-Coating Verfahren hergestellten Filme zeigten eine gute Leitfähigkeit, wobei TiO_2 die geringste und der ITO-PIB20000 Film die größte Leitfähigkeit aufwies. Beide Halbleiter zeigten eine hohe Transparenz mit Transmissionen von 80 % für TiO_2 und 78 % für ITO. Bei der Synthese wurde sich für die TiO_2 Filme auf Vorarbeiten gestützt und die ITO Filme wurden von den Projektpartnern Till von Graberg und Bernd Smarsly aus dem Arbeitskreis Smarsly der Universität Gießen zur Verfügung gestellt.

Preußisch Blau konnte sowohl in den Poren der Halbleiter, als auch direkt auf FTO Glas elektrochemisch abgeschieden werden, wie in Kapitel 4.3 gezeigt. Der im Grundzustand blaue Stoff wurde als multichromes Material mit vier Farbzuständen charakterisiert, wobei der Übergang vom blauen in den farblosen Zustand und die Rückreaktion in dieser Arbeit untersucht wurden. Die elektrochromen Eigenschaften wurden in verschiedenen Elektrolyten getestet und eine KCl Lösung, der HCl hinzugefügt wurde bis $\text{pH} = 2$ erreicht wurde, erwies sich als der beste Elektrolyt. Grund dafür war zum einen der Radius der hydratisierten K^+ Ionen, der zum Transport im PB am besten geeignet war und zum anderen erreichte der Diffusionskoeffizient bei einem pH Wert von 2 – 3 sein Maximum. Mit diesem Elektrolyten wurde eine Färbeeffektivität von bis zu

126 cm²/C für PB auf FTO Glas bei einem Transmissionsunterschied von 63 % festgestellt. Außerdem konnte eine Entfärbungszeit von 6 s und eine Färbezeit von 3 s erreicht werden.

Die Wolframoxid Filme aus Kapitel 4.4 zeigten, wenn sie aus einer 2 Tage alten Lösung elektrochemisch auf ITO Glas abgeschieden und anschließend bei 90 °C getrocknet wurden, die besten elektrochromen Werte. Von den getesteten Elektrolyten hatten die Filme in KCl/HCl bei pH = 2 eine Färbeefferktivität von 32 cm²/C und in LiClO₄(0,5 M)/PC eine Effektivität von 35 cm²/C. Diese Werte waren durch Vermessen in Luft und nicht in inerter Atmosphäre ein wenig schlechter als in vergleichbarer Literatur.

Erstmals wurde in den Poren halbleitender Filme Preußisch Blau als elektrochromes Material eingebracht. Die Abscheidung war bei beiden verwendeten Filmen erfolgreich, die ITO Filme zeigten dabei die höhere Leitfähigkeit, so dass sich das PB nicht nur in den Poren, sondern auch auf der Oberfläche abschied. Dies führte beim Schaltvorgang zu schlechten Transmissionswerten und hohen benötigten Strömen, die in relativ niedrigen Färbeefferktivitäten von 41 cm²/C für PB/ITO-PIB3000 und 12 cm²/C für PB/ITO-PIB20000 resultierten, wie in Kapitel 4.6 zu sehen, so dass mit zwei verschiedenen Ansätzen versucht wurde die Oberflächenabscheidung zu verhindern. Zuerst wurde die Abscheidungszeit verkürzt (Kapitel 4.6.1), allerdings musste dies so in so großem Maße erfolgen, dass zu wenig PB abgeschieden wurde, um eine deutliche Färbung zu sehen. Der zweite Ansatz bestand aus einer Mehrschichtabscheidung (Kapitel 4.6.2), wobei auf der mesoporösen ITO Schicht eine mesoporöse nicht-leitende SiO₂ Schicht aufgebracht wurde. In den Poren beider Schichten wurde anschließend das PB erfolgreich abgeschieden. Mit diesem Schichtmaterial konnte eine Steigerung der Färbeefferktivität auf 75 cm²/C erreicht werden.

In den Poren der TiO₂ Filme konnte PB so abgeschieden werden, dass diese vollständig gefüllt sind, während die Oberfläche nur sehr dünn bedeckt ist (Kapitel 4.5). Die optimale Schrittweite von 5 mV/s und ideale Wellenlänge von 700 nm wurde durch Variation ermittelt. Im Elektrolyten KCl/HCl bei pH = 2 ergab sich ein Transmissionsunterschied von 65 % mit einem Wert für die Transmission des gefärbten Zustands von 7 %, bei einer benötigten Stromdichte

von nur 7 mC/cm^2 . Dieser letzte sehr niedrige Wert war durch den Halbleiter bedingt, dessen Leitfähigkeit den Elektronentransport zum PB beschleunigte und die Wege der Elektronen verkürzte. Damit war es möglich mit niedrigen Stromdichten zu schalten, was eine Verringerung der Schaltzeiten zur Folge hatte, die $3,8 \text{ s}$ zum Entfärben und 2 s zum Färben betrug. Die durch die vorangegangenen Werte ermittelte Färbeeffektivität erreichte einen Wert von $135 \text{ cm}^2/\text{C}$.

Das anodisch schaltende Material mit den vielversprechendsten Werten, der PB/TiO₂ Hybridfilm wurde dem WO₃ als Gegenelektrode gegenübergestellt und diese Zelle anschließend mit den Elektrolyten LiClO₄/PC (Kapitel 4.7.1) und KCl/HCl pH = 2 (Kapitel 4.7.2) auf ihre elektrochromen Eigenschaften getestet. Die Zellen, die in dem organischen Elektrolyt LiClO₄ in PC vermessen wurden, zeigten eine sehr geringe Transmissionsdifferenz 26 % bei hohen Stromdichten von 46 bzw. 21 mC/cm^2 . Dagegen erreichten die Zellen mit dem KCl/HCl Elektrolyt bei pH = 2 eine gute Transmissionsdifferenz von 61 % und eine sehr hohe Färbeeffektivität von $146 \text{ cm}^2/\text{C}$. Grund dafür waren die guten Stromdichten von 8 mC/cm^2 für den Schaltvorgang von hell zu dunkel und 7 mC/cm^2 für den Vorgang von dunkel zu hell, die ebenso wie bei den PB/TiO₂ Filmen durch die Leitfähigkeit des Halbleiters verursacht wurde. Die These mit der Kombination dieser Materialien einen sehr dunklen gefärbten Zustand zu erhalten konnte mit T_c Werten von 7 % und fallender Tendenz untermauert werden.

Eine weitere Optimierung des Hybridmaterials PB/TiO₂ könnte die positiven Eigenschaften noch verstärken. So sollte in künftigen Arbeiten die Schichtdicke des TiO₂ Films erhöht werden, um mehr PB in den Poren abzuscheiden und damit einen dunkleren Zustand zu ermöglichen. Ist dies mit dem Dip-Coating Verfahren nicht möglich, so müssten andere Verfahren wie die elektrochemische Abscheidung, die durch eigene Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe schon erfolgreich im Bereich der Solarzellen Einsatz fand, angewendet werden. Auch sollte eine Studie durchgeführt werden, bei der die Porengrößen des TiO₂ variiert werden, damit das Verhältnis von elektrochromen Material und Halbleiter zum Elektronentransport ideal wird.

Diese Arbeit ist auf die Synthese und Optimierung der Elektrodenmaterialien

fokussiert. Für einen besseren Ionentransport und eine damit einhergehende Steigerung der Färbefektivität, sowie Verkürzung der Schaltzeiten sollte der hier verwendete Flüssigelektrolyt durch einen Polymerelektrolyt mit höherer Ionenleitfähigkeit ersetzt werden. Ausgehend von den durchgeführten Zellenmessungen sollte ein K^+ -haltiges Polymersystem gefunden werden. Dies hätte auch Vorteile beim notwendigen Aufskalieren dieser Zellen. Häufig werden hier Elektrolyte verwendet, die flüssig in die Zelle eingebracht und unter UV Licht anschließend ausgehärtet werden. Die Vorteile sind dabei die homogene Verteilung der Ionen innerhalb des Elektrolyten und die Handhabung während des Einbringens in die Zelle, Transport der Verglasung und deren Einbau danach.

Zur Aufskalierung sollten noch weitere Überlegungen und Messungen vorgenommen werden. So muss das Dip-Coating Verfahren einen Film liefern, der über eine so große Fläche eine homogene Schichtdicke aufweist. Ist dies auf diesem Syntheseweg nicht möglich, so kann auch hier poröses TiO_2 elektrochemisch gewonnen werden. Die Firma Gesimat hat das Problem der großflächigen elektrochemischen Abscheidung gelöst und produziert mit diesem Verfahren bereits Sonnenschutzverglasungen. Außerdem muss die nachfolgende elektrochemische Abscheidung von PB in den Poren ebenso gleichmäßig erfolgen.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit ein neues Anodenmaterial für eine elektrochrome Zelle entwickelt werden. Dieses besaß eine hohe innere Oberfläche und konnte damit eine hohe Dispersität des PB gewährleisten. In Kombination mit WO_3 als Kathodenmaterial zeigte das Hybridmaterial PB/ TiO_2 einen sehr dunklen Zustand bei guter Transmissionsdifferenz. Ebenso ermöglichte dieses Material eine hohe Färbefektivität und lieferte gleichzeitig durch den halbleitenden Charakter einen Ansatz um Elektronen schnell und effizient zu transportieren, wodurch für den Schaltvorgang nur geringe Stromdichten notwendig sind und damit kurze Schaltzeiten ermöglicht werden.

6 Literaturverzeichnis

1. Jäger-Waldau, A., *REF-SYST Status Report, EUR 21297 EN, JRC*. 2004: Ispra, Italy.
2. Omer, A.M., *Energy, environment and sustainable development*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(9): p. 2265-2300.
3. Glicksman, L.R., *Energy efficiency in the built environment*. Physics Today, 2008. **61**(7): p. 35-40.
4. Campus, F., et al., *Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO₂ thin-film electrodes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999. **56**(3-4): p. 281-297.
5. Gleason, K.K., et al., *Electrochemical investigation of PEDOT films deposited via CVD for electrochromic applications*. Synthetic Metals, 2007. **157**(22-23): p. 894-898.
6. Gillaspie, D.T., R.C. Tenent, and A.C. Dillon, *Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(43): p. 9585-9592.
7. Baetens, R., B.P. Jelle, and A. Gustavsen, *Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(2): p. 87-105.
8. Zelazowska, E. and E. Rysiakiewicz-Pasek, *WO₃-based electrochromic system with hybrid organic-inorganic gel electrolytes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(35-39): p. 4500-4505.
9. Kraft, A. and M. Rottmann, *Properties, performance and current status of the laminated electrochromic glass of Gesimat*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(12): p. 2088-2092.
10. Riedel, E., *Anorganische Chemie*, ed. W.d. Gruyter. 2002, Berlin-NewYork.
11. Morrison, S.R., *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, ed. PlenumPress. 1980, New York, London.
12. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Band 41 "Titan". 1951.
13. Hollemann, A.F. and W. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, ed. W.d. Gruyter. 1985, Berlin-NewYork.
14. Walsh, A. and C.R.A. Catlow, *Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(46): p. 10438-10444.
15. Gonzalez, G.B., et al., *Neutron diffraction study on the defect structure of indium-tin-oxide*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(5): p. 2550-2555.
16. Quaas, M., C. Eggs, and H. Wulff, *Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method*. Thin Solid Films, 1998. **332**(1-2): p. 277-281.
17. Rehage, H., *Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien - Selbstorganisation von Tensiden*. Chemie in unserer Zeit, 2005. **39**(1): p. 39-44.
18. Brinker, C.J., et al., *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy*. Advanced Materials, 1999. **11**(7): p. 579-+.
19. Beck, J.S., et al., *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. Journal of American Chemical Society, 1992. **114**: p. 10834-10843.
20. Hoffmann, F., et al., *Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2006. **45**(20): p. 3216-3251.

21. Vartuli, J., et al., *The synthesis and properties of M14S and related mesoporous Materials*. 1. Edition, ed. Springer. 1998, Heidelberg.
22. Steel, A., S.W. Carr, and M.W. Anderson, *N-14 Nmr-Study of Surfactant Mesophases in the Synthesis of Mesoporous Silicates*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1994(13): p. 1571-1572.
23. Kresge, C.T., et al., *Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism*. Nature, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
24. Oveisi, H., et al., *Cerium-doped mesoporous TiO₂ thin films: Controlled crystallization of anatase with retention of highly ordered mesostructure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **139**(1-3): p. 38-44.
25. Wang, X.P., et al., *Mesoporous bioactive glass coatings on stainless steel for enhanced cell activity, cytoskeletal organization and AsMg immobilization*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(31): p. 6437-6445.
26. Rathousky, J., et al., *Mesoporous films of TiO₂ as efficient photocatalysts for the purification of water*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2011. **10**(3): p. 419-424.
27. Chaparro, A.M., et al., *Properties of Catalyst Layers for PEMFC Electrodes Prepared by Electrospray Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(7): p. B993-B999.
28. Bannat, I., et al., *Improving the Photocatalytic Performance of Mesoporous Titania Films by Modification with Gold Nanostructures*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(8): p. 1645-1653.
29. Tschirch, J., et al., *A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2008. **194**(2-3): p. 181-188.
30. Landau, L. and B. Levich, *Dragging of a liquid by a moving plate*. Acta Physicochimica USSR, 1942. **17**: p. 42-54.
31. Strawbridge, I. and P.F. James, *Thin silica films prepared by dip-coating*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **82**: p. 366-372.
32. Chen, W., et al., *Achievement of thick mesoporous TiO₂ crystalline films by one-step dip-coating approach*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **111**(1-3): p. 219-227.
33. Grosso, D., et al., *Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(4): p. 309-322.
34. Zhao, D.Y., et al., *Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures*. Chemical Communications, 1998(22): p. 2499-2500.
35. Zhao, D.Y., et al., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(24): p. 6024-6036.
36. Kirsch, B.L., et al., *In-situ X-ray diffraction study of the crystallization kinetics of mesoporous titania films*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(34): p. 12698-12706.
37. Schuth, F., *Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3184-3195.
38. Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*, ed. C. Verlag. 1998, Weinheim.
39. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, ed. W.-V.V. GmbH. 2001, Weinheim.
40. Kortüm, G., *Lehrbuch der Elektrochemie*, ed. A. Verlag. 1972, Berlin.
41. Goncalves, R.M.C., H. Kellawi, and D.R. Rosseinsky, *Electron-Transfer Processes and Electrodeposition Involving the Iron Hexacyanoferrates Studies Voltammetrically*.

- Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1983(5): p. 991-994.
42. Mortimer, R.J. and D.R. Rosseinsky, *Electrochemical Polychromicity in Iron Hexacyanoferrate Films, and a New Film Form of Ferric Ferricyanide*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983. **151**(1-2): p. 133-147.
 43. Mortimer, R.J. and D.R. Rosseinsky, *Iron Hexacyanoferrate Films - Spectroelectrochemical Distinction and Electrodeposition Sequence of Soluble (K+-Containing) and Insoluble (K+-Free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1984(9): p. 2059-2061.
 44. Itaya, K., T. Ataka, and S. Toshima, *Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(18): p. 4767-4772.
 45. Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, ed. V. Verlagsgesellschaft. 1990, Weinheim.
 46. Pennisi, A., F. Simone, and C.M. Lampert, *Electrochromic properties of tungsten-molybdenum oxide electrodes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992. **28**: p. 233-247.
 47. Monk, P.M.S. and S.L. Chester, *Electrodeposition of Films of Electrochromic Tungsten-Oxide Containing Additional Metal-Oxides*. Electrochimica Acta, 1993. **38**(11): p. 1521-1526.
 48. Meulenkamp, E.A., *Mechanism of WO₃ electrodeposition from peroxy-tungstate solution*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(5): p. 1664-1671.
 49. Shen, P.K., J. Syedbokhari, and A.C.C. Tseung, *The Performance of Electrochromic Tungsten Trioxide Films Doped with Cobalt or Nickel*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(9): p. 2778-2783.
 50. Shen, P.K. and A.C.C. Tseung, *Study of Electrodeposited Tungsten Trioxide Thin-Films*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(11): p. 1141-1147.
 51. Pauporte, T., *A simplified method for WO₃ electrodeposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(11): p. C539-C545.
 52. Krasnov, Y.S. and G.Y. Kolbasov, *Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO₃*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(15): p. 2425-2433.
 53. Platt, J.R., *Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field*. Journal of Chemical Physics, 1961. **34**(3): p. 862-863.
 54. Binions, R. and S.S. Kanu, *Thin films for solar control applications*. Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2010. **466**(2113): p. 19-44.
 55. Levy, D., R. Pardo, and M. Zayat, *Photochromic organic-inorganic hybrid materials*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 672-687.
 56. Livage, J. and D. Ganguli, *Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **68**(3-4): p. 365-381.
 57. Dautremont-Smith, W.C., *Transition Metal Oxide Electrochromic Materials and Displays: A Review*. Displays, 1982. **3**(2): p. 67-80.
 58. Somani, P.R. and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: present and future*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **77**(1): p. 117-133.
 59. Breedon, M., et al., *Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol-Gel Method*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(1): p. 430-439.

60. Solarska, R., B.D. Alexander, and J. Augustynski, *Electrochromic and structural characteristics of mesoporous WO₃ films prepared by a sol-gel method*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004. **8**(10): p. 748-756.
61. Baeck, S.H., et al., *Parallel synthesis and characterization of photoelectrochemically and electrochromically active tungsten-molybdenum oxides*. Chemical Communications, 2004(4): p. 390-391.
62. Yano, J., et al., *Novel color change of electrochromic iridium oxide in a matrix aramid resin film*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(2): p. 110-114.
63. Bohnke, O., et al., *Electrochromic Properties of Polycrystalline Thin-Films of Tungsten Trioxide Prepared by Chemical Vapor-Deposition*. Journal of Applied Electrochemistry, 1988. **18**(3): p. 447-453.
64. Lin, Y.S., S.S. Wu, and T.H. Tsai, *Electrochromic properties of novel atmospheric pressure plasma jet-synthesized-organotungsten oxide films for flexible electrochromic devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(12): p. 2283-2291.
65. Green, S.V., et al., *Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films*. Thin Solid Films, 2011. **519**(7): p. 2062-2066.
66. Kamal, H., A.A. Akl, and K. Abdel-Hady, *Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO₃ films*. Physica B-Condensed Matter, 2004. **349**(1-4): p. 192-205.
67. Imabayashi, S.I., et al., *The Role of Intramolecular Association in the Electrochemical Reduction of Viologen Dimers and Trimers*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **243**(1): p. 143-160.
68. Prakash, R., *Electrochemistry of polyaniline: Study of the pH effect and electrochromism*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(2): p. 378-385.
69. Lev, O., et al., *Sol-gel materials in electrochemistry*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11): p. 2354-2375.
70. Lampert, C.M., *Electrochromic Materials and Devices for Energy-Efficient Windows*. Solar Energy Materials, 1984. **11**(1-2): p. 1-27.
71. Xia, X.H., et al., *Multicolor and fast electrochromism of nanoporous NiO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite thin film*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 702-705.
72. Huang, L.T., et al., *Red, Green, and Blue Electrochromism in Ambipolar Poly(amine-amide-imide)s Based on Electroactive Tetraphenyl-p-Phenylenediamine Units*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2010. **48**(21): p. 4747-4757.
73. Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, ed. V. Verlagsgesellschaft. 1995, Weinheim.
74. de Oliveira, S.C., R.M. Torresi, and S.I. Cordoba de Torresi, *Uma Visao das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: A Busca de Novos Materiais e Desenhos mais Simples*. Quimica Nova, 2000. **23**(1): p. 79-87.
75. Ohzuku, T. and T. Hirai, *An Electrochromic Display Based on Titanium-Dioxide*. Electrochimica Acta, 1982. **27**(9): p. 1263-1266.
76. Ohzuku, T., Z. Takehara, and S. Yoshizawa, *Non-Aqueous Lithium-Titanium Dioxide Cell*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(2): p. 219-222.
77. Robin, M.B., *Color and Electronic Configurations of Prussian Blue*. Inorganic Chemistry, 1962. **1**(2): p. 337-&.
78. Rosseinsky, D.R. and R.J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*. Advanced Materials, 2001. **13**(11): p. 783-+.
79. Honda, K. and A. Kuwano, *Solid-State Electrochromic Device Using Polynuclear Metal Complex-Containing Solid Polymer Electrolyte*. Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(4): p. 853-854.

80. Honda, K., J. Ochiai, and H. Hayashi, *Polymerization of Transition-Metal Complexes in Solid Polymer Electrolytes*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1986(2): p. 168-170.
81. Ho, K.C., *Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device based on tungsten oxide and Prussian blue thin films*. Electrochimica Acta, 1999. **44**(18): p. 3227-3235.
82. Beraud, J.G. and D. Deroo, *Some Novel Prospective Polymer Electrolytes Containing Potassium-Ion for Electrochromic Devices, with Preliminary Tests on Prussian Blue/Kxwo₃ Electrochromic Windows*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993. **31**(2): p. 263-275.
83. Honda, K., et al., *Solid-State Electrochromic Devices Composed of Prussian Blue, Wo₃, and Poly(Ethylene Oxide)-Polysiloxane Hybrid-Type Ionic Conducting Membrane*. Journal of the Electrochemical Society, 1988. **135**(12): p. 3151-3154.
84. Dyer, A.L., C.M. Amb, and J.R. Reynolds, *Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(3): p. 397-415.
85. Leventis, N. and Y.C. Chung, *Polyaniline-Prussian Blue Novel Composite-Material for Electrochromic Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(10): p. 3321-3322.
86. Granqvist, C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, ed. E. North-Holland. 1994, Amsterdam.
87. DiPaola, A., F. DiQuarto, and G. Serravalle, *A tensiostatic study of the anodic behaviour of tungsten in acid solutions*. Journal of the Less Common Metals, 1975. **42**(3): p. 315-324.
88. Franke, H., *Lexikon der Physik*. Frank'sche Verlagsgesellschaft, ed. W.K. Co. 1969, Stuttgart.
89. Granqvist, C.G., *Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **60**(3): p. 201-262.
90. Avendano, E., et al., *Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films*. Thin Solid Films, 2006. **496**(1): p. 30-36.
91. Vidotti, M. and S.I.C. de Torresi, *Nanochromics: Old materials, new structures and architectures for high performance devices*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**(7): p. 1248-1257.
92. Granqvist, C.G., *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*. 1991, Oxford: Pergamon.
93. Gordon, J.M., *Solar Energy - the State of the Art*. 2001, London: James & James Science Publishers.
94. Avendano, E., et al., *Electrochromism in nickel oxide films containing Mg, Al, SiV, Zr, Nb, Ag, or Ta*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **84**(1-4): p. 337-350.
95. Anderson, J.S., et al., *Improved electrochromic layer and devices comprising same*, G. Corporation, Editor. 1997: Canada.
96. Giron, J.-C. *Electrochromic Automotive Sunroofs*. in *Glass Processing Days*. 2003.
97. Azens, A., et al., *Electrochromic devices on polyester foil*. Solid State Ionics, 2003. **165**(1-4): p. 1-5.
98. Rodriguez-Mendez, M.L. and J.A. de Saja, *Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2009. **13**(4-5): p. 606-615.
99. www.sage-ec.com, *SageBroschüre_982010*. 2010.
100. www.Gesimat.de. *Produktinformationen*. 2008.

101. Wark, M., et al., *Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **84**(1-3): p. 247-253.
102. von Graberg, T., et al., *Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: On the influence of mesostructure on electrical conductivity*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011: p. accepted.
103. Deepa, M., M. Kar, and S.A. Agnihotry, *Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance*. *Thin Solid Films*, 2004. **468**(1-2): p. 32-42.
104. Flegler, S.L., J.W. Heckman, and K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 1995: Spektrum Akademischer Verlag.
105. Skoog, D.A. and J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*. 1.Auflage, ed. S. Verlag. 1996, Berlin, Heidelberg.
106. Lickfeld, K.G., *Elektronenmikroskopie*, ed. E.U. Verlag. 1997, Stuttgart.
107. Bethge, H. and J. Heydenreich, *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, ed. V.D.V.d. Wissenschaften. 1982, Berlin.
108. Flegler, S.L., J.W. Heckman, and K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 1995: Spektrum Akademischer Verlag. 84.
109. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Basics I*. 1. Auflage, ed. S. Verlag. 1996, New York.
110. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Spectroscopy IV*. 1. Auflage, ed. S. Verlag. 1996, New York.
111. Goldstein, J., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3. Auflage, ed. S. Netherland. 2003, New York.
112. Allmann, R., *Röntgen-Pulver-Diffraktometrie*, ed. V.S.v. Loga. 1994, Köln.
113. Kaufmann, E.N., *Characterisation of Materials*. 1. Auflage, ed. J.W.S. Inc. 2003, New Jersey.
114. Langford, J.I. and A.J.C. Wilson, *Scherrer after 60 Years - Survey and Some New Results in Determination of Crystallite Size*. *Journal of Applied Crystallography*, 1978. **11**(Apr): p. 102-113.
115. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and Applied Chemistry*, 1985. **57**(4): p. 603-619.
116. Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ed. A. Press. 1967, London, New York.
117. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**: p. 309-319.
118. Martinez-Torres, P., A. Mandelis, and J.J. Alvarado, *Photothermal determination of thermal diffusivity and polymerization depth profiles of polymerized dental resins*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **106**: p. 114906-1 - 114906-7.
119. Stout, K.J. and L. Blunt, *Three-Dimensional Surface Topography*, ed. PentonPress. 2000, London.
120. Gottwald, W. and K.H. Heinrich, *UV/Vis Spektroskopie für Anwender*, ed. Wiley-VCH. 1998, Weinheim.
121. Perkampus, H.-H., *UV-Vis spectroscopy and its applications*, ed. S. Verlag. 1992, Berlin.
122. Kubelka, P. and F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. *Zeitschrift Technische Physik*, 1931. **12**: p. 593-601.
123. Reyes-Coronado, D., et al., *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(14): p. -.

124. Linsebigler, A.L., G.Q. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
125. Ekimov, A.I. and A.A. Onushchenko, *Quantum Size Effect in 3-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals*. Jap Letters, 1981. **34**(6): p. 345-349.
126. Alivisatos, A.P., *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 13226-13239.
127. Fattakhova-Rohlfing, D., et al., *Highly organized mesoporous TiO₂ films with controlled crystallinity: A Li-insertion study*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(1): p. 123-132.
128. Frindell, K.L., et al., *Enhanced mesostructural order and changes to optical and electrochemical properties induced by the addition of cerium(III) to mesoporous titania thin films*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(18): p. 3524-3532.
129. Tebby, Z., et al., *Low-Temperature UV-Processing of Nanocrystalline Nanoporous Thin TiO₂ Films: An Original Route toward Plastic Electrochromic Systems*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(23): p. 7260-7267.
130. van de Krol, R., A. Goossens, and J. Schoonman, *Spatial extent of lithium intercalation in anatase TiO₂*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(34): p. 7151-7159.
131. ICDD, *Powder Diffraction File Database*.
132. Weijtens, C.H.L. and P.A.C. Vanloon, *Influence of Annealing on the Optical-Properties of Indium Tin Oxide*. Thin Solid Films, 1991. **196**(1): p. 1-10.
133. Ellis, D., M. Eckhoff, and V.D. Neff, *Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides .I. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin-Films of Prussian Blue*. Journal of Physical Chemistry, 1981. **85**(9): p. 1225-1231.
134. Itaya, K., et al., *Prussian-Blue-Modified Electrodes - an Application for a Stable Electrochromic Display Device*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(1): p. 804-805.
135. Kellawi, H. and D.R. Rosseinsky, *Electrochemical Bichromic Behavior of Ferric Ferrocyanide (Prussian Blue) in Thin-Film Redox Processes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1982. **131**(Jan): p. 373-376.
136. Stilwell, D.E., K.H. Park, and M.H. Miles, *Electrochemical Studies of the Factors Influencing the Cycle Stability of Prussian Blue Films*. Journal of Applied Electrochemistry, 1992. **22**(4): p. 325-331.
137. Toyoda, Y., N. Katoh, and K. Kuwabara, *Dependence of redox characteristics in Prussian blue-modified electrode on pH of electrolytic solution*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2004. **108**(3): p. 271-277.
138. Mortimer, R.J. and J.R. Reynolds, *In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(22): p. 2226-2233.
139. Pinheiro, C., et al., *Electrocolorimetry of electrochromic materials on flexible ITO electrodes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(8): p. 980-985.
140. Cheng, K.C., F.R. Chen, and J.J. Kai, *Electrochromic property of nano-composite Prussian Blue based thin film*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(9): p. 3330-3335.
141. Agnihotry, S.A., et al., *Electrodeposited Prussian blue films: Annealing effect*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(20): p. 4291-4301.
142. Cronin, J.P., et al., *Microstructure and Properties of Sol-Gel Deposited Wo₃ Coatings for Large-Area Electrochromic Windows*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993. **29**(4): p. 371-386.
143. Taylor, D.J., et al., *Microstructure of laser-fired, sol-gel-derived tungsten oxide films*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(7): p. 1396-1401.

144. Lynam, N.R., F.H. Moser, and B.P. Hichwa. *Properties of electrochromic oxides deposited by the sol-gel process*. in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VI*. 1987. San Diego, CA USA: Proceedings of the SPIE.
145. Leftheriotis, G. and P. Yianoulis, *Development of Electrodeposited WO₃ Films with Modified Surface Morphology and Improved Electrochromic Properties*. Solid State Ionics, 2008. **179**: p. 2192-2197.
146. Roy, S. and N.R. Dhar, *Influence of light on the coagulation, electrical conductivity, and the absorption spectra of some colloids*. Journal of Physical Chemistry, 1930. **34**(1): p. 122-137.
147. Yue, W.B., et al., *Mesoporous Monocrystalline TiO₂ and Its Solid-State Electrochemical Properties*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(12): p. 2540-2546.
148. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2001: Wiley.
149. Feldman, B.J. and R.W. Murray, *Electron-Diffusion in Wet and Dry Prussian Blue Films on Interdigitated Array Electrodes*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(11): p. 1702-1708.
150. Granqvist, C.G., et al., *Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(12): p. 2032-2039.
151. Itaya, K., et al., *Photoelectrochemical Studies of Prussian Blue on N-Type Semiconductor (N-TiO₂)*. Journal of the Electrochemical Society, 1984. **131**(9): p. 2086-2091.
152. Kraft, A., et al., *Verfahren zur elektrischen Ansteuerung von elektrochromen Elementen*, G. GmbH, Editor. 2007.
153. Su, L.Y., Q.Y. Hong, and Z.H. Lu, *All solid-state electrochromic window of Prussian Blue and electrodeposited WO₃ film with PMMA gel electrolyte*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(1): p. 85-88.
154. Habib, M.A. and S.P. Maheswari, *Effect of Temperature on a Complementary Wo₃-Prussian Blue Electrochromic System*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(8): p. 2155-2157.
155. Tada, H., et al., *Electrochromic Windows Using a Solid Polymer Electrolyte*. Solar Energy Materials, 1987. **16**(6): p. 509-516.
156. Vaivars, G., A. Azens, and C.G. Granqvist, *Proton conducting polymer composites for electrochromic devices*. Solid State Ionics, 1999. **119**(1-4): p. 269-273.
157. Ho, K.C., T.G. Rukavina, and C.B. Greenberg, *Tungsten-Oxide Prussian Blue Electrochromic System Based on a Proton-Conducting Polymer Electrolyte*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(8): p. 2061-2067.
158. Inaba, H., et al., *Electrochromic Display Device of Tungsten Trioxide and Prussian-Blue Films Using Polymer Gel Electrolyte of Methacrylate*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(2): p. 227-232.
159. Habib, M.A., S.P. Maheswari, and M.K. Carpenter, *A Tungsten-Trioxide Prussian Blue Complementary Electrochromic Cell with a Polymer Electrolyte*. Journal of Applied Electrochemistry, 1991. **21**(3): p. 203-207.

7 Anhang

7.1 Formelzeichen und Einheiten

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Fläche	cm ²
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
d	Abstand der Netzebenen	nm
d	Auflösungsvermögen	nm
D	Durchmesser der Partikel	nm
E	Energie	J
F	Faraday Konstante	C/mol
g	Schwerkraft	m/s ²
h	Schichtdicke	nm
h	Plancksches Wirkungsquantum	J·s
n	Stoffmenge	mol
m	Masse	g
M	Molmasse	g/mol
p	Druck	Pa
Q	Ladungsmenge	C
Q	Stromdichte	mC/cm ²
t	Zeit	s
T	Transmission	%
T _{vis}	Transmission im visuellen Bereich	%
T _b	Transmission des farblosen Zustands	%
T _c	Transmission des gefärbten Zustands	%
v	Geschwindigkeit	m/s
z	Ionenladung	-
Δ	Differenz	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
ΔOD	optische Dichte	-
η	Viskosität	Pa·s
η	Färbeefferektivität	cm ² /C
θ	Braggsche Winkel	°
λ	Wellenlänge	nm
ν	Wellenzahl	cm ⁻¹
v	Ziehgeschwindigkeit	mm/s
ρ	Dichte	g/cm ³

7.2 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
at%	Atomprozent
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CE	<i>counter electrode</i> , Gegenelektrode
CMC	<i>critical micelle concentration</i> , kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Cyclovoltammogramm
CVD	<i>chemical vapour deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
ECM	Elektrochromes Material
EDXS	<i>energy-dispersive X-Ray spectroscopy</i> , energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_g	Bandlücke
EISA	<i>evaporated self-assembly</i>
et al.	<i>et alii</i> (m) bzw. <i>et aliae</i> (f), und andere
EU	Europäische Union
eV	Elektronenvolt
FTO	<i>fluorine doped tin oxide</i> , Fluor dotiertes Indiumoxid

Abkürzung	Bedeutung
ITO	<i>indium doped tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
LB	Leitungsband
M	molar
PB	Preußisch Blau
PC	Propylencarbonat
PG	Preußisch Grün
PVB	Polyvinylbutyral
PW	Preußisch Weiß
PX	Preußisch Gelb
RE	Referenz Elektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAXS	<i>small angle X-ray spectroscopy</i> , klein Winkel Röntgen- spektroskopie
TCO	<i>transparent conductive oxides</i> , transparente leitfähige Oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOT	Tetraethylorthotitanat
TLCT	<i>true liquid crystal template</i>
UV	ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	visuell
WE	<i>working electrode</i> , Arbeitselektrode
w.E.	willkürliche Einteilung
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie

7.3 wissenschaftliche Veröffentlichungen

7.3.1 Publikationen

Ion flow in mesoporous TiO₂: Pore size and surface charge control using post grafted SAMs

D.H. Taffa, M. Kathiresan, L. Walder, B. Seelandt, M. Wark, *PCCP*, **12** (2010) 1473

Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: on the influence of mesostructure on electrical conductivity

T. von Graberg, P. Hartmann, A. Rein, S. Gross, B. Seelandt, M. Wark, J. Janek, B. Smarsly, *Science Tech. Adv. Mater.*, accepted

Electrodeposited Prussian Blue in mesoporous TiO₂ as electrochromic hybrid material

B. Seelandt, M. Wark, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, submitted

7.3.2 Vorträge

Optoelectroactive Species in Conducting Thin Films with Ordered Mesoporosity: Fluorescence and Electrochromic Properties

Britta Seelandt, Michael Wark, *ICOOPMA*, Budapest (08/2010)

Mesoporous Conductive Thin Films as Host Materials for Electrochromic Prussian Blue

Britta Seelandt, Michael Wark, 23. *Deutsche Zeolith Tagung*, Erlangen (03/2011)

7.3.3 Posterbeiträge

Modification of Mesoporous TiO₂ Films

Inga Bannat, Britta Seelandt, Michael Wark, 21. *Deutsche Zeolith Tagung*, Kiel (03/2009)

Functionalization of Ordered Mesoporous TiO₂ Films with Electroactive Species

Britta Seelandt, Michael Wark, *LNQE Nano Day*, Hannover (09/2009)

Incorporation of Optoelectroactive Species in Mesoporous TiO₂ and ITO Films

Britta Seelandt, Rainer Ostermann, Bernd Smarsly, Michael Wark, 22. *Deutsche Zeolith Tagung*, München (03/2010)

Electrochromic Properties of Prussian Blue Incorporated in Conducting Thin Films with Ordered Mesoporosity

Britta Seelandt, Till von Graberg, Bernd Smarsly, Michael Wark, *IME-9*, Bordeaux (09/2010)

Britta Seelandt, Till von Graberg, Bernd Smarsly, Michael Wark, *LNQE Nanoday*, Hannover (09/2010)

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 14.07.1983

Geburtsort: Hannover

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1989 – 06/1993 Grundschule In der Steinbreite, Hannover

08/1993 – 06/1995 Orientierungsstufe Ahlem, Hannover

08/1995 – 05/2002 Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Helene-Lange-Schule, Hannover (Note 2,2)

Studium

10/2002 – 11/2007 Diplomstudiengang Chemie, Thema: Synthese von mesoporösem Zinkoxid mittels Nanocasting (Note: 1,7)

01/2008 – 04/2011 Promotion Chemie, Thema: Elektrochromes Verhalten von Preußisch Blau in geordnet-mesoporösen leitfähigen Dünnschichtfilmen