



Gesimat GmbH
Gesellschaft für intelligente Materialien
und Technologien



IDM e.V.
Institut für Dünnschichttechnologie
und Mikrosensorik

Neue elektrisch schaltende Werkstoffe für den Einsatz in Energie sparender Verglasung

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter dem Az: 22986
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Alexander Kraft und Heike Faltz

Berlin und Teltow, Oktober 2007

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	22986	Referat	21/0	Fördersumme	109.000,00 €
Antragstitel	Neue elektrisch schaltbare Werkstoffe für den Einsatz in Energie sparender Verglasung				
Stichworte	Verfahren, Energie, Emission, Fenster, Gebäude, Glas				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	4.4.2005	4.10.2007	keine		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
Bewilligungsempfänger	GESIMAT GmbH Köpenicker Str. 325 12555 Berlin			Tel	030/65762609
				Fax	030/65762608
				Projektleitung	Dr. A. Kraft / Dr. K.-H. Heckner
				Bearbeiter	B. Karsch, B. Müller
Kooperationspartner	Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik (IDM) e.V., Teltow				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung neuer elektrisch schaltbarer Polymerer auf der Basis von Polypyrrol- und Polythiophen-Derivaten für die Anwendung in intelligenten elektrochromen Fenstern zur automatischen Steuerung des Licht- und Wärmedurchgangs. Die umweltrelevante Wirkung der Gebäudeverglasung betrifft die energetischen Aufwendungen für Heizwärme, Kühlung und künstliche Beleuchtung. Durch den Einsatz derart adaptiv schaltbarer Verglasungen ist der Energieverbrauch von Gebäuden mit großflächig verglasten Fassaden um mehr als 50% reduzierbar. Die bisher in die Verglasungstechnik eingeführten permanent getönten Scheiben können weder die jahreszeitlichen noch Tageschwankungen der Einstrahlung von Sonnenenergie berücksichtigen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der Arbeitsplan des Projektes umfasste den Aufbau neuer polymerisationsfähiger Pyrrol- und Thiophen-Derivate beim Kooperationspartner IDM, sowie seitens GESIMAT deren großflächige elektrochemische Abscheidung auf leitfähig beschichtetem Glas aus wässriger Lösung und die Verarbeitung der beschichteten Gläser zu neuen innovativen Modellen intelligenter elektrochromer Fenster. Der Kooperationspartner orientierte die Synthesearbeiten auf kostengünstige Verfahren mit guten Ausbeuten an Monomeren sowie auf deren hinreichende Wasserlöslichkeit. Beim Antragsteller erfolgte dann die Untersuchung der Abscheidbarkeit dünner Schichten elektrisch leitfähiger Polymerer auf mit ITO-beschichtetem Glas durch Elektropolymerisation. Die elektrochromen Eigenschaften dieser Schichten wurden hinsichtlich Schaltgeschwindigkeit, Veränderungen der Transmissionsspektren für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 380 und 1100 nm (sichtbares Licht und naher Infrarotbereich), elektrische Spannung, Ladung und Energie sowie Reversibilität der Schaltvorgänge untersucht. Geeignete Kombinationen anodisch und katodisch elektrochromer Schichten auf ITO/Glas waren dann auf Laminierbarkeit mit leitfähig modifiziertem Polyvinylbutyral zu elektrochromen Verbundsicherheitsglas (VSG) zu untersuchen. Die Eigenschaften derartiger Modelle für elektrochromes VSG-Glas waren zu charakterisieren, wobei neben den prinzipiellen Schalteigenschaften auch die Langzeitstabilität unter verschiedenen Bewitterungseinflüssen gewährleistet werden muss (Stabilität gegen UV-Einflüsse, extreme Temperaturwechsel, Feuchtigkeit). Für diese Bedingungen waren Materialien für die Abdichtung der elektrochromen VSG-Gläser auszuwählen. Für geeignete Modelle elektrochromer VSG-Gläser war die Maßstabsvergrößerung zwecks großflächiger Fertigung derselben durch Elektropolymerisation und Laminierung im Autoklaven- oder Vakuumverfahren zu erarbeiten.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden 11 verschiedene Monomere auf Thiophen- und Pyrrolbasis synthetisiert. Von 7 Substanzen wurden jeweils durch Elektropolymerisation schaltbare elektrochrome Filme erzeugt. 3 Monomere wurden noch nicht untersucht. Ein Monomer (EDOP) war aufgrund seiner Instabilität nicht weiter verwertbar. Die 7 elektropolymerisierten Substanzen wurden sowohl direkt untersucht, als auch in Kombination mit anderen Partnersubstanzen zu elektrochromen Elementen verarbeitet, welche auf ihre elektrochromen Eigenschaften hin untersucht wurden.

Es zeigte sich, dass sich diese Eigenschaften z.T. stark unterscheiden. EDOP-Derivate sind zwar elektrochrom, stellten sich als nicht geeignet für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen heraus, da sie einen zu geringen Färbungswirkungsgrad und Schalhub sowie keinen entfärbten Zustand aufweisen.

Das Thiophen-Derivat Poly-DMProDOT ist dagegen von seinen elektrochromen Parametern her für schaltbare Verglasungen im Wesentlichen geeignet. Insbesondere hat es in geeigneter Kombination in einem elektrochromen Element einen Färbungswirkungsgrad, der um den Faktor 8,5 über den jetzt bei Gesimat verwendeten anorganischen Materialkombinationen liegt.

Dieses Material wurde daher weiter bearbeitet in Hinsicht auf Optimierung der Abscheidungsbedingungen, Hochskalierung der Abscheidung und Verbesserung der Laminierung elektrochromer Elemente. Auch Untersuchungen zur Stabilität und Kontrolle eines stufenlosen Schaltregimes wurden durchgeführt. Es konnten sehr gut schaltende elektrochrome Elemente bis zum Format 10 cm x 20 cm und zufriedenstellend schaltende Muster bis zum Format 30 cm x 50 hergestellt werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Schichtabscheidung bis zum Format 120 cm x 80 cm möglich ist. Allerdings war die erreichte Qualität noch nicht zufriedenstellend, so dass von diesem Format keine vorzeigbaren schaltbaren elektrochromen Elemente hergestellt werden konnten.

Obwohl das Poly-DM-ProDOT schon sehr gute elektrochrome Eigenschaften aufweist, sind einige seiner Parameter noch nicht optimal. Das betrifft z.B. die violette Farbe des getönten Zustands, welche sicher nicht für jede Anwendung in schaltbaren Gebäudeverglasungen ideal ist. Außerdem hat der entfärbte Zustand einen leichten Blauton. Wenn man die Poly-DM-ProDOT-Schicht so dünn macht, dass dieser Blauton nicht mehr sichtbar ist, ist die erreichbare Farbtiefe im gefärbten Zustand etwas zu gering. Macht man die Polymerschicht so dick, dass ein elektrochromes Element im gefärbten Zustand sehr tief eingefärbt ist, erkennt man eine deutliche hellblaue Färbung im hellen Zustand des elektrochromen Elementes. – An dieser Stelle gibt also für zukünftige Entwicklungen weiteren Optimierungsbedarf.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Teilergebnisse des Projektes wurden bisher auf einer Tagung (Polydays 4.-6.10.2006 in Berlin) und in einem wissenschaftlichen Fachartikel unter dem Titel „Electrodeposition and electrochromic properties of N-ethyl substituted poly(3,4,-ethylenedioxyppyrol)“ in der Zeitschrift *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5856-5862 veröffentlicht. Die Veröffentlichung weiterer Resultate ist in naher Zukunft geplant.

Fazit

Im Rahmen des Projektes wurden zahlreiche leitfähige Polymere hergestellt und auf ihre Einsatzbarkeit in elektrochromen Verglasungen hin untersucht. Eine Substanz wurde identifiziert, die vergleichsweise sehr gute elektrochrome Eigenschaften aufweist, insbesondere hinsichtlich ihres Färbungswirkungsgrades. Mit diesem Material erfolgten weitere technologische Schritte, wie Maßstabübertragung von Monomersynthese in den 100 g-Bereich und elektrochemischer Abscheidung in den qm-Maßstab, sowie der Bau und Test einer Vielzahl elektrochromer Elemente.

Inhaltsverzeichnis

Nr.	Bezeichnung	Seite
	Verzeichnis von Bildern und Tabellen	6
	Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	8
1.	Zusammenfassung	9
2.	Einleitung	10
2.1.	Ausgangssituation	10
2.2.	Zielsetzung	11
2.3.	Aufgabenstellung	12
3.	Hauptteil	14
3.1.	Synthese der Monomere – Chemische Polymerisation	14
3.1.1.	Entwicklung von Syntheseverfahren für funktionalisierte polymerisationsfähige Pyrrol- und Thiophenderivate	14
3.1.1.1.	Erarbeitung mehrstufiger Aufbaureaktionen zur Herstellung von 3,4-Alkylendioxyppyrollen	14
3.1.1.2.	Entwicklung von Darstellungsmethoden für 3,4-Alkylendioxythiophene	20
3.1.2.	Optimierung der Reaktionsbedingungen der einzelnen Syntheseschritte und Hochreinigung der Monomere	22
3.1.3.	Erarbeitung von chemischen Polymerisationsverfahren für 3,4-Alkylendioxyppyrole und 3,4-Alkylendioxythiophene	23
3.1.4.	Untersuchungen zur Beschichtung von Funktionsgläsern mit durch chemische Polymerisation erzeugten Polymermaterialien	25
3.2.	Elektropolymerisation und elektrochrome Eigenschaften der leitfähigen Polymere	26
3.2.1.	Experimentelle Details	26
3.2.2.	N-Benzyl-EDOP	26
3.2.2.1.	Elektropolymerisation	26
3.2.2.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	28
3.2.2.3.	Bewertung	28
3.2.3.	N-Propyl-EDOP	28
3.2.3.1.	Elektropolymerisation	29
3.2.3.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	29
3.2.3.3.	Bewertung	30
3.2.4.	N-Ethyl-EDOP	30
3.2.4.1.	Elektropolymerisation	31
3.2.4.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	31
3.2.4.3.	Bewertung	32
3.2.5.	N-Methyl-EDOP	32
3.2.5.1.	Elektropolymerisation	32
3.2.5.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	33
3.2.5.3.	Bewertung	34
3.2.6.	N-Methyl-ProDOP	34
3.2.6.1.	Elektropolymerisation	34
3.2.6.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	35
3.2.6.4.	Bewertung	35
3.2.7.	N-Methyl-DM-ProDOP	36
3.2.7.1.	Elektropolymerisation	36
3.2.7.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	37
3.2.7.3.	Bewertung	37
3.2.8.	DM-ProDOT	37
3.2.8.1.	Elektropolymerisation	38
3.2.8.2.	Herstellung elektrochromer Elemente	39
3.2.8.2.1.	Poly-DM-ProDOT und PB	39

3.2.8.2.2.	Poly-DM-ProDOT und Poly-N-Ethyl-EDOP	40
3.2.8.2.3.	Poly-DM-ProDOT und Pani	41
3.2.8.3.	Bewertung	42
3.2.9.	Vergleich der untersuchten Polymere und Schlußfolgerungen	42
3.3.	Verbesserung der Technologie der DM-ProDOT-Abscheidung	43
3.3.1.	Optimierung des Elektrolyten	43
3.3.2.	Hochskalierung der DM-ProDOT-Abscheidung	44
3.3.3.	Analytische Überwachung der Poly-DM-ProDOT-Abscheidungslösung	47
3.4.	Versuche zur Optimierung der Laminierung	48
3.5.	Schalteigenschaften des Elementes	50
3.6.	Stabilitätsuntersuchungen	51
3.7.	Ökologische und ökonomische Bilanzierung des Verfahrens in Abgrenzung zum Stand der Technik	53
4.	Fazit	54
	Literaturverzeichnis	55

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bilder:

- Bild 1: Strukturformeln der im Rahmen dieses Projektes hergestellten, polymerisierten und untersuchten Monomere
- Bild 2: Aufbauprinzip für polymerisationsfähige 3,4-Alkylendioxyppyrole **10**
- Bild 3: Ringschluss zu 3,4-Alkylendioxyppyrol-Derivaten **7**
- Bild 4: Mechanismus des Mitsunobu-Ringschlusses zu 3,4-Alkylendioxyppyrol-Derivaten **7c**
- Bild 5: Darstellung von 2,2-Dibenzyl-1,3-propandiol **11a**
- Bild 6: Aufbau substituierter Derivate von 3,4-Propylendioxythiophenen **19** – *Syntheseweg 1*
- Bild 7: Synthese von 2-Benzyl-1,3-propandiol **18**
- Bild 8: Aufbau substituierter Derivate von 3,4-Propylendioxythiophenen **19** – *Syntheseweg 2*
- Bild 9: Chemisch-oxidative Polymerisation
- Bild 10: Poly-Dibenzyl-ProDOT-Schicht auf Quarzglas
- Bild 11: CV von ITO/Glas in H₂O/GBL (4:1) + 0,8 M LiClO₄ + 0,008 M N-Benzyl-EDOP
- Bild 12: CV von Poly-N-Benzyl-EDOP in 1M LiClO₄ in H₂O
- Bild 13: Poly-N-Benzyl-EDOP auf ITO/Glas: links reduziert, rechts oxidiert
- Bild 14: Photo eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Benzyl-EDOP
- Bild 15: Transmissionsspektrum eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Benzyl-EDOP
- Bild 16: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Propyl-EDOP aus H₂O/GBL
- Bild 17: CV von Poly-N-Propyl-EDOP auf Glas/ITO in 1M LiClO₄ in H₂O
- Bild 18: Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Propyl-EDOP
- Bild 19: Die 4 Farbstufen des Elementes mit WO₃ und Poly-N-Propyl-EDOP
- Bild 20: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Ethyl-EDOP aus PC
- Bild 21: Transmissionsspektren von Poly-N-Ethyl-EDOP auf Glas/ITO in den unterschiedlich gefärbten Oxidationszuständen
- Bild 22: Poly-N-Ethyl-EDOP auf Glas/ITO
- Bild 23: Transmissionsspektrum eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Ethyl-EDOP
- Bild 24: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Methyl-EDOP aus PC
- Bild 25: Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Methyl-EDOP
- Bild 26: Elektrochromes Element mit Poly-N-Methyl-EDOP und WO₃ in verschiedenen Färbungszuständen
- Bild 27: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Methyl-ProDOP aus PC
- Bild 28: Transmissionsspektren eines Elementes mit WO₃ und Poly-N-Methyl-ProDOP
- Bild 29: Elektrochromes Element mit Poly-N-Methyl-ProDOP und WO₃ in verschiedenen Färbungszuständen
- Bild 30: Zyklovoltammogramm von 0,01 M N-Methyl-DM-ProDOP in ACN + 0,1 M LiClO₄
- Bild 31: Poly-N-Methyl-DM-ProDOP: links reduziert (rotbraun), rechts oxidiert (graublau)
- Bild 32: Transmissionsspektren eines Elementes mit WO₃ und Poly-Methyl-DM-ProDOP: -0,9 V, rotbraun: WO₃ oxidiert; Polymer reduziert; +0,9 V, blaugrau: WO₃ reduziert, Polymer oxidiert
- Bild 33: CV von ITO/Glas in PC + 0,1 M LiClO₄ + 0,01 M DM-ProDOT, $v = 100$ mV/sec

Bild 34: CV von ITO/Glas in GBL + 0,2 M LiClO₄ + 0,03 M DM-ProDOT, $v = 100$ mV/sec

Bild 35: Transmissionsspektren eines Elementes mit PB und Poly-DM-ProDOT

Bild 36: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB

Bild 37: Elektrochromes Element mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen

Bild 38: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Poly-N-Ethyl-EDOP

Bild 39: Transmissionsspektren der beiden Schaltzustände des Elementes: Poly-DM-ProDOT / ionenleitende PVB-Folie / Poly-N-Ethyl-EDOP

Bild 40: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Pani

Bild 41: Transmissionsspektren der beiden Schaltzustände des Elementes: Poly-DM-ProDOT / ionenleitende PVB-Folie / Pani

Bild 42: Elektrochromes Element mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen

Bild 43: Segmentierte Gegenelektrode für die homogene Beschichtung großflächiger Substrate mit im Vergleich zu Metallen geringer Leitfähigkeit

Bild 44: Elektrolysezelle mit segmentierter Gegenelektrode

Bild 45: Transmissionsspektren von 1.) ACN, 2.) neuer DM-ProDOT-Elektrolyt (mit ACN) und 3.) gebrauchter DM-ProDOT- Elektrolyt

Bild 46: Zusammenhang zwischen Extinktion bei 250 nm und DMProDOT-Konzentration in einer ACN-basierten Abscheidelösung

Bild 47: Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie direkt nach der Laminierung, sowie im gefärbten und ungefärbten Zustand

Bild 48: Im Vakuumlaminierverfahren hergestelltes elektrochromes Element (30 cm x 50 cm) mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen

Bild 49: Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie bei verschiedenen Schaltspannungen

Bild 50: Transmissionsspektren von 2 elektrochromen Elementen mit Poly-DM-ProDOT (unterschiedliche Schichtdicke) und PB sowie ionenleitender PVB-Folie im gefärbten und ungefärbten Zustand

Tabellen:

Tabelle 1: Dimethyl-*N*-Alkyliminodiacetate **4**

Tabelle 2: *N*-Alkyl-3,4-dihydroxypyrrrol-2,5-dicarbonsäurediethylester **6**

Tabelle 3: Diethyl *N*-Alkyl-3,4-alkylendiooxypyrrrol-2,5-dicarboxytate **7**

Tabelle 4: *N*-Alkyl-3,4-Alkylendiooxypyrrrol-2,5-dicarbonsäuren **9**

Tabelle 5: *N*-Alkyl-3,4-Alkylendiooxypyrrrole **10**

Tabelle 6: Substituierte 3,4-Propylendioxythiophene **19** nach *Syntheseweg 1*

Tabelle 7: 3,4-Propylendioxythiophen-Derivate **25, 26, 19**

Tabelle 8: Vergleich der Färbungswirkungsgrade (CE) für ausgewählte, während der Projektbearbeitung hergestellte elektrochrome Elemente

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen:

ACN	Acetonitril
CE	Färbungswirkungsgrad (coloration efficiency)
CO ₂	Kohlendioxid
CV	Zyklovoltammogramm
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
Dibenzyl-ProDOT	2,2-Dibenzyl-3,4-Propylendioxythiophen
DMF	Dimethylformamid
DM-ProDOT	2,2-Dimethyl-3,4-Propylendioxythiophen
EDOP	3,4-Ethylendioxyppyrol
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
FTO	Fluordotiertes Zinndioxid
GBL	γ-Butyrolacton
H ₂ O	Wasser
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
IDM	Institut für Dünnschichtmaterialien und Mikrosensorik e.V.
IR	Infrarote Strahlung
ITO	Zinndotiertes Indiumoxid
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
NMP	N-Methylpyrrolidon
Mw	Mittleres Molekulargewicht
N-Benzyl-EDOP	N-Benzyl-3,4-ethylendioxyppyrol
N-Ethyl-EDOP	N-Ethyl-3,4-ethylendioxyppyrol
NiO	Nickeloxid
N-Methyl-DM-ProDOP	N-Methyl-3,4-(2,2-Dimethyl-1,3,-propylendioxy)ppyrol
N-Methyl-EDOP	N-Methyl-3,4-ethylendioxyppyrol
N-Methyl-ProDOP	N-Methyl-3,4-propylendioxyppyrol
NMR-Spektroskopie	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
N-Propyl-EDOP	N-Propyl-3,4-ethylendioxyppyrol
OD	Optische Dichte
Pani	Polyanilin
PB	Preußisch Blau
PC	Propylencarbonat
PDLC	Polymer Dispersed Liquid Crystal
PEDOT	3,4-Polyethylen-dioxythiophen
PVB	Polyvinylbutyral
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
RT	Raumtemperatur
SPD	Suspended Particle Device
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolette Strahlung
VSG	Verbundsicherheitsglas
WO ₃	Wolframtrioxid

Einheiten

cm	Zentimeter (Längeneinheit)
cm ²	Quadratcentimeter (Flächeneinheit)
d	Tage (Zeiteinheit)
mA/cm ²	Milliampere pro Quadratcentimeter (Stromdichteeinheit)
h	Stunden (Zeiteinheit)
kg	Kilogramm (Gewichtseinheit)
kWh	Kilowattstunden (Energieeinheit)
nm	Nanometer (Längeneinheit)
qm	Quadratmeter (Flächeneinheit)
sec	Sekunde (Zeiteinheit)
S cm ⁻¹	Siemens pro Zentimeter (Einheit der elektrischen Leitfähigkeit)
V	Volt (Einheit der elektrischen Spannung)

1. Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung neuer elektrisch schaltbarer Polymerer auf der Basis von Polypyrrol- und Polythiophen-Derivaten für die Anwendung in intelligenten elektrochromen Fenstern zur automatischen Steuerung des Licht- und Wärmedurchgangs.

Die umweltrelevanten Ziele des intelligenten elektrochromen Fensters betreffen die variable, in einem Bereich zwischen 75% und <10% schaltbare Lichttransmission sowie den schaltbaren Gesamtenergiedurchlassgrad in einem Bereich zwischen 55% und 5%. Durch den Einsatz derart adaptiv schaltbarer Verglasungen ist der Energieverbrauch von Gebäuden mit großflächig verglasten Fassaden um bis zu 50% reduzierbar, wodurch ein wirksamer Beitrag zum Umweltschutz geleistet werden kann.

Aufgrund der im Rahmen des Projektes geplanten Entwicklung sehr schnell schaltbarer Materialien und deren Anpassung an die von GESIMAT entwickelten Technologien der großflächigen elektrochemischen Auftragung dünner elektrochromer Schichten auf Glas sowie der leitfähigen Abwandlung von PVB-Folie können bisherige Defizite von Modellen elektrochromer Fenster überwunden werden, vor allem unter den Aspekten einer schnelleren und wenn möglich auch farbneutralen Abtönung, wie sie von der Gebäudeplanung gefordert werden. Der Arbeitsplan des vorliegenden Projektes umfasste den Aufbau neuer polymerisationsfähiger Pyrrol- und Thiophen-Derivate beim Kooperationspartner IDM, sowie seitens GESIMAT deren umweltfreundliche elektrochemische Abscheidung auf leitfähig beschichtetem Glas und die Verarbeitung der beschichteten Gläser zu einem neuen innovativen Modell eines intelligenten elektrochromen Fensters.

Dazu wurden eine Reihe von erfolgversprechenden Polypyrrol- und Polythiophenderivaten ausgewählt, ihre entsprechenden Monomere synthetisiert und die Polymere anschließend elektrochemisch polymerisiert und untersucht. Es wurden elektrochrome Musterelemente hergestellt und evaluiert. Keine der untersuchten Substanzen ist bisher kommerziell erhältlich. Einige wurden schon in anderen Institutionen synthetisiert und in unterschiedlichem Umfang untersucht, die meisten sind aber völlig neu.

Das den Anforderungen am besten entsprechende Polymer wurde aus dieser Gruppe dann ausgewählt und intensiv untersucht. Es handelt sich dabei um das Poly-2,2-Dimethyl-3,4-Propylendioxythiophen (Poly-DM-ProDOT). Dazu mußte eine Maßstabsübertragung der Synthese des Monomers und der Elektropolymerisation durchgeführt werden.

Aufgrund des breiten Anwendungspotentials der zu entwickelnden elektrochromen leitfähigen Polymere, z. B. in der Displaytechnologie, wird die Darstellung und Charakterisierung der Materialien von weiteren applikativen Untersuchungen zum Haftungsverhalten auf Glas begleitet.

2. Einleitung

2.1. Ausgangssituation

Trotz enormer Fortschritte in den letzten Jahrzehnten (Stichworte: Isolierglas, low-e-Beschichtung, Sonnenschutzglas) stellt die Gebäudeverglasung auch heute noch einen kritischen Punkt in der Energiebilanz eines Gebäudes dar. Das wird hauptsächlich bedingt durch die statischen Eigenschaften bekannter herkömmlicher Verglasungen und den Trend zu großflächigen Fassadenverglasungen.

In unseren Breiten soll ein modernes Fenster einen möglichst geringen Energieverlust durch Wärmeabgabe aus dem Gebäude heraus sicherstellen und gleichzeitig möglichst viel Energiezugewinn durch Sonneneinstrahlung bieten. Das kann eine moderne Isolierverglasung leisten. Im Sommer kann es jedoch durch zu starke Sonneneinstrahlung zu beträchtlicher Aufheizung von Räumen, verbunden mit einem hohen Bedarf von Kühlenergie kommen. Ein Sonnenschutzglas kann diesen Energieeintrag stark senken. Dieses bietet jedoch kaum den gewollten Sonnenenergiezugewinn im Winter.

Beide Anforderungen, Schutz vor zu hoher Sonneneinstrahlung im Sommer und Sonnenenergiezugewinn im Winter, kann nur ein dynamisch in seiner Lichtdurchlässigkeit schaltbares Glas gewährleisten. Energieeinsparungen bei der Heiz- und Kühlenergie eines Gebäudes in der Größenordnung von 50% wären dadurch möglich. Damit wird die Umweltrelevanz des Vorhabens deutlich, da landesweit beträchtliche Mengen Energie eingespart und der CO₂-Ausstoß reduziert werden könnten.

Für schaltbare Gläser, d.h. Glasobjekte, deren Lichtdurchlässigkeit verändert werden kann, kommen folgende Technologien in Frage:

- Thermochromie und Thermotropie: das heißt Änderung der Lichtdurchlässigkeit bei Änderung der Temperatur
- Photochromie: Änderung der Lichtdurchlässigkeit ausgelöst durch auftreffende UV-Strahlung
- Gasochromie: Änderung der Lichtdurchlässigkeit durch Einwirkung reduzierender bzw. oxidierender Gase (Wasserstoff bzw. Sauerstoff)
- Elektrochromie: Änderung der Lichtdurchlässigkeit durch Anlegen von Gleichspannungen im Niedervoltbereich (kleiner 5 V)
- Elektrische Feldeffekte (z.B. SPD: Suspended Particle Device, PDLC: Polymer Dispersed Liquid Crystal): Änderung der Lichtdurchlässigkeit durch Anlegen von Wechselspannungen im Hochvoltbereich (> 100 V)

Von diesen Technologien verspricht die Elektrochromie für Fensteranwendungen den größten Umwelt- und Kundennutzen.

Unter Elektrochromie versteht man die Eigenschaft von Materialien, infolge elektrochemischer Oxidation oder Reduktion ihre Farbe bzw. ihre optischen Eigenschaften merklich zu

ändern. Dieses Phänomen läßt sich bei einer ganzen Reihe von Substanzen beobachten, die aus unterschiedlichsten Materialgruppen stammen können. Anorganische elektrochrome Materialien findet man z.B. bei Übergangsmetalloxiden wie Wolframoxid (WO_3) oder Nickeloxid (NiO). Aber auch eine Reihe anorganischer Komplexverbindungen zeigt deutliche elektrochrome Eigenschaften. Ein typisches Beispiel ist das Eisenhexacyanoferrat auch Preussisch Blau genannt und viele ihm verwandte Verbindungen. Einige metallorganische Verbindungen, wie manche Metallphthalocyanine zeigen ebenfalls ein ausgeprägtes elektrochromes Verhalten.

Auch organische Verbindungen können in unterschiedlichen Oxidationszuständen unterschiedlich gefärbt sein. Viele organische Farbstoffe zeigen ein solches Verhalten. Manche von ihnen werden daher auch als Redoxindikatoren verwendet. Aber auch leitfähige organische Polymere sind oft elektrochrom.

2.2. Zielsetzung

Der Vorteil anorganischer elektrochromer Substanzen im Vergleich zu organischen liegt in ihrer meist höheren chemischen und Lichtstabilität. Viele organische Substanzen weisen aber eine größere Änderung der optischen Eigenschaften bei gleichem Ladungsaustausch als anorganische Substanzen auf. Sie sind daher schneller schaltbar. Großflächige elektrochrome Anordnungen mit Abmessungen im Quadratmeterbereich mit anorganischen elektrochromen Schichten haben Schaltzeiten im Bereich von 10 bis 20 Minuten [KRH06]. Für eine breite Einführung schaltbarer Gläser in der Praxis sind kürzere Schaltzeiten unabdingbar. Daher wurden im vorliegenden Projekt spezielle leitfähige Polymere näher untersucht, um für den späteren Einsatz in schaltbaren Verglasungen dafür geeignete auswählen zu können.

Es ist eine Vielzahl leitfähiger Polymere herstellbar, von denen eine beträchtliche Anzahl auch elektrochrome Eigenschaften aufweist. In den 1970er Jahren traten die leitfähigen Polymere in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Für die grundlegenden Arbeiten aus der damaligen Zeit wurde 2000 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Durch die Möglichkeit der Derivatisierung der verschiedenen Grundgerüste leitfähiger Polymerer und das Konzept der Copolymerisation, ist es möglich, eine kaum überschaubare Zahl von konkreten leitfähigen Polymeren herzustellen.

Lange Zeit galt das underivatisierte Polyanilin als der Prototyp eines elektrochromen leitfähigen Polymeren. Es ist zwischen einem hellgelben, fast farblosen reduzierten, einem grünen mittleren und einem blauen oxidierten Zustand schaltbar. Nur die Schaltung zwischen farblos/gelb und grün ist reversibel möglich. Schaltung in den blauen Zustand führt schnell zur Degradation des Materials. Der Färbungswirkungsgrad des Polyanilin ist vergleichbar dem von bekannten anorganischen elektrochromen Materialien wie Wolframoxid oder Preussisch

Blau. Es konnte sich daher für Praxisanwendungen nicht durchsetzen, da es keine Vorteile gegenüber anorganischen elektrochromen Stoffen aufweist.

Im Laufe der Zeit wurden auch leitfähige Polymere entdeckt, die einen wesentlich höheren Färbungswirkungsgrad als anorganische Materialien aufweisen. Dazu zählen insbesondere Polymere aus der Thiophenfamilie, speziell Verwandte des 3,4-Polyethylen-dioxythiophens (PEDOT).

Bisheriger Mangel dieser Polymere mit hohem Färbungswirkungsgrad ist aber, dass ihr entfärbter Zustand nicht wirklich voll entfärbt ist. Beispiel dafür ist das PEDOT selbst, welches von HC Starck [KR05] unter dem Markennamen Baytron[®] vertrieben wird und zwischen einem hellblauen und einem dunkelblauen Zustand schaltet [LKH05].

Zielsetzung dieses Projektes war es, eine Reihe leitfähiger Polymerer aus den Klassen der Polyalkylen-Dioxythiophene und der Polyalkylen-Dioxy pyrrole herzustellen und zu untersuchen. Die Auswahl der Substanzen erfolgte nach einem umfangreichen Studium der relevanten wissenschaftlichen und Patentliteratur. Hier waren Aussagen zu finden sind, dass bestimmte Substitutionen der Polyalkylen-Dioxythiophene [WKR99] und der Polyalkylen-Dioxy pyrrole [SSR03] besonders gute elektrochrome Kontrastverhältnisse liefern können.

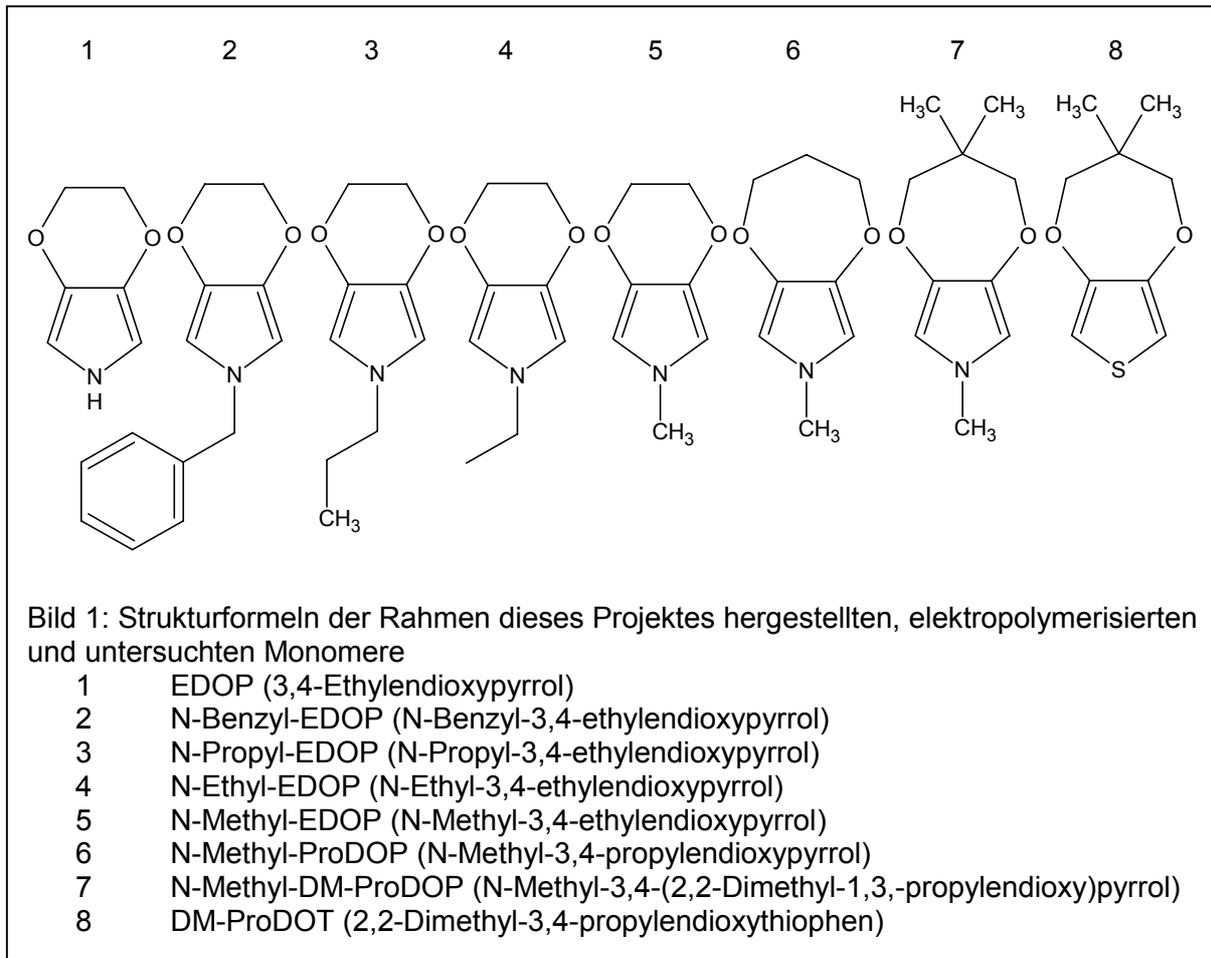
Ziel war es aus dieser Substanzgruppe das am besten geeignete elektrochrome Material auszuwählen und dieses anschließend näher zu untersuchen und damit schaltbare elektrochrome Mustergläser herzustellen und zu charakterisieren. Die Arbeiten wurden in Kooperation zwischen dem IDM e.V. und der Gesimat GmbH durchgeführt.

2.3. Aufgabenstellung

Die Aufgabe im Rahmen des Projektes bestand darin, die in Bild 1 dargestellten Monomere herzustellen, zu polymerisieren und dann auf ihre elektrochromen Eigenschaften hin zu untersuchen, inkl. der Herstellung elektrochromer Elemente.

Die Teilaufgabe des IDM bestand darin, Synthesewege für die neuen Monomere zu erarbeiten und die in Bild 1 gezeigten 8 Monomere im Gramm-Maßstab herzustellen. Weiterhin sollten einige materialwissenschaftliche Untersuchungen an diesen Monomeren und den daraus durch chemische Polymerisation hergestellten Polymeren durchgeführt werden.

Gesimat hatte die Aufgabe, die Elektropolymerisierbarkeit dieser Monomere als dünne Schicht auf geeigneten Trägern zu untersuchen. Dann sollten die elektrochromen Eigenschaften der so erhaltenen Polymerschichten bestimmt werden. Des weiteren bestand die Aufgabe darin, elektrochrome Elemente mit den neuen Materialien herzustellen und diese zu bewerten. Das Polymer mit den besten elektrochromen Eigenschaften sollte dann ausgewählt und näher untersucht werden.



Dafür hatte das IDM dann die Aufgabe die Synthese in den 100 g-Maßstab zu überführen. Bei Gesimat musste eine Maßstabübertragung der Beschichtungstechnologie erfolgen, sowie die Herstellung, Bewertung und Testung größerer elektrochromer Elemente mit diesem konkreten Material durchgeführt werden. Dazu gehörten auch Dauerschalt- und Belastungstests unter UV-Strahlung.

3. Hauptteil

3.1. Synthese der Monomere – Chemische Polymerisation

3.1.1. Entwicklung von Syntheseverfahren für funktionalisierte polymerisationsfähige Pyrrol- und Thiophenderivate

3.1.1.1. Erarbeitung mehrstufiger Aufbaureaktionen zur Herstellung von 3,4-Alkylendioxyppyrrolen

Im Rahmen der durchgeführten Entwicklungsarbeiten gelang es, verschiedene Aufbauprinzipien für neue funktionalisierte, polymerisationsfähige 3,4-Alkylendioxyppyrrole des allgemeinen Typs **10** zu erarbeiten (Siehe Bild 2). Es konnten am Ringstickstoffatom alkylierte Derivate und Monomere mit freier Aminofunktion hergestellt werden.

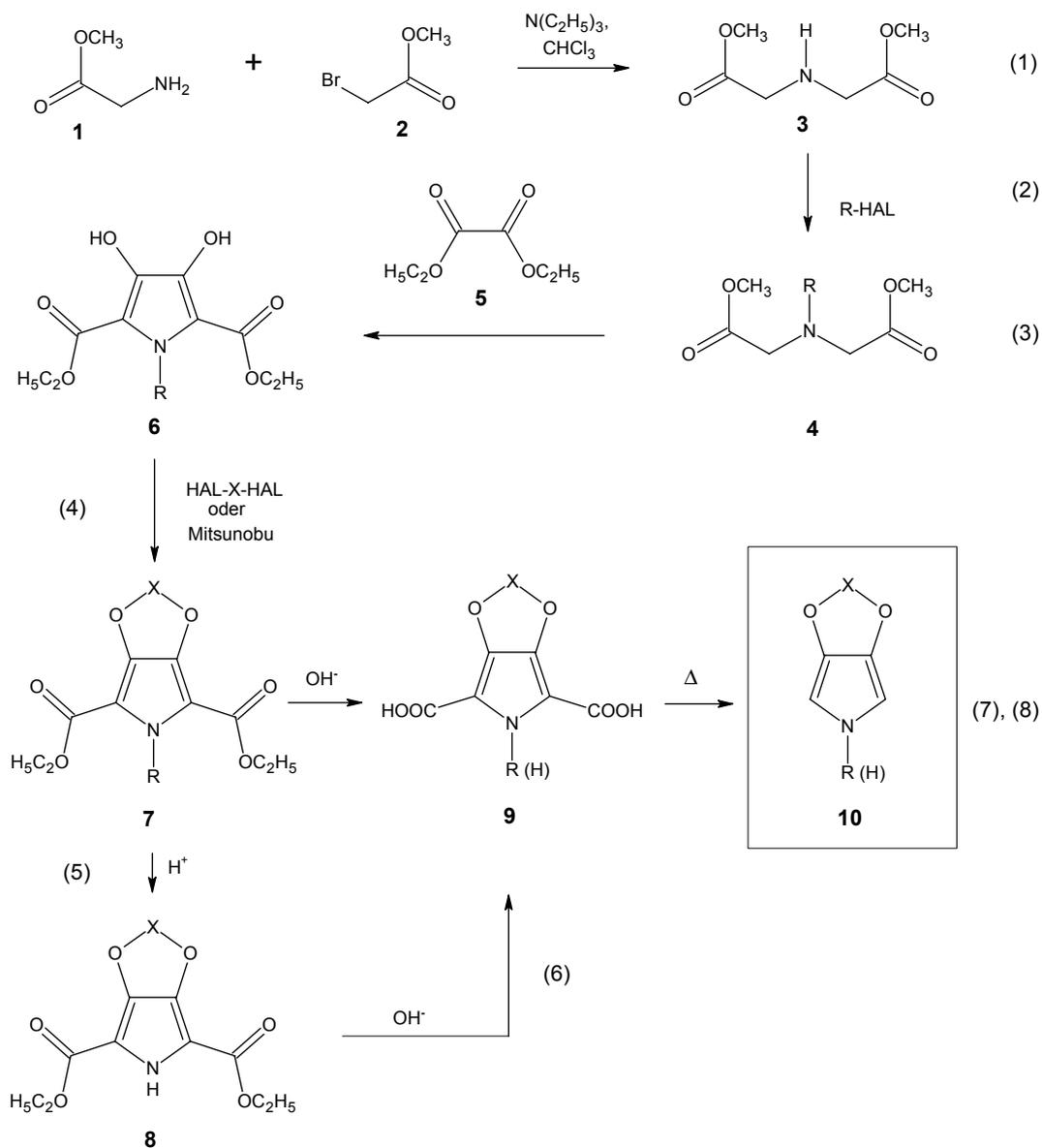
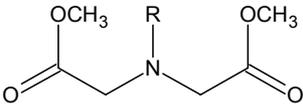
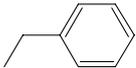


Bild 2: Aufbauprinzip für polymerisationsfähige 3,4-Alkylendioxyppyrrole **10**

3,4-Alkylendioxyppyrrrole der allgemeinen Struktur **10** wurden ausgehend von kommerziell verfügbarem Diethyloxalat **5** in acht Reaktionsschritten erhalten (Bild 2).

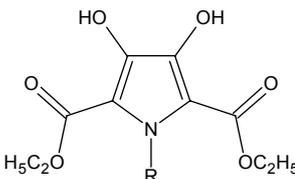
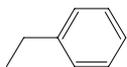
Die am Stickstoff unterschiedlich substituierten Iminoessigsäureester **4** lassen sich durch die Umsetzung (1) von Glycinester **1** unter Zusatz der Base Triethylamin mit Bromessigsäureester **2** und anschließender *N*-Alkylierung (2) des Dimethyliminodiacetates **3** mit guten bis sehr guten Ausbeuten herstellen. Die Alkylierungsbedingungen sind von der Art der eingeführten Substituenten R in Verbindung **4** abhängig und in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Dimethyl-*N*-Alkyliminodiacetate **4**

Struktur 4	R	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/ %
	-CH ₃	CH ₃ I; HO-CH ₂ CH ₂ -OH	75
	-CH ₂ CH ₃	H ₅ C ₂ O-SO ₂ -OC ₂ H ₅	69
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₃ H ₇ Br; HO-CH ₂ CH ₂ -OH	61
		C ₆ H ₅ -CH ₂ -Br; NaHCO ₃ ; DMF	93

Der heterozyklisch-aromatische Grundkörper **6** kann durch eine Ringschlussreaktion der *N*-alkylierten Iminoessigsäureester **4** mit Diethyloxalat **5** bei Anwesenheit von Natriumalkoholat aufgebaut werden. Die Reaktion (3) verläuft intermediär über das Natriumsalz der Verbindung **6** aus dem in saurer wässriger Lösung die *N*-Alkyl-3,4-dihydroxyppyrrrol-2,5-dicarbonsäurediethylester **6** erhalten werden. Da die Umsetzungen unter Verwendung von Natriummethanolat unerwartet schlechte Resultate lieferten, wurde mit Natriumethanolat gearbeitet, mit dem unter gleichzeitiger Umesterung gute Ausbeuten für die Ringschlussverbindungen **6** erzielt werden konnten (Tabelle 2).

Tabelle 2: *N*-Alkyl-3,4-dihydroxyppyrrrol-2,5-dicarbonsäurediethylester **6**

Struktur 6	R	Ausbeute/%
	-CH ₃	61
	-CH ₂ CH ₃	73
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	46
		67

Die Einführung der Alkylendioxybrücke in die Zwischenstufe **6** ist auf verschiedene Weise möglich (Bild 3). Die Ethylen- und Propylendioxybrücke kann durch Umsetzung der Dihydroxyverbindungen **6** mit den entsprechenden Alkyldihalogeniden aufgebaut werden. 3,4-(2,2-Dialkyl-1,3-propylendioxy)pyrrole **7c** sind auf diesem Weg nicht zugänglich. Zur Synthese dieser Produkte wurde eine Methode unter den Bedingungen der Mitsunobu-Reaktion erarbeitet.

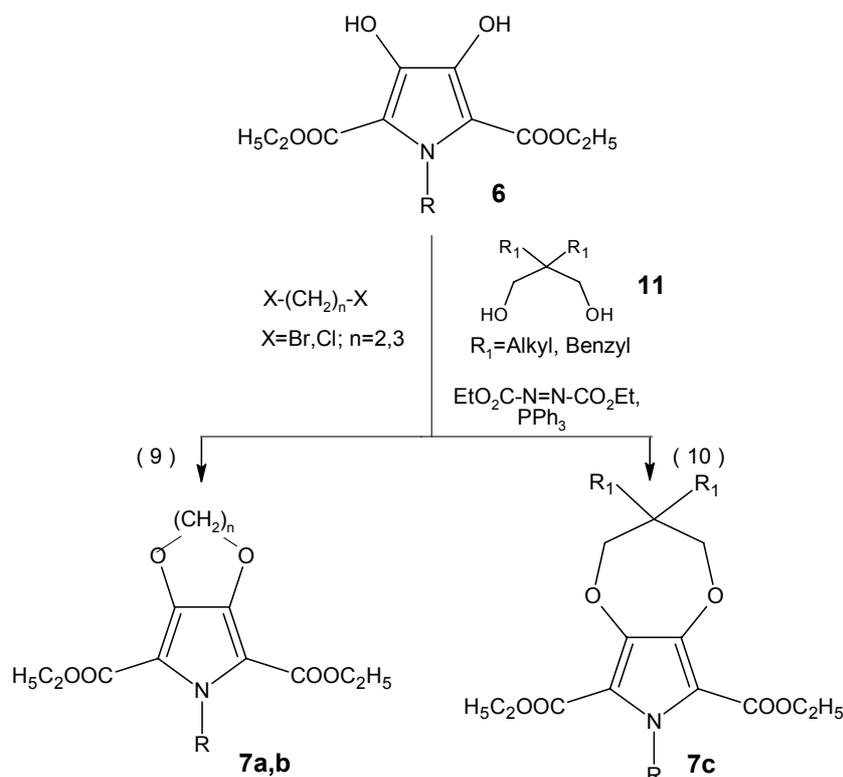


Bild 3: Ringschluss zu 3,4-Alkylendioxy-pyrrol-Derivaten **7**

Die Mitsunobu-Reaktion unter Verwendung von Triphenylphosphin und Azodicarbonsäure-diethylester ist ein wichtiges synthetisches Instrument zur Transformation von Alkoholen zu Estern, Ethern, Aminen und Thioethern unter milden, im wesentlichen neutralen Reaktionsbedingungen. Die Reaktion des relativ aciden Diols **6** als ein Nucleophil mit 2,2-Dialkyl-1,3-propandiol bzw. 2,2-Dibenzyl-1,3-propandiol unter Standard-Mitsunobu-Bedingungen ist in Bild 4 veranschaulicht.

Die bei dieser Reaktion eingesetzten 2,2-Dialkyl-1,3-propandiole sind kommerziell verfügbar. 2,2-Dibenzyl-1,3-propandiol **11a** wurde in zwei Reaktionsschritten aus Diethylmalonat **12** hergestellt. Diethylmalonat **12** wird gemäß Bild 5 in Gegenwart von Natriumethanolat mit Benzylchlorid dibenzyliert und anschließend mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **11a** reduziert (11).

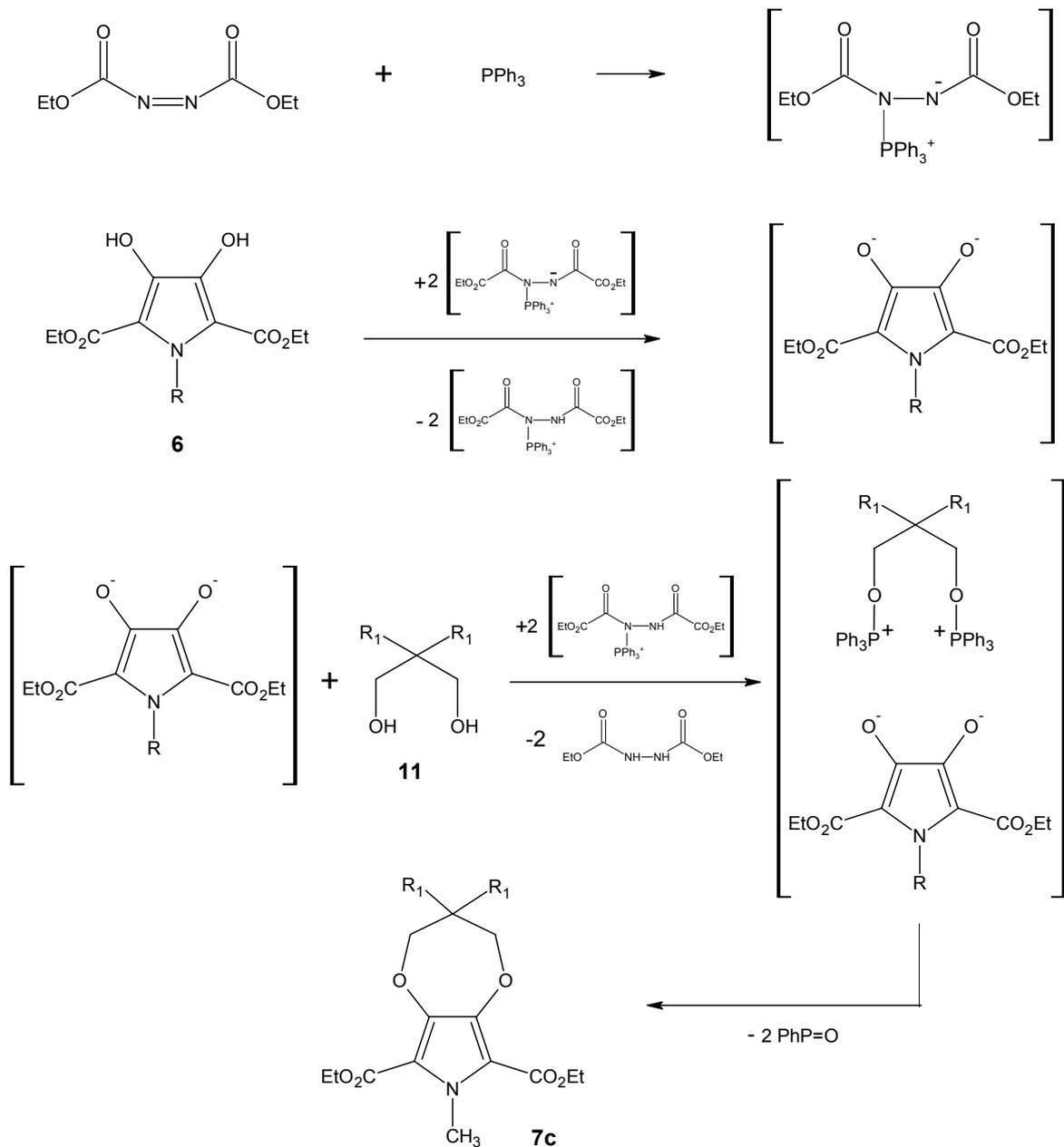


Bild 4: Mechanismus des Mitsunobu-Ringschlusses zu 3,4-Alkyldioxy pyrrol-Derivaten **7c**

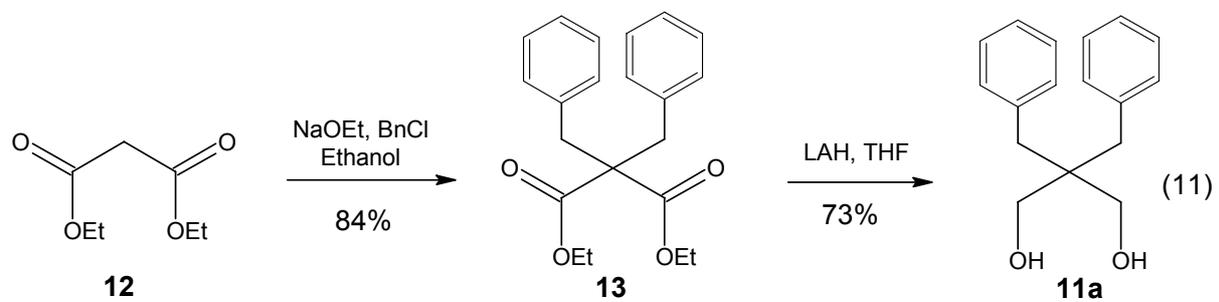
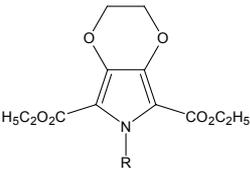
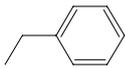
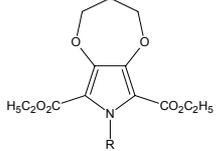
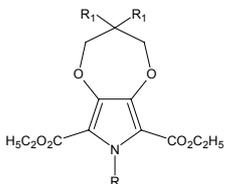
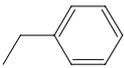


Bild 5: Darstellung von 2,2-Dibenzyl-1,3-propanediol **11a**

Durch Verseifung der beiden Estergruppen der 3,4-Alkylendioxyppyrroldicarboxylate **7** (siehe Bild 2) werden die Dicarbonsäuren **9** erhalten, die anschließend durch eine Decarboxylierung in die entsprechenden polymerisationsfähigen Dialkylendioxyppyrrrol-Monomere **10** überführt werden können.

Tabelle 3: Diethyl *N*-Alkyl-3,4-alkylendioxyppyrrrol-2,5-dicarboxylate **7**

Verbindung/ Nr. Struktur	R	R ₁	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/%
7a 	H ^(a)		1.)1,2-Dibromethan, K ₂ CO ₃ , DMF 2.)TFA, Anisol, H ₂ SO ₄	81 87
	-CH ₃		1,2-Dibromethan, K ₂ CO ₃ , DMF	50
	-CH ₂ CH ₃		1,2-Dibromethan, K ₂ CO ₃ , DMF	68
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃		1,2-Dibromethan, K ₂ CO ₃ , DMF	56
				1,2-Dibromethan, K ₂ CO ₃ , DMF
7b 	-CH ₃		1,2-Dibrompropan, K ₂ CO ₃ , DMF	85
7c 	-CH ₃	-CH ₃	Mitsunobu	46
	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	Mitsunobu	40
	-CH ₃		Mitsunobu	61

(a) Diethyl 3,4-Ethylenedioxyppyrrrol-2,5-dicarboxylat **9** (R = H) wurde aus Diethyl *N*-Benzyl-3,4-ethylenedioxy-2,5-dicarboxylat **7a** (R=Bn) durch Abspaltung der Benzylschutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure hergestellt (5).

Die Umwandlung der Dicarboxylate **7** zu den Verseifungsprodukten **9** wurde entweder mit Natriumhydroxid in Ethanol oder mit ethanolisch-wässrigem Kaliumhydroxid durchgeführt (7). Im Falle des Diethyl *N*-Methyl-3,4-(2,2-dibutyl-1,3-propylenedioxy)ppyrrrol-2,5-dicarboxylates **9c** (R₁= -(CH₂)₃-CH₃) konnte kein stabiles Produkt isoliert werden. Die Decarboxylierung der Dicarbonsäuren **9** erfolgte bei 180°C unter Verwendung von Triethanolamin.

Tabelle 4: *N*-Alkyl-3,4-Alkylendioxyppyrrrol-2,5-dicarbonsäuren **9**

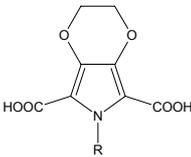
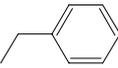
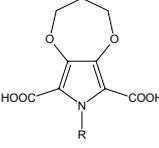
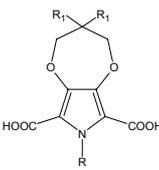
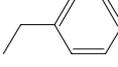
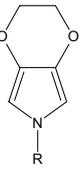
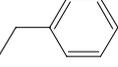
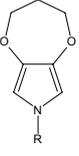
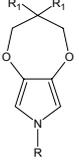
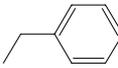
Struktur 9	R	R ₁	Ausbeute/%
<p>9a</p> 	H		90
	-CH ₃		73
	-CH ₂ CH ₃		84
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃		59
			79
<p>9b</p> 	-CH ₃		88
<p>9c</p> 	-CH ₃	-CH ₃	85
	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	--
	-CH ₃		49

Tabelle 5: *N*-Alkyl-3,4-Alkylendioxyppyrrrole **10**

Struktur 10	R	R ₁	Ausbeute/%
	H		20
	-CH ₃		80
	-CH ₂ CH ₃		83
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃		77
			56
	-CH ₃		91
	-CH ₃	-CH ₃	94
	-CH ₃		62

Es zeigte sich, dass 3,4-Alkylendioxythiophen **10** eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aufweisen. Dies erfordert ein Arbeiten unter inerten, sauerstofffreien Bedingungen. Sauerstoffanwesenheit führt vermutlich zur unkontrollierten Polymerisation der Monomere. Die Stabilität der Verbindungen **10** lässt sich durch Einführung von Substituenten am Stickstoffatom beeinflussen. Es zeigt sich, dass die Oxidationsempfindlichkeit mit zunehmender Größe des Substituenten am Stickstoffatom abnimmt. Als wenig geeignet für die angestrebte Polymerisation stellte sich EDOP = 3,4-Ethylendioxythiophen **10** (R = H) mit freier NH-Funktion heraus. Diese Verbindung ist auch unter inerten Bedingungen nicht lagerbar, da es schon durch geringste Spuren von Sauerstoff in Inertatmosphären oxidiert wurde. EDOP wurde daher auch in Abschnitt 3.2. nicht weiter untersucht.

3.1.1.2. Entwicklung von Darstellungsmethoden für 3,4-Alkylendioxythiophene

Zur Herstellung von substituierten 3,4-Propylendioxythiophenen wurden im Rahmen der Forschungsarbeiten zwei unterschiedliche Darstellungsmethoden erarbeitet (Syntheseweg 1 und 2, Bild 6 und 8).

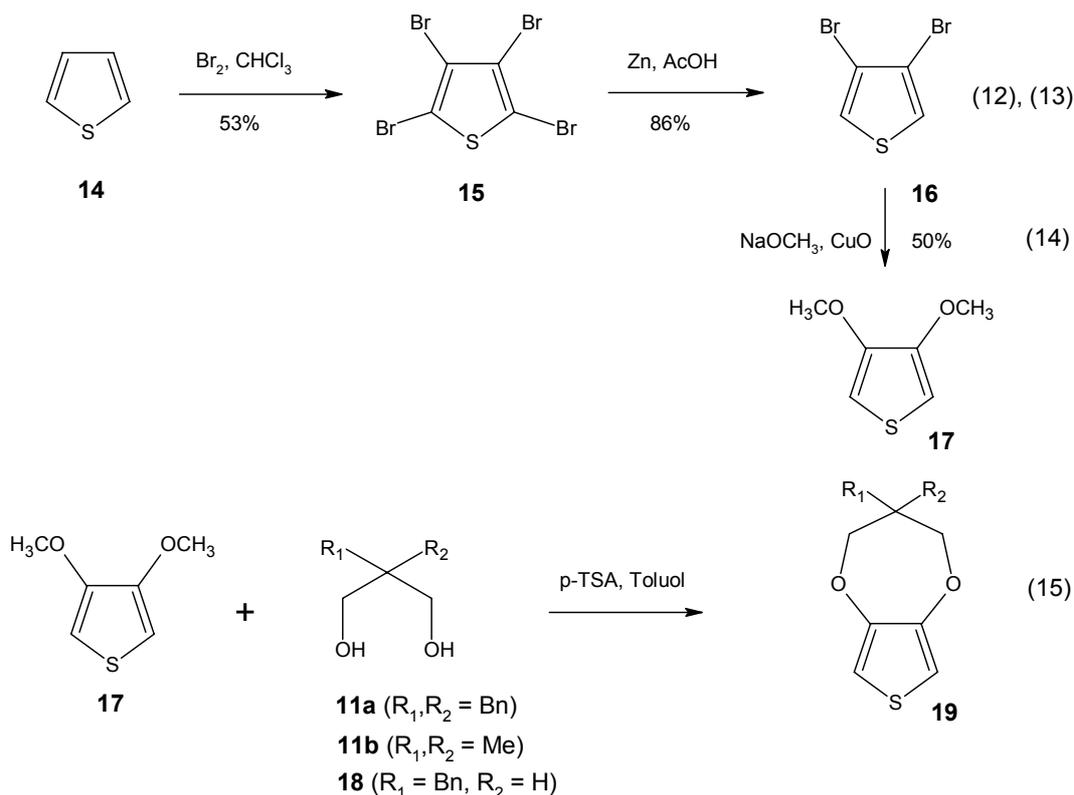


Bild 6: Aufbau substituerter Derivate von 3,4-Propylendioxythiophenen **19** – *Syntheseweg 1*

Syntheseweg 1:

Zunächst wird Thiophen **14** mit Brom in das vollständig bromierte Tetrabromthiophen **15** überführt (12). Die Bromatome in 2- und 5-Position der Verbindung **15** sind regioselektiv reaktiv eliminierbar (13). Das auf diesem Weg gut zugängliche 3,4-Dibromthiophen **16** wird in nucleophiler aromatischer Substitution mit Natriummethanolat bei Anwesenheit von Kup-

fer(II)-oxid als Katalysator in sehr langer Reaktionszeit, die auch durch andere Kupferkatalysatoren nicht verkürzt werden kann, in 3,4-Dimethoxythiophen **17** umgewandelt (14). Die Zwischenstufe **17** kann in einer Etheraustauschreaktion mit den substituierten 1,3-Propandiolen **11a,b**, **18** unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure (p-TSA) mit guten Ausbeuten in 3,4-Propylendioxythiophen-Derivate des Typs **19** umgewandelt werden (15). Das in Reaktion (15) eingesetzte 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol **11b** ist kommerziell erhältlich. 2-Benzyl-1,3-propandiol **18** wird analog der Umsetzung (11) aus Diethylmalonat **12** durch einfache Benzylieung und anschließende Reduktion des Ester **20** hergestellt (Bild 7).

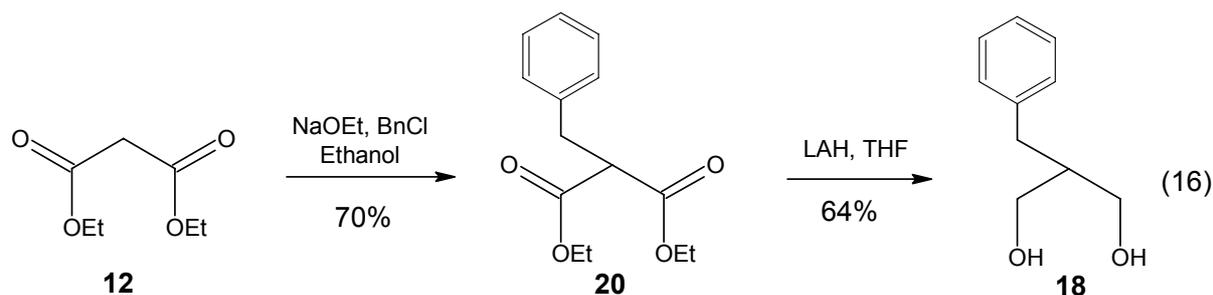


Bild 7: Synthese von 2-Benzyl-1,3-propandiol **18**

Tabelle 6: Substituierte 3,4-Propylendioxythiophene **19** nach *Syntheseweg 1*

Struktur 19	R ₁	R ₂	Ausbeute/% ⁽¹⁾
	H		76
			71

⁽¹⁾ Ausbeute bezogen auf Umsetzung (15)

Syntheseweg 2:

Bild 8 zeigt die Reaktionsschritte nach Syntheseweg 2. 2,2'-Thiodiessigsäure **21** wird in Gegenwart katalytischer Mengen Mineralsäure mit Ethanol in den Diethylester **22** umgewandelt (17), aus dem in einer Ringschlussreaktion mit Diethyloxalat **5** bei Anwesenheit von Natriumethanolat das Natriumsalz **23** des heterozyklisch-aromatischen Grundkörpers resultiert (18). Aus der Zwischenstufe **23** wird in saurer wässriger Lösung 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäurediethylester **24** erhalten (19). Die Zwischenstufe **24** reagiert unter Mitsunobu-Bedingungen mit 2-substituierten 1,3-Propandiolen **11a,b**, **18** zu den 3,4-(2,2-Dialkyl-1,3-propylendioxy)thiophenen **25** (20), die mit ethanolisch-wässrigem Kaliumhydroxid zu den Dicarbonsäuren **26** verseift werden können (21). Aus der Vorstufe **26** resultieren durch kupferkatalysierte, thermische Decarboxylierung polymerisierbare Thiophen-Monomere des Typs **19** (22).

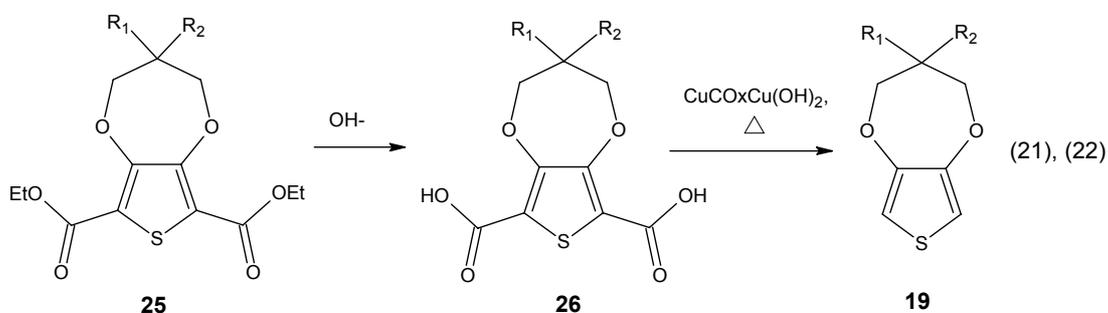
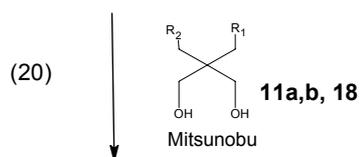
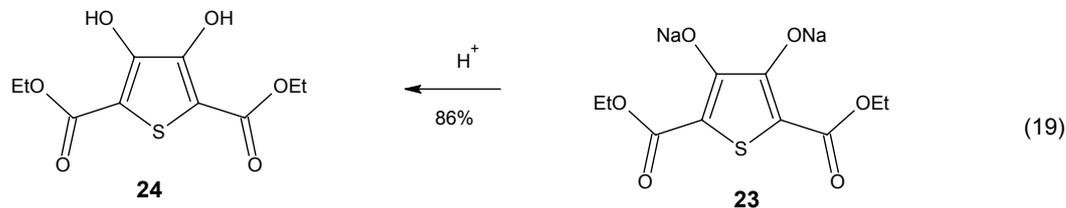
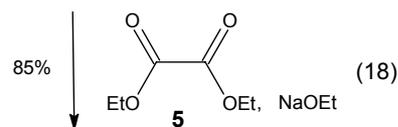
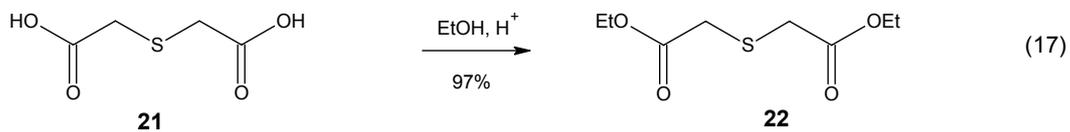


Bild 8: Aufbau substituierter Derivate von 3,4-Propylendioxythiophenen **19** – Syntheseweg 2

Tabelle 7: 3,4-Propylendioxythiophen-Derivate **25**, **26**, **19** nach Syntheseweg 2

Struktur	R ₁	R ₂	Ausbeute/%
	CH ₃	CH ₃	74
	H		68
			67
	CH ₃	CH ₃	79
	H		75
			68
	CH ₃	CH ₃	71
	H		--
			73

3.1.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen der einzelnen Syntheseschritte und Hochreinigung der Monomere

Bei der Optimierung der Darstellung polymerisierbarer Derivate von 3,4-Alkylendioxyppyrrolen und 3,4-Alkylendioxythiophenen kommt es darauf an, die Zahl der Syntheseschritte so gering wie möglich zu halten und die Ausbeuten der einzelnen Umwandlungsreaktionen maximal zu steigern, um so den Verbrauch an Chemikalien und organischen Lösungsmitteln zu minimieren und damit den Monomeraufbau ökonomisch effizient zu gestalten.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Darstellungsverfahren für 3,4-Alkylendioxyppyrrrol-Monomere **10** entsprechen diesen Anforderungen. Beim Aufbau von Monomeren des Typs **19** erweist sich Syntheseweg 2 als besonders vorteilhaft, da einerseits in den meisten Fällen höhere Gesamtausbeuten erzielt werden können und andererseits die präparativ sehr aufwendige Bromierungsreaktion (siehe Reaktion (12), Bild 6) umgangen werden kann.

Durch die Anwendung der Mitsunobu-Reaktion für den Ringaufbau beider heterozyklischen Systeme (Pyrrol, Thiophen) gelingt es durch den Einsatz von Triphenylphosphin den Ölanteil des Rohproduktes soweit zu verringern, dass sich die Aufarbeitung stark vereinfacht und die Zwischenstufen **7** und **25** durch Ausfällen in hohen Ausbeuten resultieren.

Die für die Elektropolymerisation hergestellten Pyrrol- und Thiophenmonomere müssen zur reproduzierbaren Herstellung elektrochromer Schichten in hochreinem Zustand vorliegen. Die Hochreinigung der Monomere erfolgt im Maßstab bis 10 g in der Regel durch präparative Säulenchromatographie oder mehrfache Umkristallisation. Einige flüssig anfallende Monomervorstufen können destillativ im Hochvakuum gereinigt werden.

Für strukturanalytische Untersuchungen wurden UV-, IR- und NMR-spektroskopische Methoden genutzt. Die Bestimmung des Reinheitsgrades erfolgte mittels HPLC und Elementaranalyse.

3.1.3. Erarbeitung chemischer Polymerisationsverfahren für 3,4-Alkylendioxyppyrrole und 3,4-Alkylendioxythiophene

Die im Rahmen des Projektes synthetisierten substituierten Pyrrol- und Thiophenmonomere lassen sich mit Hilfe verschiedener oxidierender Reagenzien, wie den Metallsalzen FeCl_3 , CuCl_2 oder KMnO_4 polymerisieren. Dabei werden im Gegensatz zur Neutralpolymerisation direkt leitfähige Materialien erhalten.

Da die synthetisierten Pyrrol- und Thiophen-Monomere in Wasser und in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol oder Acetonitril nahezu unlöslich sind, wurde die oxidative chemische Polymerisation unter inerten Bedingungen (Schutzgas: Argon) in wasserfreiem Chloroform durchgeführt (Bild 9). Die Durchführung der Polymerisation erfolgt mit 2,4-fachem stöchiometrischem Überschuss an FeCl_3 , wobei in Abhängigkeit von Molgewicht, Stoffmengenanteil des Oxidationsmittels und Monomerstruktur leitfähige Polymere erhalten werden (23). Das Polymermaterial **27** wird aus Methanol ausgefällt und durch kontinuierliche

Behandlung mit Wasser und Methanol von überschüssigem Oxidationsmittel und von niedermolekularen Oligomeren befreit.

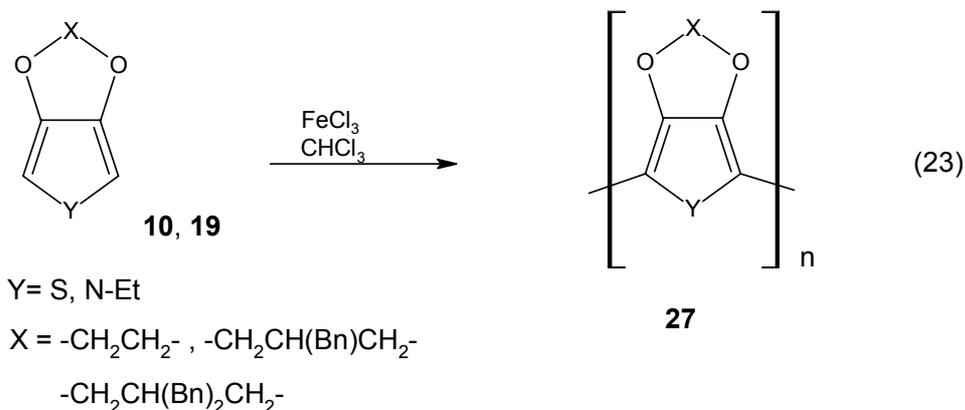


Bild 9: Chemisch-oxidative Polymerisation

Zur Charakterisierung der Polymere wurde die Molekulargewichtsverteilung durch Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Polymere weisen, bezogen auf Polystyrol als Standard Gewichtsmittel Mw der Molmassen von 11.700 bis 27.000 und Polydispersitäten von 2 bis 3 auf (Tabelle 8). Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels Widerstandsmessung mit der Vierspitzenmethode bestimmt.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen, Molgewichtsverteilung und Leitfähigkeit der Polymere **27**

Struktur 27	Y	X	Reaktions- bedingungen	y[%]	Mw	Polydis- persität	Leitfähigkeit* [Scm ⁻¹]
	N-Et	-CH ₂ -CH ₂ -	FeCl ₃ , CHCl ₃ / Ar/ RT/ 30 min	57			3,39x10 ⁻⁶
	S	-CH ₂ CH(Bn) ₂ CH ₂ -	FeCl ₃ , CHCl ₃ / Ar/ RT/ 30 min	87	11749	2,02	2,08x10 ⁻⁴
	S	-CH ₂ CH(Bn) ₂ CH ₂ -	FeCl ₃ , p-TSA, CHCl ₃ / Ar/ RT/ 30min	76	25263	2,08	---
	S	-CH ₂ CH(Bn) ₂ CH ₂ -	FeCl ₃ , CHCl ₃ / Ar/ 0°C/ 30 min	32	9368	1,87	1,80x10 ⁻⁴
	S	-CH ₂ CH(Bn) ₂ CH ₂ -	FeCl ₃ , CHCl ₃ / Ar/ 0°C/ 3 h	75	27047	1,97	4,01x10 ⁻⁴
	S	-CH ₂ CH(Bn)CH ₂ -	FeCl ₃ , CHCl ₃ / Ar/ RT/ 30 min	61			7,35x10 ⁻⁴

- *abgeschätzter Fehler: +-30%
- RT: Raumtemperatur, Mw: mittleres Molekulargewicht, y: Ausbeute

3.1.4. Untersuchungen zur Beschichtung von Funktionsgläsern mit durch chemische Polymerisation erzeugten Polymermaterialien

Neben der elektrochemischen Abscheidung kommen in der Technik eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren für Glasoberflächen, die in die großen Gruppen, physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), Chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Thermisches Spritzen, thermisch und thermochemische Verfahren sowie chemische und nasschemische Verfahren eingeteilt werden können, zum Einsatz.

Spin-Coating (Rotationsbeschichtung) zählt zu den nasschemischen Beschichtungsverfahren und ist eine Präparationsmethode, bei der flüssige oder pastöse Substanzen auf ein sehr schnell rotierendes Substrat aufgebracht werden. Infolge der auftretenden Fliehkräfte werden diese Substanzen unter gleichmäßiger Verteilung auf dem Substrat radial nach außen geschleudert.

Für die nasschemische Auftragung dünner Schichten von Polypyrrol- bzw. Polythiophen-Derivaten ist die Löslichkeit der Materialien in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser eine zwingende Voraussetzung. Die Löslichkeit wird durch spezielle Struktureigenschaften hervorgerufen und ist für organische Lösungsmittel gegeben, wenn der heterozyklische Ring aromatische Substituenten, hinreichend lange Alkylketten oder polare funktionelle Gruppen trägt. Im Hinblick auf die Eignung der Polymere für Spin-Coating-Prozesse wurde das Löslichkeitsverhalten der synthetisierten Polymere in einer Vielzahl von häufig für Polymere verwendeten Lösungsmitteln (THF, Ethanol, NMP, DMF, PC, Methoxyethanol, Butyrolacton, Methylisobutylketon, Dioxan) untersucht.

Es zeigte sich, dass die durch chemische, oxidative Polymerisation generierten Polypyrrole und Polythiophene **27** zur Herstellung dünner Schichten mittels Spin-Coating auf Glassubstraten prinzipiell wenig geeignet sind, da sie sich in den meisten der untersuchten Lösungsmittel nicht oder nur zu einem sehr geringen (< 0,5%) Teil lösen. Für Poly-Dibenzyl-ProDOT konnte in *N*-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid eine partielle Löslichkeit erreicht werden.

Die aus diesen Polymerlösungen durch Spin-Coating hergestellten Schichten sind nicht ausreichend homogen, was auf die geringe Löslichkeit der Polymere und kristalline Rückstände des Oxidationsmittels FeCl_3 zurückzuführen ist (siehe Bild 10). Die Einführung längerer Alkylketten ($> \text{C}_7$) sollte die Löslichkeit verbessern und damit die Bildung homogener Schichten begünstigen.



Bild 10: Poly-Dibenzyl-ProDOT-Schicht auf Quarzglas

3.2. Elektropolymerisation und elektrochrome Eigenschaften der leitfähigen Polymere

3.2.1. Experimentelle Details

Die grundlegenden Versuche zur Elektropolymerisation der verschiedenen vom Kooperationspartner IDM hergestellten Monomere wurden bei Gesimat an ITO beschichteten Glasproben vorgenommen. Das ITO (= zinndotiertes Indiumoxid) hatte einen Flächenwiderstand von 10 Ohm/sq., die Gläser (Lieferant Flabeg GmbH, Fürth am Wald) ein Format von 4 cm x 3,2 cm und eine Dicke von 1,5 mm. Das ITO wurde mit einem Kupferleitband kontaktiert. Die aktive Fläche war ca. 10 cm². Als Gegenelektroden wurde platinisiertes Titan eingesetzt. Als Bezugselektrode in wässrigen Elektrolyten diente eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, in organischen Elektrolyten wurde ein Silberdraht als Ag/Ag⁺-Quasireferenzelektrode verwendet. Zur Aufnahme zykl voltammeterischer Abscheidungskurven oder substanzcharakterisierender zykl voltammogramme diente ein potentiostat Voltalab PGZ 301. Galvanostatische oder potentiostatische Messungen erfolgten unter Nutzung eines Keithley-SourceMeters 2400. Zur Vermessung der schaltbaren, optischen Eigenschaften der abgetrennten Polymere und der mit ihnen hergestellten elektrochromen Elemente diente ein Shimadzu-Spektrometer UV1601PC.

Mit den leitfähigen Polymerfilmen auf ITO/Glas wurden dann standardmäßig zur weiteren Charakterisierung elektrochrome Elemente in Kombination mit der Halbzelle Glas/ITO/WO₃ durch Laminierung mit ionenleitender PVB-Folie hergestellt. Die Laminierung erfolgte unter Druck bei erhöhter Temperatur (120°C). Ein so erhaltenes elektrochromes Element wurden am äußeren Rand mit einem Epoxidharz abgedichtet.

Erfolgsversprechendere neue leitfähige Polymere wurden auch mit anderen elektrochromen Substanzen (Preussisch Blau PB, Polyanilin Pani, Poly-3-Methylthiophen) zu elektrochromen Elementen laminiert. Des Weiteren wurden verschiedene der neuen elektrochromen Polymere miteinander in einem elektrochromen Element kombiniert.

3.2.2. N-Benzyl-EDOP

Die Versuche bei Gesimat wurden mit N-Benzyl-EDOP gestartet. Vom Kooperationspartner IDM wurden 2,85 g des Monomers N-Benzyl-EDOP an Gesimat zur weiteren Untersuchung übergeben.

3.2.2.1. Elektropolymerisation

Erste Versuche zur Elektropolymerisation des N-Benzyl-EDOP wurden in Anlehnung an Literaturangaben über ähnliche Substanzen [SSR03] aus dem Elektrolyten Propylencarbonat (PC) durchgeführt.

Es zeigte sich aber, dass dabei keine Schichtbildung erfolgte, sondern ein lösliches Oxidationsprodukt gebildet wurde. Daher wurden in weiteren Versuchen Elektrolyte gesucht, in denen zwar das Monomer löslich, das elektropolymerisierte Produkt jedoch unlöslich ist. Getestet wurden zu diesem Zweck H_2O , γ -Butyrolacton (GBL), Tetrahydrofuran (THF) sowie Mischungen dieser Substanzen (und auch PC). Die besten Polymerfilme wurden aus einer Mischung $\text{H}_2\text{O}:\text{GBL} = 4:1$ hergestellt.

Die zykl voltammetrische Abscheidung des N-Benzyl-EDOP aus diesem Mischelektrolyten führte zur Schichtbildung. Bild 11 zeigt die ersten Zyklen des CV der Abscheidung von Poly-N-Benzyl-EDOP. Man erkennt das typische Wachstum der Redoxpeaks des auf der Arbeitselektrode erzeugten leitfähigen Polymers. Visuell erkennt man, dass sich eine violett-farbige Schicht bildet, die auf dem ITO haftet. Die Abscheidungsversuche haben weiterhin gezeigt, dass offenbar das Lösungsmittel auch erheblichen Einfluss auf die elektrochrome Färbung der sich bildenden Polymere hat. In PC hergestellte Polymere schalten braun, während in GBL/ H_2O elektropolymerisierte Filme sich beim Schalten violett/grau färben.

Die Aufnahme eines CV von Poly-N-Benzyl-EDOP in $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ (Bild 12) zeigt das typische Verhalten eines leitfähigen Polymers, welches als Film auf einer Elektrode abgeschieden ist. Bei der Aufnahme des CV ist eine farbliche Schaltung zwischen violett und grau sichtbar. Diese beiden unterschiedlich gefärbten Oxidationszustände des Poly-N-Benzyl-EDOP zeigt auch Bild 13. Weitere Versuche erfolgten dann nur noch mit diesem Elektrolyten.

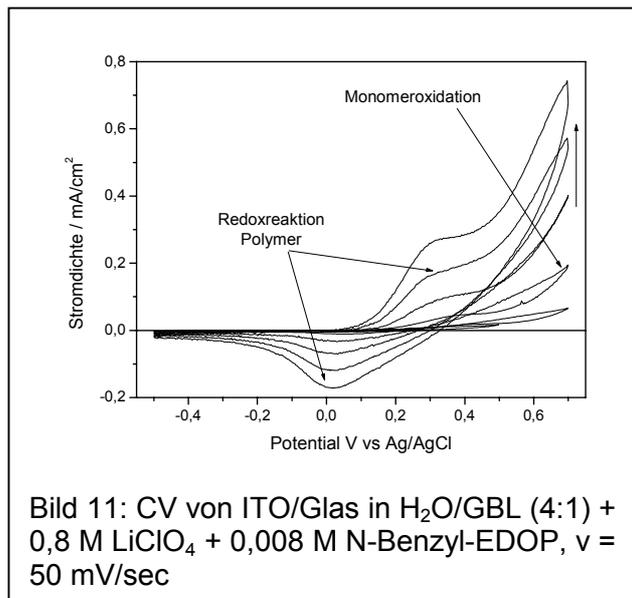


Bild 11: CV von ITO/Glas in $\text{H}_2\text{O}/\text{GBL} (4:1) + 0,8 \text{ M LiClO}_4 + 0,008 \text{ M N-Benzyl-EDOP}$, $v = 50 \text{ mV/sec}$

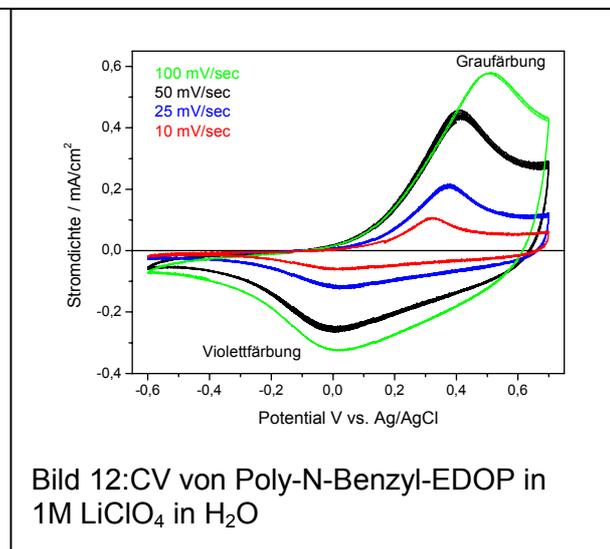


Bild 12: CV von Poly-N-Benzyl-EDOP in 1 M LiClO_4 in H_2O

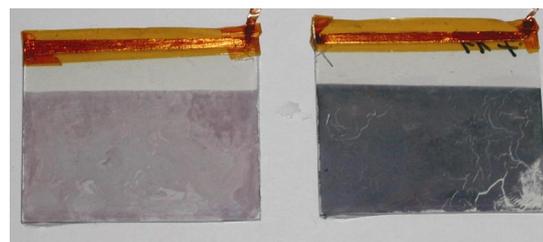


Bild 13: Poly-N-Benzyl-EDOP auf ITO/Glas: links reduziert, rechts oxidiert

3.2.2.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Bild 14 zeigt die beiden Schaltzustände eines elektrochromen Elementes Poly-N-Benzyl-EDOP / ionenleitendes PVB / WO_3 . Es gibt keinen entfärbten Zustand sondern das Element schaltet zwischen graublau (+1,4 V: WO_3 reduziert und Poly-N-Benzyl-EDOP oxidiert) bzw. violett (-1,4 V: WO_3 oxidiert und Poly-N-Benzyl-EDOP reduziert). Wolframoxid selbst schaltet zwischen blau (reduziert) und farblos (oxidiert). Bild 15 zeigt die Transmissionsspektren dieses elektrochromen Elementes. Die Transmissionsänderung bei 550 nm ist mit nur 3,37% sehr klein. Die höchste Transmissionsänderung im untersuchten Spektralbereich liegt bei 733 nm und beträgt 13,91%.



Bild 14: Photo eines elektrochromen Elementes mit WO_3 und Poly-N-Benzyl-EDOP, links: WO_3 reduziert, rechts WO_3 oxidiert

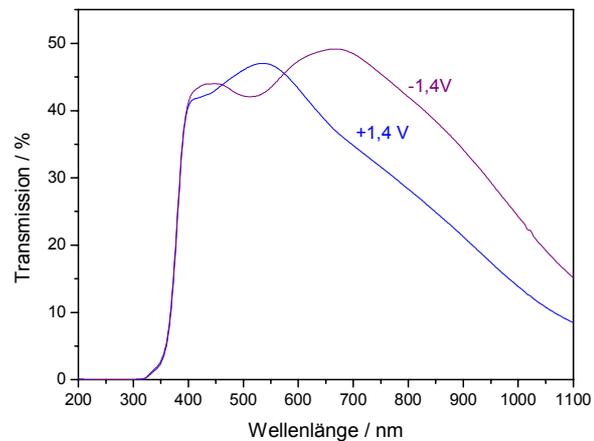


Bild 15: Transmissionsspektrum eines elektrochromen Elementes mit WO_3 und Poly-N-Benzyl-EDOP, +1,4V: WO_3 reduziert, -1,4 V WO_3 oxidiert

3.2.2.3. Bewertung

N-Benzyl-EDOP lässt sich in geeigneten Elektrolyten elektropolymerisieren.

Die erzeugten Schichten sind redoxaktiv und lassen sich elektrochemisch reversibel zwischen einer violetten reduzierten und einer grauen oxidierten Form schalten. Der Schaltheub ist aber sehr gering.

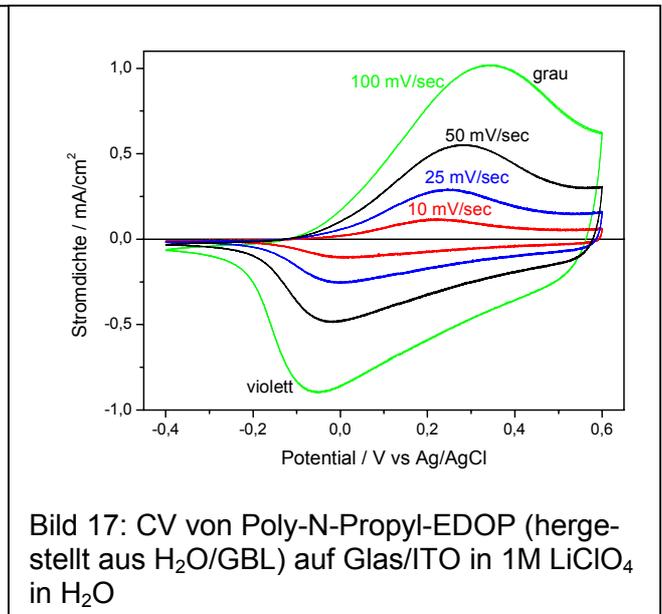
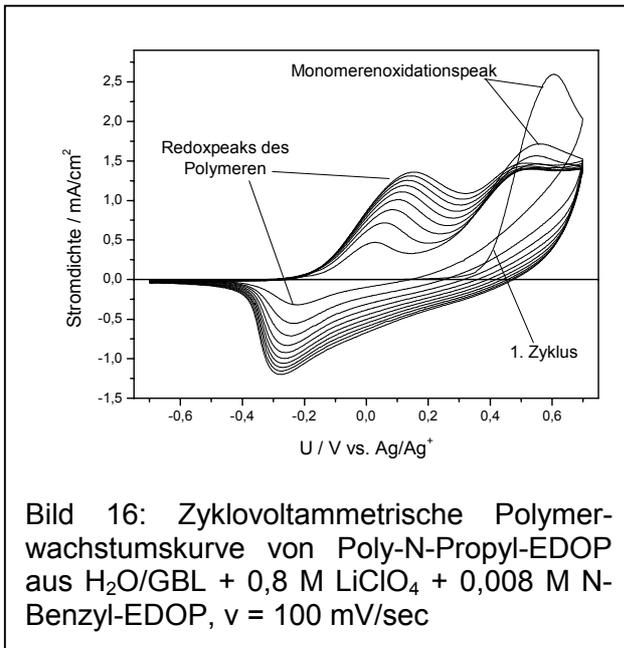
Mit Wolframoxid als komplementär elektrochromen Material und ionenleitender PVB-Folie hergestellte Elemente schalten zwischen graublau und violett, ebenfalls mit geringem Schaltheub. Für praktische elektrochrome Anwendungen ist Poly-N-Benzyl-EDOP daher nach den vorliegenden Ergebnissen nicht geeignet.

3.2.3. N-Propyl-EDOP

Das nächste untersuchte Monomer war N-Propyl-EDOP. Die Benzylgruppe (C_6H_5) als N-Substituent des EDOP war hier durch eine kleinere Propylgruppe (C_3H_7) ersetzt. Es wurden vom Kooperationspartner IDM 1,2 g dieses Materials zur Verfügung gestellt.

3.2.3.1. Elektropolymerisation

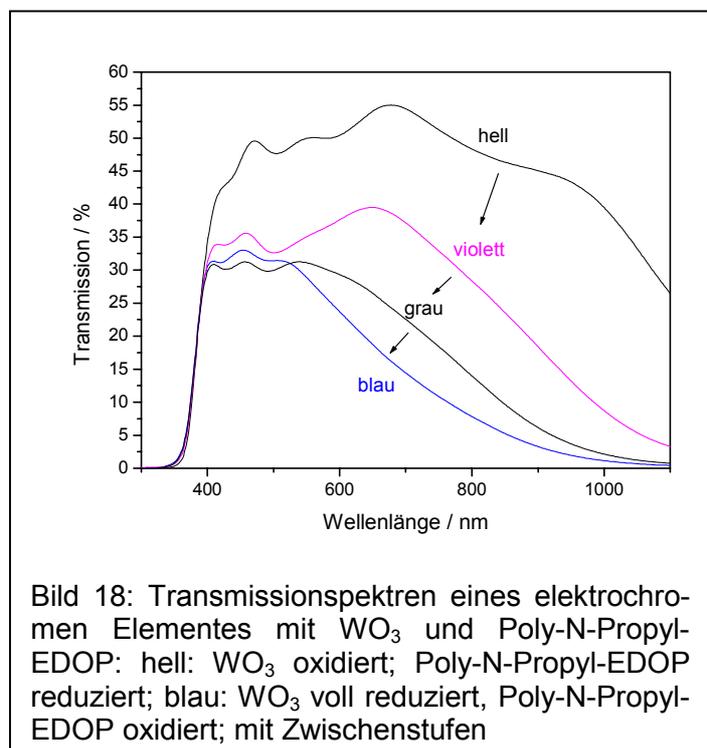
Obwohl N-Propyl-EDOP im Gegensatz zu N-Benzyl-EDOP auch aus PC abscheidbar war, wurden die qualitativ besseren Poly-N-Propyl-EDOP-Schichten auch aus dem H₂O-GBL-Elektrolyten erzeugt. Ein typisches Abscheidungs-CV zeigt Bild 16. Die elektrochemische Schaltung dieses Polymers in H₂O + 1M LiClO₄ zeigt Bild 17. Man erkennt auch hier das typische CV-Verhalten eines elektroaktiven leitfähigen Polymers.

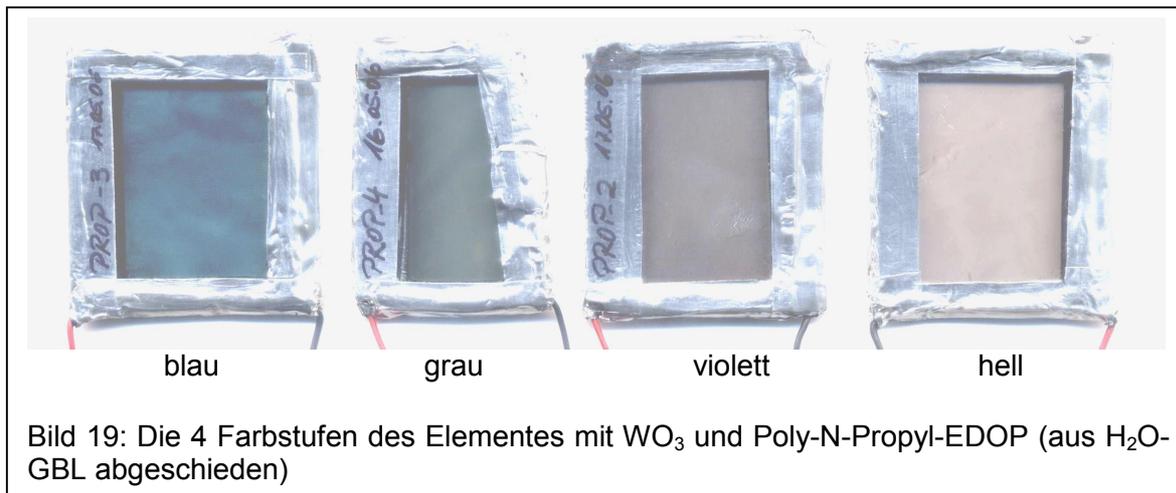


Das aus H₂O/GBL hergestellte Poly-N-Propyl-EDOP schaltet farblich nur zwischen violett und grau, also anders, als der aus PC hergestellte Film, der zwischen grün, violett und grau schaltete.

3.2.3.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Bild 18 zeigt die Transmissionsspektren eines so hergestellten Elementes in den 4 verschiedenen Farben, die beim Schalten durchlaufen werden. Visuell (also mit dem Auge) erscheint die farbliche Änderung allerdings recht gering. Das wird aus Bild 19 recht gut ersichtlich, indem Fotos der 4 Farbzustände aus Bild 18 dargestellt sind. Man erkennt aus Bild 19 auch, dass der entfärbte Zustand unzureichend hell ist.





Die stärkste Transmissionsänderung des Elementes mit WO₃ und Poly-N-Propyl-EDOP (aus H₂O-GBL abgeschieden) erfolgt bei 920 nm. Sie beträgt hier 41,8 % (Färbungswirkungsgrad: 273 cm²/C). Der Färbungswirkungsgrad bei 550 nm beträgt 53,1 cm²/C. Der höchste Färbungswirkungsgrad wird mit 403,2 cm²/C bei 1099 nm erreicht. Das Poly-N-Propyl-EDOP hat relativ schlechte Färbungswirkungsgrade. Die recht guten Werte im nahen infraroten Spektralbereich sind hauptsächlich auf das WO₃ zurückzuführen.

3.2.3.3. Bewertung

N-Propyl-EDOP lässt sich in geeigneten Elektrolyten elektropolymerisieren. Die erzeugten Schichten sind redoxaktiv und können elektrochemisch reversibel zwischen einer reduzierten und einer oxidierten Form geschaltet. Der Schaltheub ist höher, als beim N-Benzyl-EDOP. Mit Wolframoxid als komplementär elektrochromen Material und ionenleitender PVB-Folie hergestellte Elemente schalten zwischen blaugrau und hellviolett. Für praktische elektrochrome Anwendungen ist Poly-N-Propyl-EDOP daher nach den bisher vorliegenden Ergebnissen schon besser geeignet, als N-Benzyl-EDOP, aber noch nicht wirklich nutzbar. Eine weitere Verkleinerung des Substituenten sollte evtl. ein noch besser geeignetes Polymer erbringen.

3.2.4. N-Ethyl-EDOP

Da durch Ersatz des Benzylsubstituenten durch eine Propylgruppe schon eine Verbesserung der Schalteigenschaften erreicht wurde, sollte nun durch eine weitere Verkürzung des Substituenten zum Ethyl in dieser Richtung weiterexperimentiert werden. Vom Kooperationspartner IDM wurden 1,6 g N-Ethyl-EDOP zur Verfügung gestellt.

3.2.4.1. Elektropolymerisation

Die zykovoltammetrische Abscheidung aus PC (Bild 20) funktioniert beim N-Ethyl-EDOP besser, als bei N-Benzyl- und N-Propyl-EDOP. Es entsteht ein grau-violettes Polymer, dass sich sehr gut auf die Elektrode aufzieht. Das Material schaltet elektrochemisch zwischen 3 Farben: grün (reduziert) – violett – grau (oxidiert), also ganz ähnlich wie Poly-N-Propyl-EDOP, aus PC hergestellt.

Bild 21 zeigt die aufgenommenen Spektren, Bild 22 das Foto der 3 Farbstufen des Polymeren.

Obwohl visuell recht große Farbunterschiede zu erkennen sind (Bild 22), ist der Schalthub im Transmissionsspektrum ziemlich klein (Bild 21).

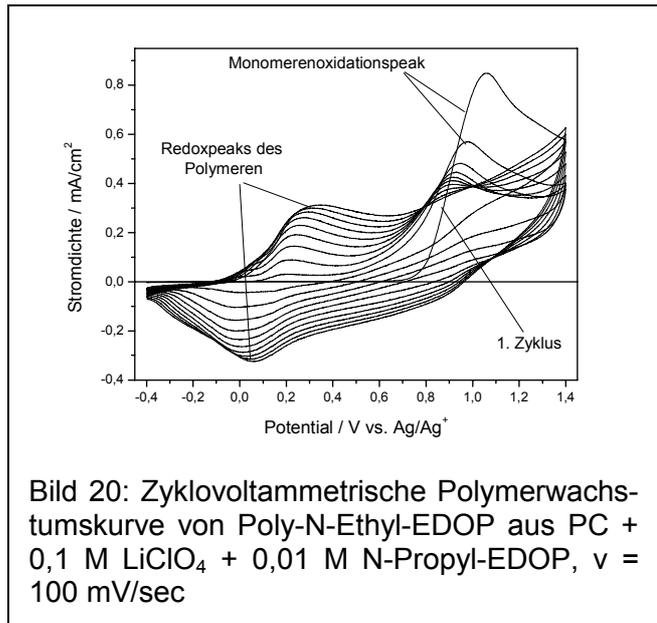


Bild 20: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Ethyl-EDOP aus PC + 0,1 M LiClO₄ + 0,01 M N-Propyl-EDOP, $v = 100$ mV/sec

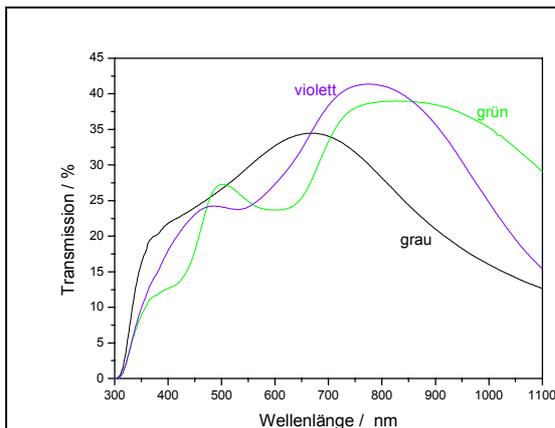


Bild 21: Transmissionsspektren von Poly-N-Ethyl-EDOP auf Glas/ITO in den unterschiedlich gefärbten Oxidationszuständen

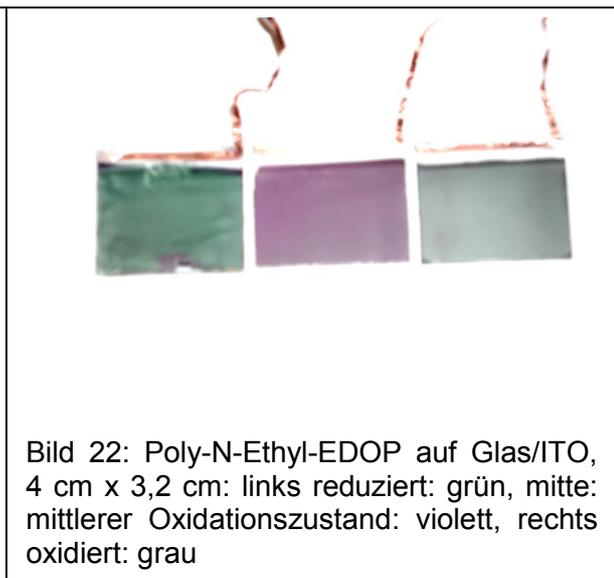


Bild 22: Poly-N-Ethyl-EDOP auf Glas/ITO, 4 cm x 3,2 cm: links reduziert: grün, mitte: mittlerer Oxidationszustand: violett, rechts oxidiert: grau

3.2.4.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Bild 23 zeigt die Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit WO₃ und Poly-N-Ethyl-EDOP in 3 Färbungszuständen. Das Element schaltet von hellgrün über grau, grau-violett, grau nach graublau.

Der Schalthub des Elementes ist wesentlich besser, als der der einzelnen Polymerelektrode. Dieser Schalthub wird jedoch hauptsächlich durch die WO₃-Gegenschicht erzeugt. Die stärkste Transmissionsänderung von 55,8 % erfolgt bei 827 nm. Bei 550 nm beträgt sie nur 26,6 %. Die Färbungswirkungsgrade sind daher bei 827 nm: 144,6 cm²/C und bei 550 nm: 40,7 cm²/C. Der höchste Färbungswirkungsgrad beträgt im gemessenen Spektralbereich 322 cm²/C bei 1100 nm und ist klar vom WO₃-dominiert. Schaltzeit und Färbungswirkungsgrad

sind nicht besser als bei unserem bisherigen PB/WO_3 -System und für elektrochrome Elemente, basierend auf polymeren Materialien zu niedrig..

3.2.4.3. Bewertung

N-Ethyl-EDOP lässt sich aus geeigneten Elektrolyten polymerisieren. Mit Wolframoxid als komplementär elektrochromen Material und ionenleitender PVB-Folie hergestellte Elemente schalten zwischen grün, violett, grau und blau-grau. Ein sinnvoller Anwendungs-

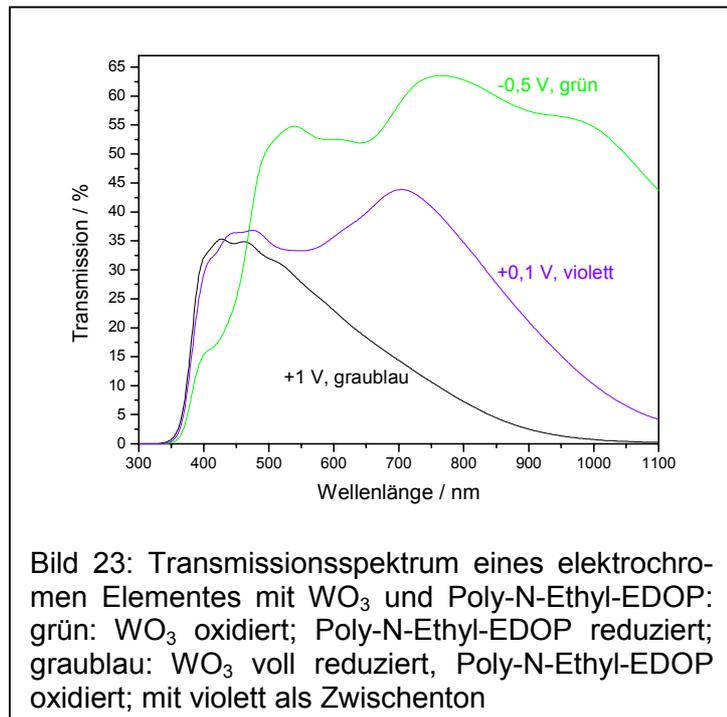


Bild 23: Transmissionsspektrum eines elektrochromen Elementes mit WO_3 und Poly-N-Ethyl-EDOP: grün: WO_3 oxidiert; Poly-N-Ethyl-EDOP reduziert; graublau: WO_3 voll reduziert, Poly-N-Ethyl-EDOP oxidiert; mit violett als Zwischenton

fall wird durch diese Farbwechsel nicht nahegelegt. Weitere Experimente, dieses Polymer mit einem anderen komplementär elektrochromen Material (Pani) zu kombinieren, waren nicht erfolgreich. Die Ergebnisse zu Poly-N-Ethyl-EDOP wurden auch veröffentlicht [KRF07].

3.2.5. N-Methyl-EDOP

Aus der Gruppe der N-substituierten EDOP-Derivate wurde als nächstes das N-Methyl-EDOP untersucht. Damit wurde an dieser Stelle nun der kleinst möglich Alkylsubstituent (CH_3) gewählt. Für diese Versuche wurde vom Kooperationspartner IDM 160 mg des Monomeren zur Verfügung gestellt.

3.2.5.1. Elektropolymerisation

Es wurde wiederum als erstes die Abscheidung aus PC untersucht. Wie bei den letzten EDOP-Derivaten funktioniert auch hier die Abscheidung gut. Bild 24 zeigt eine entsprechende CV-Abscheidungskurve. Allerdings geht in diesem Fall ein gelb-braun-gefärbtes Nebenprodukt wieder in Lösung, vermutlich lösliche Oligomere. Während der zyklischen Abscheidung wechselt die Farbe der Polymerschicht zwischen violett (reduziert) und grau (oxidiert)

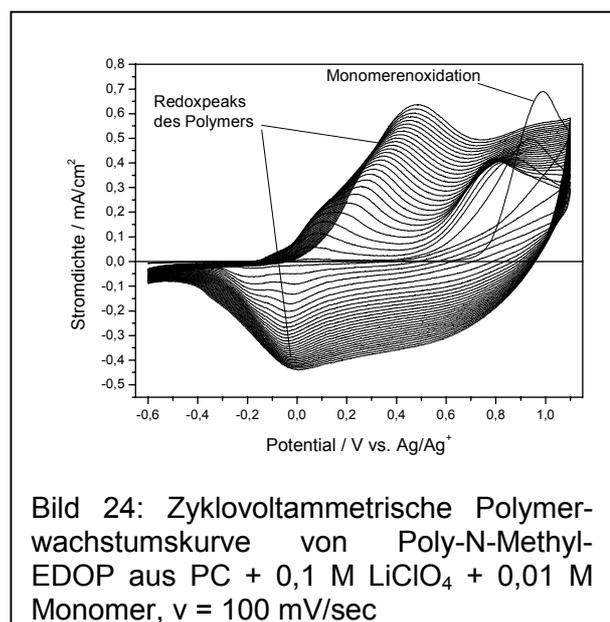


Bild 24: Zyklovoltammetrische Polymerwachstumskurve von Poly-N-Methyl-EDOP aus PC + 0,1 M LiClO_4 + 0,01 M Monomer, $v = 100 \text{ mV/sec}$

In $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4$ schaltet die aus PC abgeschiedene Schicht zwischen grün (reduziert), violett (mittlerer Oxidationszustand) und grau (oxidiert), also genau wie beim Poly-N-Ethyl-EDOP. Potentialsprungexperimente im gleichen Elektrolyten ($\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4$) ergaben bei $-0,6 \text{ V}$: Grün-, 0 V : Violett- und bei $+0,6 \text{ V}$: Graufärbung. Das visuelle Aussehen der 3 Farbstufen des Poly-N-Methyl-EDOP ist dem Poly-N-Ethyl-EDOP sehr ähnlich.

3.2.5.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Es wurden im weiteren elektrochrome Elemente mit N-Methyl-EDOP und WO_3 als elektrochrome Partnerschichten untersucht.

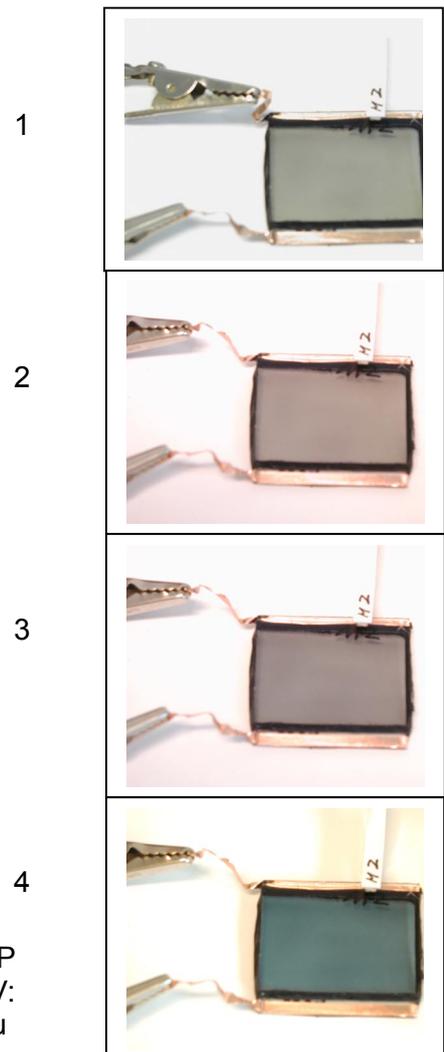
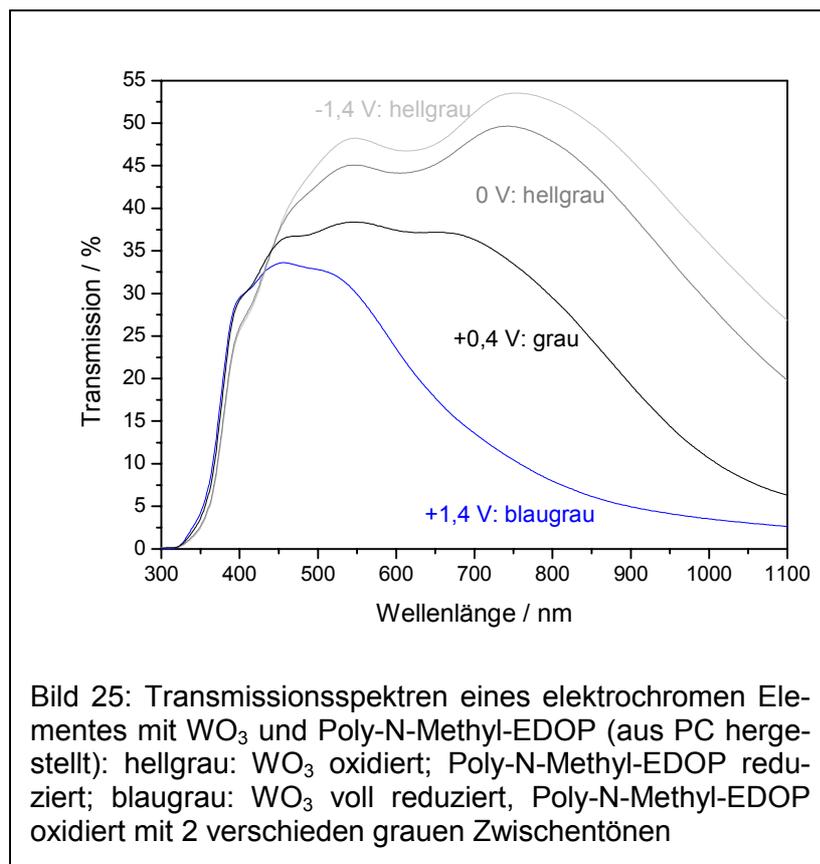


Bild 26: Elektrochromes Element mit Poly-N-Methyl-EDOP und WO_3 in verschiedenen Färbungszuständen: 1: $+1,4 \text{ V}$: hellgrau, 2: 0 V : hellgrau, 3: $+0,4 \text{ V}$: grau; 4: $+1,4 \text{ V}$: blaugrau

Bild 25 zeigt die Transmissionsspektren verschiedener Schaltzustände, Bild 26 die dazugehöriger Fotos. Es ist wiederum ersichtlich, dass die Schaltung durch das WO_3 dominiert wird. Im Unterschied zum Poly-N-Ethyl-EDOP erscheint hier beim Poly-N-Methyl-EDOP der grüne Farbton im Element mit WO_3 nicht und auch die Zwischentöne sind weit weniger violett gefärbt. Die stärkste Transmissionsänderung erfolgt bei 802 nm mit $44,6 \%$. Bei 550 nm beträgt sie nur $18,3 \%$. Die Färbungswirkungsgrade sind bei 802 nm : $203 \text{ cm}^2/\text{C}$ und bei 550 nm :

51,2 cm²/C. Der höchste Färbungswirkungsgrad beträgt im gemessenen Spektralbereich 250 cm²/C bei 1055 nm (WO₃-dominiert).

3.2.5.3. Bewertung

N-Methyl-EDOP lässt sich aus geeigneten Elektrolyten polymerisieren. Das aus PC abge- schiedene Polymer ist elektroaktiv und lässt sich reversibel zwischen den Farben Grün (re- duziert), Violett und Grau (oxidiert) schalten. Das entspricht in etwa dem Verhalten des aus PC abge- schiedenen N-Propyl- und N-Ethyl-EDOP.

Mit komplementärem Wolframoxid und ionenleitender PVB-Folie hergestellte Elemente schalten zwischen hellgrau und blaugrau. Eine sinnvolle Anwendung wird bei diesem Materi- al durch diese Farbwechsel momentan nicht gesehen.

3.2.6. N-Methyl-ProDOP

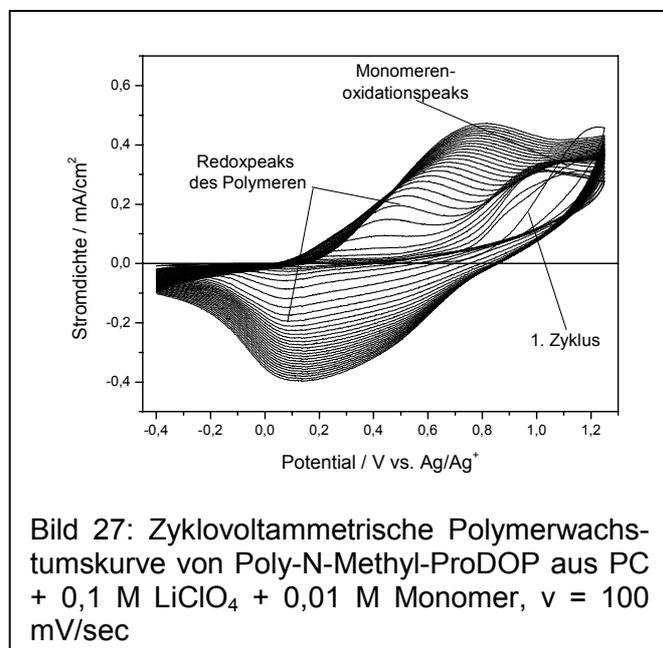
Da die Arbeiten mit den N-substituierten EDOP-Derivaten im Sinne der Zielstellung des Pro- jektes nicht erfolgreich waren, wurden im folgenden N-substituierte ProDOP-Derivate unter- sucht. Als konkrete Substanz wurde dafür N-Methyl-ProDOP ausgewählt. Vom Kooperati- onspartner IDM wurden 3 g Material zur Verfügung gestellt.

3.2.6.1. Elektropolymerisation

Die zykl voltammetrische Abscheidung erfolgte aus PC schnell und mit guter Schichtqualität. In der AbscheidungsLö- sung wechselt die Farbe des Films zwi- schen Violett (reduziert) und Grau (oxi- diert). Bild 27 zeigt das Zykl voltam- mogramm der Abscheidung, indem sich wieder das übliche charakteristische Verhalten bei der Abscheidung leitfähi- ger Polymere zeigt. Das optische und zykl voltammetrische Verhalten von Poly-N-Methyl-ProDOP ist sehr ähnlich dem Poly-N-Methyl-EDOP.

Die Schaltung in H₂O + 0,1 M LiClO₄

erfolgte zwischen violett (reduziert) und grau (oxidiert). Der grüne Zustand, wie bei den aus PC abge- schiedenen EDOP-Derivaten wird nicht gefunden. Diese Farben entsprechen weit- gehend denen, die in [WR06] für das Material angegeben sind.



3.2.6.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Zum weiteren Test dieses Polymeren wurden elektrochrome Elemente mit WO_3 -beschichteten Scheiben hergestellt. Bild 28 zeigt die Transmissionsspektren der Schaltung eines solchen Elementes. Man erhält im Element jetzt doch die grünliche Form von reduziertem Poly-N-Methyl-ProDOP, die bei der Einzelscheibe nicht gefunden wurde. Das verstärkt die Analogie zu den vorher untersuchten polymerisierten N-substituierten EDOP-Derivaten.

Die stärkste Transmissionsänderung erfolgt bei 848 nm mit 43,55 %. Bei 550 nm beträgt sie nur 2,7 %. Die Färbungswirkungsgrad ist

daher mit $119 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 848 nm deutlich größer als bei 550 nm: $5,2 \text{ cm}^2/\text{C}$. Der höchste Färbungswirkungsgrad im gemessenen Spektralbereich beträgt $245 \text{ cm}^2/\text{C}$ und liegt bei 1099 nm (WO_3 -dominiert). Das Farbenspiel des Elementes zeigt Bild 29, wobei in den Fotos nicht alle Farben wirklichkeitsgetreu wiedergegeben werden konnten.

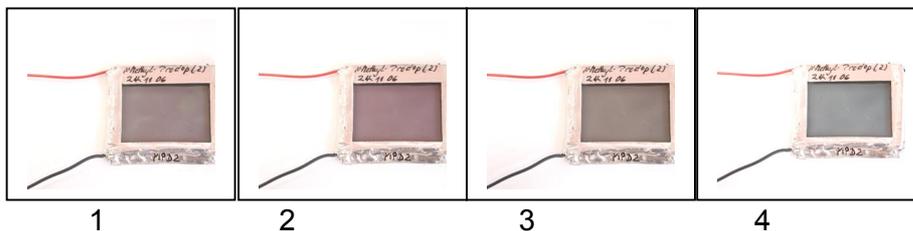
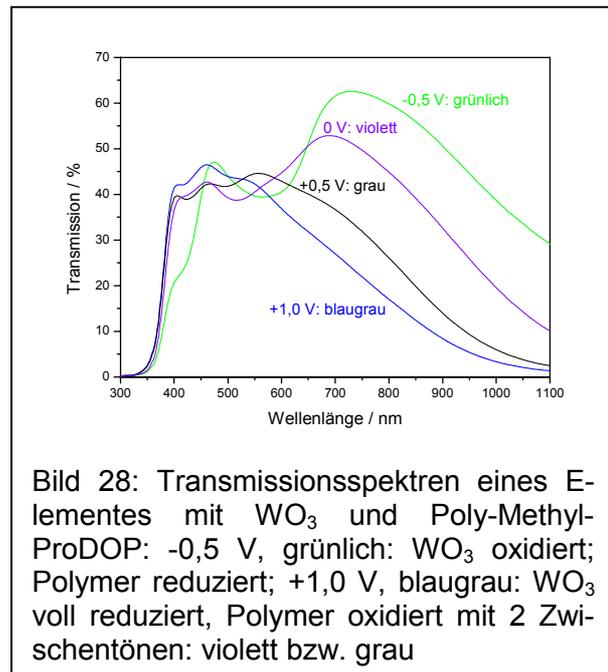


Bild 29: Elektrochromes Element mit Poly-N-Methyl-ProDOP und WO_3 sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen: 1: -0,5 V: grünlich, 2: 0 V: violett, 3: +0,5 V: grau, 4: +1,0 V: graublau

3.2.6.3. Bewertung

N-Methyl-ProDOP lässt sich aus geeigneten Elektrolyten (PC) elektropolymerisieren. Das aus PC abgeschiedene Polymer ist elektroaktiv und kann reversibel zwischen den Farben violett (reduziert) und grau (oxidiert) geschaltet werden.

Mit Wolframoxid als komplementärem elektrochromen Material und ionenleitender PVB-Folie hergestellte Elemente schalten zwischen grün, violett, grau und blaugrau. Ein sinnvoller Anwendungsfall wird durch diese Farbwechsel nicht nahegelegt.

Die Eigenschaften des Poly-N-Methyl-ProDOP sind sehr ähnlich denen, der vorher untersuchten verschiedenen Poly-EDOP-Derivate. Offenbar liefern die N-substituierten Poly-Alkylen-Dioxyppyrole generell keine hinreichend guten elektrochromen Eigenschaften: Der

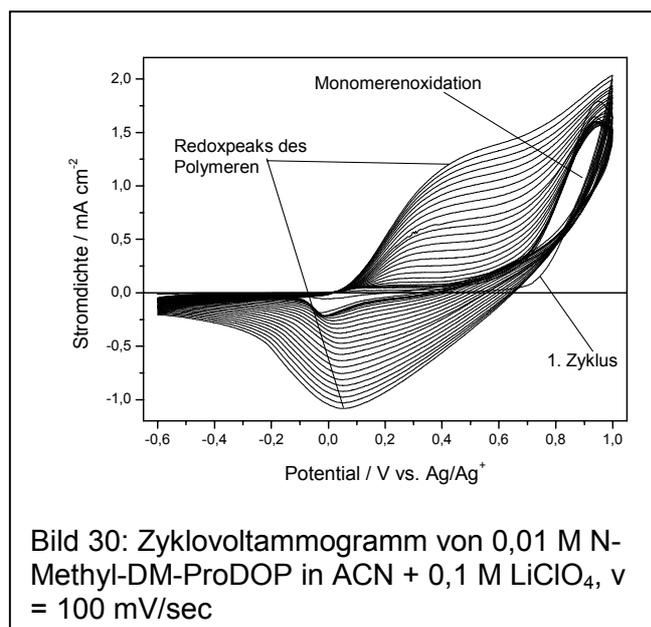
Färbungswirkungsgrad ist zu gering, sie schalten zwischen verschiedenen Farben und besitzen keinen ungefärbten Zustand.

3.2.7. N-Methyl-DM-ProDOP

Da sich bei den Arbeiten mit Poly-N-Methyl-ProDOP gezeigt hatte, dass beim Übergang vom Ethylendioxyppyrol (EDOP) zum Propylendioxyppyrol (ProDOP) Grundgerüst keine signifikanten Änderungen der elektrooptischen Eigenschaften erreicht werden konnten, wurde eine weitere Substitution in Angriff genommen. Das N-Methyl-ProDOP wurde am mittleren Kohlenstoffatom der Propylenbrücke durch 2 zusätzliche Methylgruppen verändert. Von diesem neuen N-Methyl-DM-ProDOP wurden für die elektrochemisch-optischen Versuche vom Kooperationspartner IDM 1,7 g Material zur Verfügung gestellt.

3.2.7.1. Elektropolymerisation

Ähnlich wie bei N-Benzyl-EDOP erfolgt auch bei N-Methyl-DM-ProDOP keine Schichtbildung aus PC. Bei der Elektropolymerisation aus GBL:H₂O und Acetonitril (ACN) gelingt es aber, Polymerschichten zu erzeugen.

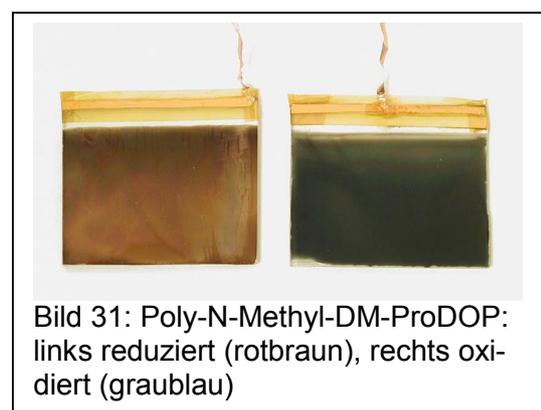


Einführung der 2 zusätzlichen Methylgruppen führte also zu einer wesentlichen Veränderung des Absorptionsverhaltens. Es wird jedoch auch hier kein entfärbter Zustand gefunden. Im Gegenteil, in beiden Oxidationszuständen liegen recht tiefe Färbungen vor.

Übliche zykovoltametrische Versuche mit Poly-N-Methyl-DM-ProDOP-Schichten auf ITO in H₂O + 0,1 M LiClO₄ gelingen nicht. Es findet keine

Das CV der Schichtbildung aus ACN zeigt Bild 30. Diese Schichten haften jedoch sehr schlecht am ITO/Glas-Substrat.

Bild 31 zeigt die Fotos von Poly-N-Methyl-DM-ProDOP auf ITO-Glas in den 2 verschieden gefärbten Oxidationszuständen. Diesmal ergibt sich ein andere Farbkombination (rotbraun - graublau) als bei allen anderen bisher untersuchten Poly-EDOP- und Poly-ProDOP-Derivaten (grün – violett - hellgrau). Die



Umladung statt und es erfolgt kein Farbwechsel. Dieses Phänomen trat bei den vorher untersuchten Materialien nicht auf. Wahrscheinlich ist es auf die schlechte Haftung der Schichten am Substrat zurückzuführen.

3.2.7.2. Herstellung elektrochromer Elemente

Zum ersten mal bei den Laminierungsversuchen im Projektablauf traten bei neu laminierten Elementen sehr schnell Delaminierungen auf. Sie waren auf die Ablösung der Polymerschicht vom ITO-Film zurückzuführen. Das bestätigt die vermutete geringe Haftung des Poly-N-Methyl-DM-ProDOT am ITO. Aufgrund dieser partiellen Delaminierungen waren nur Teile der hergestellten elektrochromen Elemente schaltbar.

Das elektrochrome Element mit WO_3 und Poly-N-Methyl-DM-ProDOT schaltet dabei im noch laminierten Restbereich zwischen rotbraun und graublau. Offenbar dominiert hier das Polymer das Schaltverhalten, da diese Farben annähernd denen des Polymers entsprechen. Die entsprechenden Spektren sind in Bild 32 dargestellt. Die stärkste Transmissionsänderung erfolgt bei 693 nm. Sie beträgt 14,6 %, ist also sehr gering. Bei 550 nm beträgt sie sogar nur 4,7 %. Die daraus

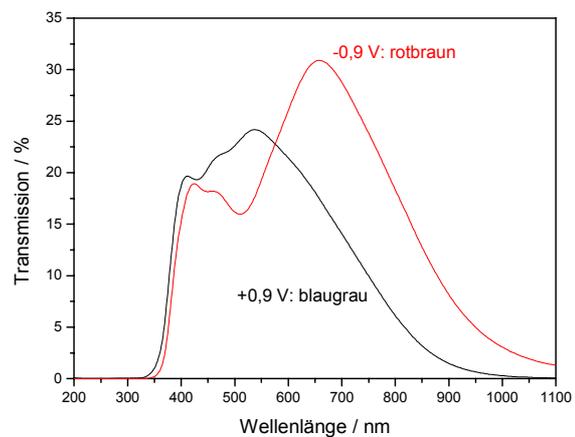


Bild 32: Transmissionsspektren eines Elementes mit WO_3 und Poly-Methyl-DM-ProDOP: - 0,9 V, rotbraun: WO_3 oxidiert; Polymer reduziert; +0,9 V, blaugrau: WO_3 reduziert, Polymer oxidiert

folgenden Färbungswirkungsgrade sind bei 693 nm: $83,4 \text{ cm}^2/\text{C}$ und bei 550 nm: $25,9 \text{ cm}^2/\text{C}$.

3.2.7.3. Bewertung

N-Methyl-DM-ProDOP lässt sich elektropolymerisieren. Je nach dem gewählten Elektrolyten entsteht ein lösliches Produkt (PC- und GBL-basierte Elektrolyte) oder ein Film des Polymeren auf der ITO-Elektrode (H_2O - oder ACN-basierte Elektrolyte). Die Haftung der erhaltenen Polymerfilme auf dem ITO ist aber sehr schlecht.

Das Polymer schaltet zwischen den Farben Rotbraun (reduziert) und Graublau (oxidiert). Es hat keinen entfärbten Zustand. Damit hergestellte elektrochrome Elemente haben nur einen geringen Schalhub. Sie sind aufgrund der Delaminationsneigung des Polymerfilms nicht stabil.

3.2.8. DM-ProDOT

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse mit den verschiedensten Derivaten der Alkylen-dioxypyrrol-Klasse, wurde diese Substanzkategorie verlassen und eine Substanz aus der

entsprechenden Alkylendioxythiophengruppe ausgewählt. Die Alkylendioxythiophene sind generell wesentlich besser bekannt als die entsprechenden Pyrrole. Ein einfacher Vertreter aus dieser Gruppe, das PEDOT ist ein auch kommerziell hergestelltes leitfähiges Polymer [KR05], zu dem es auch eine umfangreiche wissenschaftlich-technische Literatur gibt. Man kann sowohl das Monomer als auch eine Polymersuspension vom Hersteller HC Starck beziehen. Es ist jedoch auf Grund seiner elektrooptischen Eigenschaften (Schaltung zwischen hellblau und dunkelblau mit moderatem Schalhub) nicht für schaltbare, elektrochrome Fenster geeignet. Es wurde daher von uns im Rahmen dieses Projektes nicht mit untersucht.

Das von uns aus der Gruppe der Alkylendioxythiophene ausgewählte DM-ProDOT wurde ebenfalls bereits untersucht. Dabei hat man sehr gute elektrochrome Eigenschaften gefunden, die in die Richtung gehen, wie sie für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen nötig sind. Das Monomer ist jedoch nicht kommerziell erhältlich.

Vom Kooperationspartner IDM wurden für die orientierenden Versuche 0,6 g des Monomers DM-ProDOT zur Verfügung gestellt.

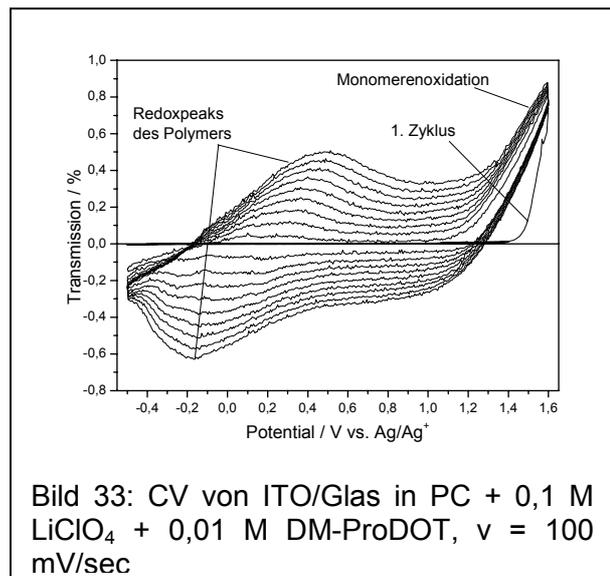
3.2.8.1. Elektropolymerisation

Da bei den bisherigen Versuchen in den meisten Fällen die elektrochemische Abscheidung der leitfähigen Polymere aus PC am besten funktionierte, wurde auch beim DM-ProDOT mit diesem Elektrolyten begonnen (Bild 33). Es wurden dabei Filme erhalten, die im reduzierten Zustand violett und im oxidierten Zustand fast farblos sind.

Das ist also das erste im Rahmen des Projektes untersuchte Monomer, welches ein elektrochromes Polymer liefert, welches den Anforderungen für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen entspricht.

Start der Monomerenoxidation im 1. Zyklus ist bei etwa +1,5 V. Dieser Wert ist wesentlich höher als bei den vorher untersuchten Pyrrolderivaten aus PC und zeigt die höhere Oxidationsstabilität der ansonsten ähnlichen Thiophenderivate.

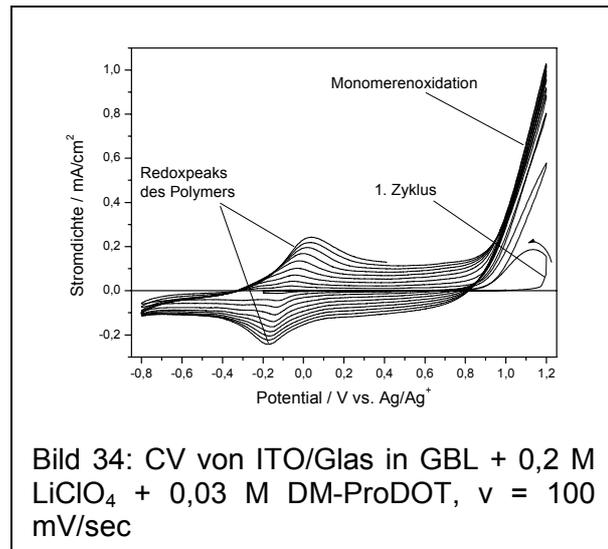
Eine solche Alkylendioxythiophenabscheidungslösung kann auch ohne Probleme an Luft hergestellt, gehandhabt und gelagert werden, da Luftsauerstoff nicht in der Lage ist, das Monomer zu oxidieren. Das Redoxpotential des Polymers Poly-DM-ProDOT liegt in der PC-Lösung bei etwa +0,15 V vs Ag/Ag⁺.



Die Qualität der erhaltenen Filme war jedoch nicht ausreichend gut. Insbesondere war die Schichtdickenverteilung nicht homogen. Deshalb wurden andere Elektrolyte zur Abscheidung untersucht.

Die Abscheidung von Poly-DMProDOT aus GBL + 0,2 M LiClO₄ + 0,03 M Monomer ist in Bild 34 dargestellt. Man erkennt, dass die Schichtbildung bei deutlich geringeren Potentialen einsetzt, als in PC. Start der Monomerenoxidation im 1. Zyklus ist bei etwa +1,2 V. Das Redoxpotential des Poly-DM-

ProDOT liegt in der GBL-Abscheidungslösung bei etwa -0,08 V vs Ag/Ag⁺. Die erhaltenen Schichten sind wiederum im reduzierten Zustand violett und im oxidierten Zustand nahezu farblos (leicht hellblau). Die optische Qualität der Schichten war jetzt besser, so dass mit diesen Filmen elektrochrome Testelemente hergestellt werden konnten.



3.2.8.2. Herstellung elektrochromer Elemente

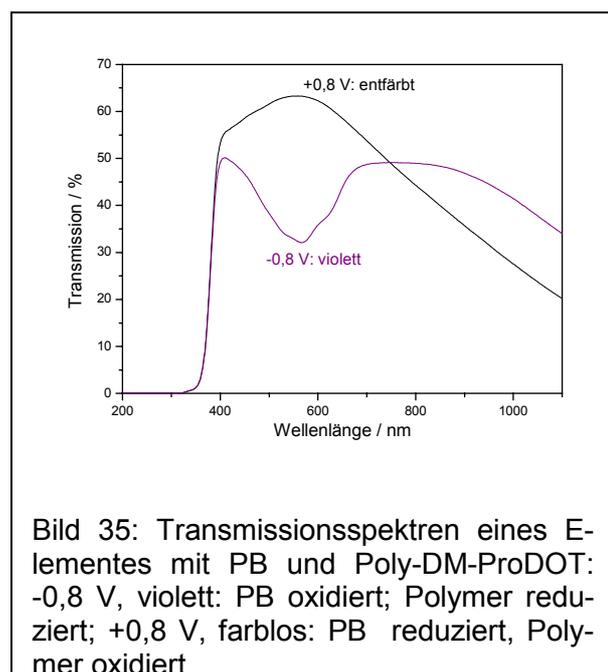
Aufgrund der positiven Eigenschaften des Monomers wurde die Eignung des Poly-DMProDOT als elektrochrome Schicht durch Kombination mit verschiedenen elektrochromen Materialien getestet. Versuche zeigten, dass WO₃ nicht geeignet ist, da es zu Poly-DMProDOT nicht komplementär ist. Beide Materialien sind im reduzierten Zustand gefärbt (violett bzw. blau) und im oxidierten Zustand ungefärbt oder weitgehend entfärbt.

3.2.8.2.1. Poly-DM-ProDOT und PB

Da Preußisch Blau (PB), gut mit WO₃ kombiniert werden kann [KRH06], wurde auch die Kombination PB mit Poly-DMProDOT untersucht.

Dieses Element hat einen nicht gefärbten Zustand: Poly-DM-ProDOT oxidiert, PB reduziert. Es kann in einen violetten Zustand geschaltet werden: Poly-DM-ProDOT reduziert, PB oxidiert. Die dazugehörigen Transmissionsspektren zeigt Bild 35.

Eine typische Stromdichte-Zeit-Kennlinie ist in Bild 36 dargestellt. Bei 550 nm beträgt die



Transmissionsänderung 30,4 %. Der Färbungswirkungsgrad ist bei 550 nm $569 \text{ cm}^2/\text{C}$. Der höchste Färbungswirkungsgrad beträgt im gemessenen Spektralbereich $588 \text{ cm}^2/\text{C}$ und liegt bei 565 nm. Das sind sehr gute Werte für den Färbungswirkungsgrad. Man erkennt aber aus Bild 35 auch, daß die erreichte Farbtiefe noch nicht ausreichend ist. Das muß bei eventuellen späteren Optimierungsversuchen durch Erhöhung der Schichtdicke verbessert werden. Bild 40 zeigt die Fotos der beiden Grenzzustände des elektrochromen Elementes.

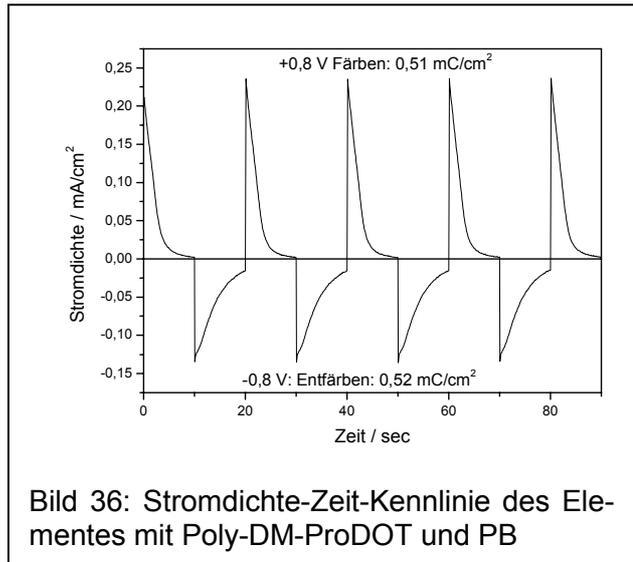


Bild 36: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB



Bild 37: Elektrochromes Element mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen: links: +0,8 V: farblos, rechts: -0,8 V: violett mit 10 cm^2 aktiver Fläche

3.2.8.2.2. Poly-DM-ProDOT und Poly-N-Ethyl-EDOP

Obwohl mit der Kombination von Poly-DM-ProDOT mit PB sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, erfolgten zusätzliche Versuche mit anderen elektrochromen Partner-Materialien in einem Element, um weitere Erfahrungen mit diesem Material zu gewinnen.

Als nächstes wurde die Kombination mit Poly-N-Ethyl-EDOP untersucht. Das Poly-N-Ethyl-EDOP war einer der Kandidaten aus der Pyrrolfamilie, der im laufenden Projekt mit untersucht wurde (siehe Abschn. 3.2.4.). Es hatte aus dieser Gruppe die besten Eigenschaften. Ein solches Element schaltet zwischen grün und violett mit recht gutem Schalt-
hub im Bereich der maximalen Augenempfindlichkeit. Bild 38 zeigt die Stromdichte-Zeit-Kennlinie und Bild 39 die

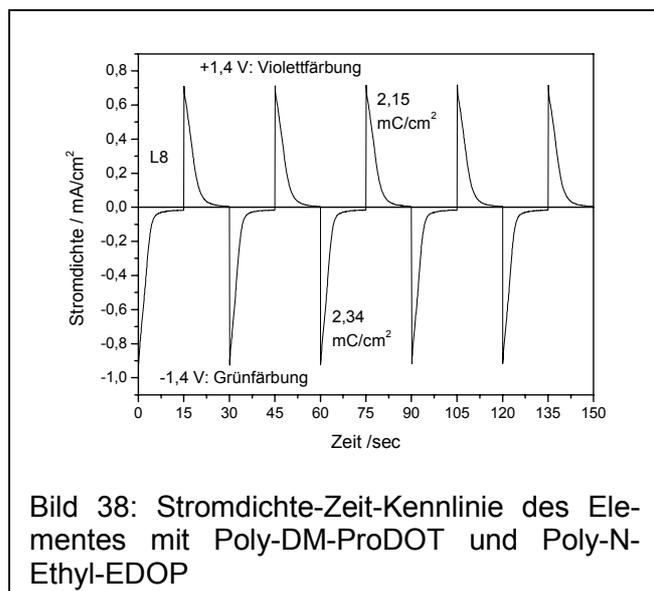


Bild 38: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Poly-N-Ethyl-EDOP

Transmissionsspektren der beiden Schaltzustände des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Poly-N-Ethyl-EDOP.

Die stärkste Transmissionsänderung erfolgt bei 529 nm: 35,2 % (Färbungswirkungsgrad hier: 428 cm²/C). Der Färbungswirkungsgrad bei 550 nm beträgt 471 cm²/C. Der höchste Färbungswirkungsgrad beträgt 559,5 cm²/C bei 576 nm. Schaltzeit und Färbungswirkungsgrad sind wieder ziemlich hoch. Im nahen IR schaltet das Element aber fast nicht. Die Schaltung zwischen grün und violett ist sicher keine geeignete für schaltbare Verglasungen.

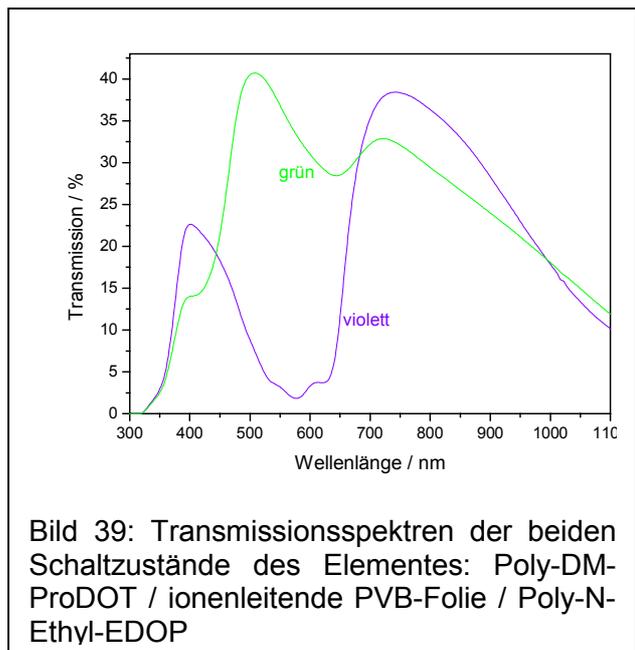


Bild 39: Transmissionsspektren der beiden Schaltzustände des Elementes: Poly-DM-ProDOT / ionenleitende PVB-Folie / Poly-N-Ethyl-EDOP

3.2.8.2.3. Poly-DM-ProDOT und Pani

Die Kombination des sehr effizient schaltenden Poly-DM-ProDOT mit Pani ergibt die in den beiden Bildern 40 und 41 dargestellten Stromdichte-Zeit-Kennlinien und Transmissionsspektren des zwischen hellblau und tiefschwarzblau schaltenden Elementes

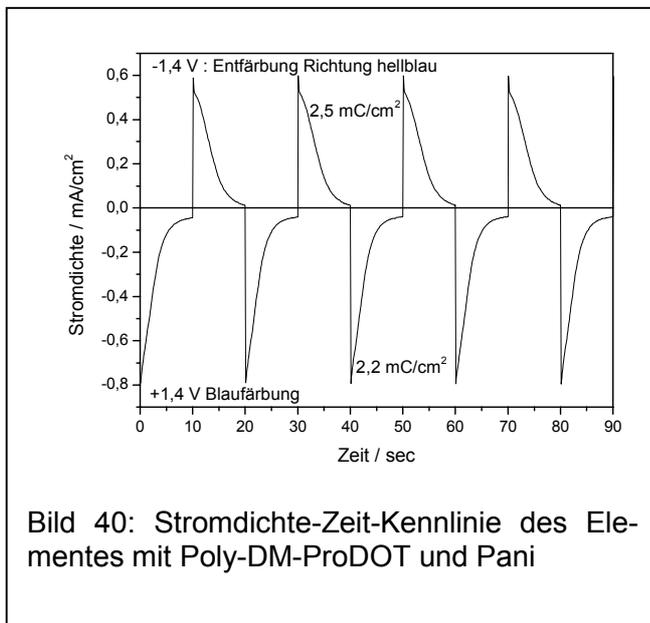


Bild 40: Stromdichte-Zeit-Kennlinie des Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Pani

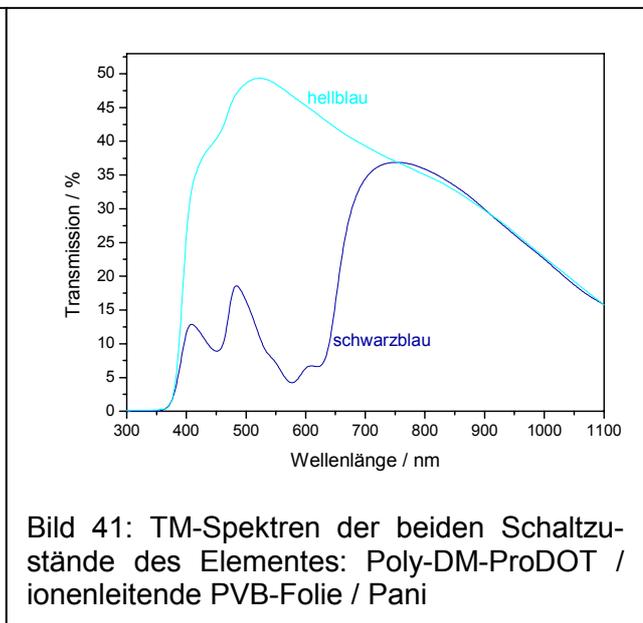


Bild 41: TM-Spektren der beiden Schaltzustände des Elementes: Poly-DM-ProDOT / ionenleitende PVB-Folie / Pani

Der Färbungswirkungsgrad ist auch hier im sichtbaren Spektralbereich vergleichsweise hoch. Die stärkste Transmissionsänderung erfolgt bei 572 nm: 42,7 % (Färbungswirkungsgrad hier: 438,8 cm²/C). Der Färbungswirkungsgrad bei 550 nm beträgt 353 cm²/C. Der höchste Färbungswirkungsgrad beträgt 444,4 cm²/C bei 577 nm. Schaltzeit und Färbungswirkungsgrad sind wiederum recht hoch. Im nahen IR schaltet das Element aber ebenfalls nicht. Die Schaltung zwischen hellblau und tiefschwarzblau entspricht schon eher dem ge-

wünschten Schalteffekt eines elektrochromen Elementes. Der entfärbte hellblaue Ton sollte aber für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen noch weniger intensiv sein.

3.2.8.3. Bewertung

Poly-DM-ProDOT ist ein Polymer, welches nahe an die geforderten elektrochromen Eigenschaften für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen heranreicht. Es hat einen sehr hohen Färbungswirkungsgrad und einen nahezu ungefärbten Zustand.

Für den Praxiseinsatz ist es auch wichtig, mit welchem Material das Poly-DM-ProDOT in einem elektrochromen Element gekoppelt wird. Von den hier untersuchten Substanzen war das PB dafür am besten geeignet, weil das damit hergestellte elektrochrome Element den höchsten Färbungswirkungsgrad aufwies. Auch unter dem Gesichtspunkt der Langzeitstabilität unter UV-Bestrahlung sollte die Kombination des schnell schaltenden Poly-DM-ProDOT mit dem anorganischen Material PB sehr vorteilhaft sein. In einem schaltbaren Fenster kann dann nämlich die Ausrichtung der elektrochromen Scheibe so erfolgen, dass die sehr UV-stabile PB-Schicht nach außen zeigt und die dann innen befindliche Poly-DM-ProDOT-Schicht sowohl durch die äußere PB-beschichtete Scheibe als auch durch die ionenleitende PVB-Folie vor auftreffender UV-Strahlung geschützt wird.

3.2.9. Vergleich der untersuchten Polymere und Schlußfolgerungen

Es wurden im Projektablauf bis zu diesem Punkt 7 verschiedene elektrochrome Polymere aus vom IDM hergestellten Monomeren elektropolymerisiert und auf ihre elektrochromen Eigenschaften hin untersucht. Eine Vielzahl elektrochromer Elemente wurde mit diesen Polymeren und verschiedenen Partnersubstanzen hergestellt, und hinsichtlich ihrer Schalteigenschaften charakterisiert. Tabelle 8 gibt einen (unvollständigen) Überblick über die Resultate. Elektrochrome Materialkombinationen sind hier nach ihrem Färbungswirkungsgrad bei 550 nm geordnet.

Für die Einordnung dieser Werte kann zum Vergleich das elektrochrome Verbundglas von Gesimat [KRH06] mit WO_3 und PB dienen, welches bei 550 nm einen Färbungswirkungsgrad von $67 \text{ cm}^2/\text{C}$ aufweist. Sein maximaler Färbungswirkungsgrad liegt mit $180 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 723 nm. Ziel des Projektes ist es ja, wesentlich besser zu werden, als bei diesem existenten Produkt. Wie Tabelle 8 zeigt, ist das bei den untersuchten Polymeren nur mit Poly-DM-ProDOT möglich. Dieses liefert aber dann auch den bis zu 8,5-fachen Färbungswirkungsgrad bei 550 nm, sollte also auch die Schaltzeit auf 12% der bisherigen senken können. Das wären natürlich anstrebenswerte Parameter.

Von den untersuchten Kombinationen des Poly-DM-ProDOT hat die mit PB die besten Eigenschaften. Daher wurde im weiteren Projektablauf mit DM-ProDOT und mit elektrochromen Elementen aus Poly-DM-ProDOT und PB auf die technisch-technologische Ertüchti-

gung von elektrochromen Fensterelementen hin gearbeitet. Im Mittelpunkt standen dabei die Maßstabübertragung der Beschichtung, Schalhöhe und Schaltzeiten sowie Lebensdauer der Elemente und die Ökonomie der Herstellverfahren.

Tabelle 8: Vergleich der Färbungswirkungsgrade (CE ... coloration efficiency) für ausgewählte, während der Projektbearbeitung hergestellte elektrochrome Elemente

Nr.	Leitfähiges elektrochromes Polymer	2te elektrochrome Schicht	CE / 550 nm	CE max.
1	Poly-DM-ProDOT	PB	569 cm ² /C	588 cm ² /C @ 565 nm
2	Poly-DM-ProDOT	Poly-N-Ethyl-EDOP	471 cm ² /C	559,5 cm ² /C @ 576 nm
3	Poly-DM-ProDOT	Pani	353 cm ² /C	444,4 cm ² /C @ 577 nm
4	Poly-N-Propyl-EDOP	WO ₃	53,1 cm ² /C	403 cm ² /C @ 1099 nm
5	Poly-N-Methyl-EDOP	WO ₃	51,2 cm ² /C	250 cm ² /C @ 1055 nm
6	Poly-N-Methyl-EDOP	Pani	45,9 cm ² /C	274 cm ² /C @ 444 nm
7	Poly-N-Ethyl-EDOP	WO ₃	40,7 cm ² /C	322 cm ² /C @ 1100 nm
8	Poly-N-Methyl-DM-ProDOP	WO ₃	25,9 cm ² /C	83,4 cm ² /C @ 693 nm
9	Poly-N-Ethyl-EDOP	Pani	7,1 cm ² /C	149,8 cm ² /C @ 416 nm
10	Poly-N-Methyl-ProDOP	WO ₃	5,2 cm ² /C	245 cm ² /C @ 1099 nm

3.3. Verbesserung der Technologie der DM-ProDOT-Abscheidung

Als nächster Schritt waren Aufgaben hinsichtlich der Poly-DM-ProDOT-Abscheidung zu lösen. Einerseits geht es dabei um verbesserte Schichtqualität, andererseits um das Hochskalieren der Beschichtung auf größere Flächen und um eine analytische Überwachung des Zustandes des Beschichtungselektrolyten.

3.3.1. Optimierung des Elektrolyten

Die elektrochemischen Beschichtungen des Poly-DM-ProDOT aus PC und GBL (Abschnitt 3.2.8.1.) lieferten Schichten mit mittelmäßiger Qualität. Daher wurden Versuche zur Abscheidung aus anderen Elektrolyten durchgeführt.

Als erstes wurde in diesem Zusammenhang die Abscheidung aus wässriger Lösung untersucht. Beschichtungen aus wässrigen Elektrolyten wären aus Umwelt- und Kostengesichtspunkten der aus organischen Elektrolyten vorzuziehen. Bekannte elektrochrome leitfähige Polymere wie Pani oder PEDOT lassen sich auch aus wässrigen Lösungen abscheiden, andere aber nicht. Entscheidend für die Möglichkeit einen Elektrolyten für die elektrochemische Abscheidung eines leitfähigen Polymeren einzusetzen ist die gute Löslichkeit des Monomeren in dem Elektrolyten (eine Konzentration von 10⁻² M Monomer sollte löslich sein) und die

schlechte Löslichkeit des gebildeten Polymeren. – Es zeigte sich, dass das Monomer DM-ProDOT in Wasser nicht ausreichend löslich ist (Löslichkeit unterhalb $5 \cdot 10^{-3}$ M Monomer). Es wurde dann die Abscheidung aus ACN untersucht. Es gelang aus diesem Elektrolyten wesentlich höherqualitative Filme abzuscheiden, als aus PC oder GBL. Weitere Arbeiten erfolgten daher in ACN. ACN ist allerdings giftig und hat einen relativ niedrigen Siedepunkt (81°C) und einen recht hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Es musste deshalb unter einem Abzug gearbeitet werden.

3.3.2. Hochskalierung der DM-ProDOT-Abscheidung

Für die in Abschnitt 3.2. beschriebenen Laborversuche wurde die zykovoltammetrische elektrochemische Abscheidung der Polymere aus der Lösung ihrer Monomere genutzt. Auf größeren Flächen und im technischen Maßstab kann man dieses Verfahren jedoch nicht sinnvoll einsetzen. Es musste an diesem Punkt daher zu einem galvanostatischen Beschichtungsverfahren übergegangen werden, wie es in der Galvanotechnik auch üblich ist.

Dabei waren in einer Versuchsreihe Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Beschichtungszeit zu ermitteln. Im Ergebnis dieser Versuche wurde dann im weiteren meist mit folgenden Parametern beschichtet:

Elektrolyt: ACN + 0,1 M LiClO_4 + 0,01 M DM-ProDOT

Stromdichte $1,5 \text{ mA/cm}^2$, Beschichtungszeit 20 sec

Die extrem kurze Beschichtungszeit ist ein weiterer Vorteil des Poly-DM-ProDOT gegenüber anorganischen elektrochromen Materialien, die Beschichtungszeiten um 30 Minuten benötigen.

Die Hochskalierung der Abscheidung wurde über mehrere Zwischenstufen geführt. Die grundlegenden Versuche zur Abscheidung und den Eigenschaften der elektrochromen Polymere (inkl. des Poly-DM-ProDOT) wurden an 1.)

4 cm x 2,5 cm = 10 cm^2 -Proben (ITO/Glas) durchgeführt. Die nächsten Schritte waren Beschichtungen auf ITO/Glas aus ACN sowie entsprechende Probenlaminiierungen mit PB/ITO/Glas im Format 2.) 5 cm x 6 cm = 30 cm^2 und 3.) 10 cm x 20 cm = 200 cm^2 (Skalierfaktor 20).

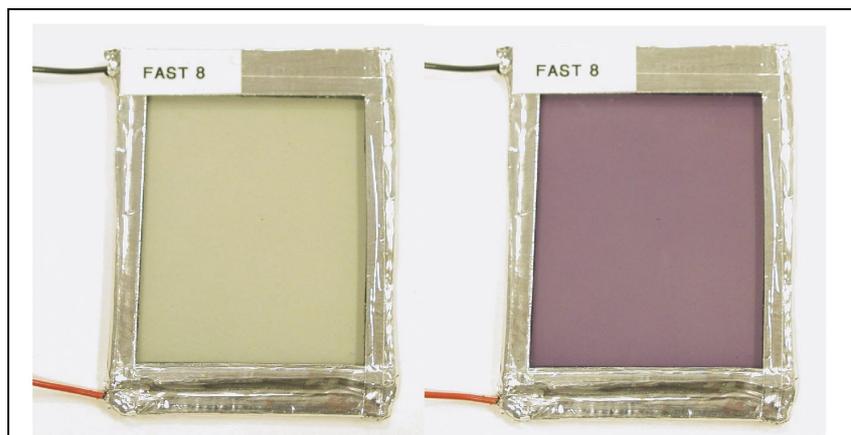


Bild 42: Elektrochromes Element mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen: links: $+0,8 \text{ V}$: farblos, rechts: $-0,8 \text{ V}$: violett mit 30 cm^2 aktiver Fläche (Dichtung außen peripher)

Diese Schritte ergaben jeweils zufriedenstellende Resultate (Siehe z.B. Bild 42). Die Beschichtung konnte bis zu diesem Zwischenstand noch in einem einfachen Versuchsaufbau mit einer konventionellen Gegenelektrode durchgeführt werden.

Zum weiteren Upscaling wurde dann das Substratmaterial gewechselt, da größerformatige ITO/Glas-Substrate zu teuer sind und bei größeren Scheibenabmessungen aus Stabilitätsgründen auch dickeres Glas als beim Glas/ITO (hier 1,5 mm) üblich verwendet werden muss. Es wurde jetzt FTO beschichtetes Glas (FTO ... Fluordotiertes Zinndioxid) mit einer Dicke von 4 mm eingesetzt. Hier wurde mit den Scheibenformaten 8 cm x 10 cm = 80 cm² und 10 cm x 30 cm (= 300 cm²) gestartet. Auch bis zu diesen Scheibenformaten mussten keine Veränderungen an der Beschichtungstechnik durchgeführt werden.

Bei weiterer Flächenvergrößerung kommt nun ein grundlegendes Problem für die (wirklich) großflächige Herstellung elektrochromer Schichten dazu. Dieses besteht darin, solche Schichten in homogener Verteilung über die gesamte Fläche abzuschneiden. Das Problem resultiert aus der, im Vergleich zu Metallen niedrigen elektrischen Leitfähigkeit der transparenten Oxide, im vorliegenden Fall FTO bzw. ITO. Es handelt sich dabei um entartete Halbleiter, deren elektrische Leitfähigkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen unter der Leitfähigkeit der Metalle liegt. So beträgt beispielsweise die spezifische Leitfähigkeit des Kupfers, welches meist als Kontaktmetall verwendet wird, $6,45 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ während die des FTO Werte um $5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht. Daraus und aus der geringen Schichtdicke der transparenten Leiterschichten resultiert bei elektrochemischer Beschichtung ein starker Spannungsabfall vom Metallkontakt-Streifen, der sich oberhalb der Phasengrenze Elektrolyt/Luft befindet, über die zu beschichtende FTO-Fläche (lateraler Spannungsabfall). Die Folge davon ist die Bildung eines Gradienten für die elektrochrome Schicht in der Weise, dass diese mit zunehmendem Abstand vom Metallkontakt dünner wird. Andererseits existieren gegenwärtig außer einer elektrochemischen Technologie keine anderen Verfahren dafür, gut haftende Schichten elektrisch leitfähiger Polymerer auf große Flächen zu bringen. Es gilt daher diesen Spannungsabfall und all seine ungünstigen Folgeerscheinungen zu eliminieren.

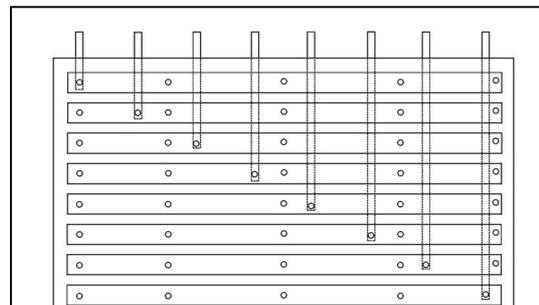


Bild 43: Segmentierte Gegenelektrode für die homogene Beschichtung großflächiger Substrate mit im Vergleich zu Metallen geringerer Leitfähigkeit

Dazu wurden verschiedene Varianten erprobt, die im wesentlichen darin bestehen, durch die Gestaltung der Gegenelektrode in Relation zur FTO-Fläche eine homogene Verteilung der Stromdichtelinien zu erzeugen.

Eine prinzipielle Möglichkeit besteht darin, sehr kleine Stromdichten zu verwenden, so dass der genannte laterale Spannungsabfall nicht wirksam wird. Diese Variante ist jedoch für die

Abscheidung leitfähiger Polymere ausgeschlossen, da für die erforderliche Abscheidung wachstumsfähiger Keime Oligomere mit hinreichender Kettenlänge in unmittelbarer Nähe der zu beschichtenden Oberfläche gebildet werden müssen, und das ist bei niedrigen Stromdichten nicht möglich. Die Herabsetzung der Stromdichte führt außerdem zu einer Verlängerung der Prozessdauer wodurch keine wirtschaftlich tragfähige Technologie entstehen kann.

Zu einer Verbesserung der Schichtabscheidung führte dagegen die Verwendung von Gegenelektroden, die wesentlich schmaler als die zu beschichtende FTO-Fläche sind und im Elektrolyten so positioniert werden, dass sie einen möglichst großen Abstand zum Kontaktbereich des zu beschichtenden FTO-Substrats aufweisen. Nach dieser Variante gelang es beispielsweise auf FTO-beschichtetes Glas (K-Glas) der Fläche 30 x 50 cm² PolyDM-ProDOT homogen abzuscheiden.

Weitere Schritte der Maßstabübertragung waren: 30 cm x 30 cm (= 900 cm²) und 30 cm x 50 cm (= 1.500 cm²) wobei die Abscheidung hier über eine sehr schmale tief im Beschichtungsbecken positionierte Gegenelektrode erfolgte. Auch bis zu dieser Scheibengröße wurde eine gute Schichtqualität erreicht. Bis zu diesem Scheibenformat können die entsprechenden Beschichtungsbecken (30 cm x 50 cm) bei Gesimat unter einem Abzug betrieben werden.

Für das weitere Upscaling bis zur derzeit maximal zu beschichtenden Fläche von 1200 mm x 800 mm muss die Beschichtung aller-

dings in den Technikumsanlagen durchgeführt werden (Elektrolytvolumen ca. 100 l), für die keine Abluft installiert ist und auch nicht im Rahmen des Projektes installiert werden konnte. Es musste daher hier vom Elektrolyten ACN auf den weniger toxischen Elektrolyten H₂O:GBL = 1:1 umgestiegen werden.

Für die Beschichtung von Flächen bis zu 1qm musste die Gegenelektrode komplett umkonstruiert werden. Um konstante Ströme auch bei hohen Kontaktabständen auf dem zu beschichtenden Substrat zu erzwingen, mußte die Gegenelektrode in Elektrodensegmentstreifen (Siehe Bild 43 und 44) aufgeteilt und die Ansteuerung so geändert werden, dass zwischen jedem einzelnen Elektrodensegment und dem zu beschichtenden Substrat voneinander unabhängig verschiedene Spannungen angelegt werden können.

In Bild 43 ist eine Möglichkeit zur Gestaltung einer derart segmentierten Gegenelektrode dargestellt. Bild 44 zeigt die Positionierung der segmentierten Gegenelektrode zum großflächigen zu beschichtenden K-Glas.

Bei Verwendung einer auf diese Weise segmentierten Gegenelektrode werden im wesentlichen von jedem Elektrodensegment die diesem gegenüberliegenden Teile des großflächigen Substrats beschichtet. Die Stromdichte an jedem der Elektrodensegmente wird so eingestellt, dass eine homogene Beschichtung des Substrats erfolgt. Aufgrund des Spannungsab-

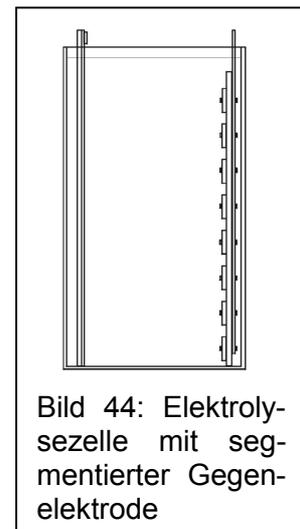


Bild 44: Elektrolysezelle mit segmentierter Gegenelektrode

falls in der FTO-Schicht des K-Glases ist an den unteren Segmenten der Gegenelektrode eine höhere Stromdichte einzustellen als an den oberen Segmenten. Die einzustellende Stromdichteverteilung ist außerdem abhängig von der Breite der Elektrodensegmente, von dem Abstand zwischen den Segmenten und vom Abstand zwischen dem zu beschichtenden Substrat und der segmentierten Gegenelektrode. Da die auf dem großflächigen Substrat zu realisierende Abscheidung leitfähiger Polymerer durch Elektropolymerisation ein anodischer Elektrodenprozess ist, müssen an den Segmenten der Gegenelektroden katodische Prozesse ablaufen. Dabei handelt es sich vorwiegend um die katodische Reduktion von gelöstem Sauerstoff und um die Reduktion von Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

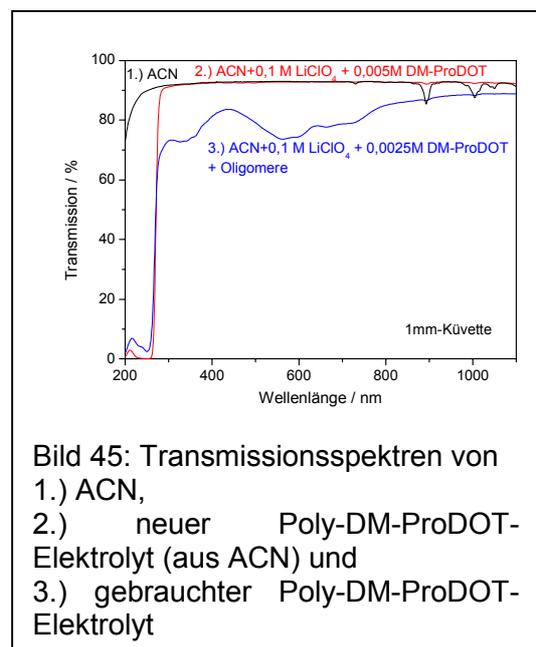
Im Gesimat-Technikum ist diese Technologie vorhanden. Sie wird zur Abscheidung der Wolframoxid- und Preussisch Blau-Schichten seit einigen Jahren erfolgreich eingesetzt. Im Rahmen des Projektes wurde nun versucht, sie auf die Abscheidung leitfähiger Polymere zu adaptieren, speziell auf Poly-DM-ProDOT. Wesentlicher Unterschied ist, daß die normalerweise ablaufenden Beschichtungen von WO_3 und PB katodische Beschichtungsprozesse sind, leitfähige Polymere jedoch anodisch abgeschieden werden. Die elektronische Steuerung (Mehrfachgleichrichter) mußte daher entsprechend umgebaut werden.

Im Laufe dieser umfangreichen Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass die Technologie der Segmentelektroden mit Mehrfachgleichrichter prinzipiell auch für die Abscheidung leitfähiger Polymerer geeignet ist. Allerdings gelang es nicht, Schichten in wirklich guter Qualität zu erhalten. Zurückgeführt wurde das zum einen auf den oben beschriebenen Elektrolytwechsel von ACN (gute Abscheidungen) zu $\text{GBL:H}_2\text{O}$ (keine homogenen Schichten erreichbar) und auf die Probleme bei der optimalen Einstellung der einzelnen Segmentströme.

3.3.3. Analytische Überwachung der Poly-DM-ProDOT-Abscheidungslösung

Bei weiteren Optimierungsversuchen zur Schichtabscheidung von Poly-DM-ProDOT aus ACN zeigte sich, dass sich der Elektrolyt mit der zunehmender Beschichtungszeit verändert (er wird violett) und dass auch die Abscheidung mit dem Elektrolytalter verändert abläuft (das Schichtwachstum wird langsamer).

Um reproduzierbare Schichten zu erhalten, musste eine Badanalytik entwickelt werden. Mit Hilfe dieser Badanalytik kann im Beschichtungsbetrieb ermittelt werden, wieviel Monomeres noch im Elektrolyten vorhanden ist. Sinkt die Monomerkonzentration unter einen festgelegten Mindestwert, muss durch



Zugabe neuer Substanz zur Lösung „nachgeschärft“ werden.

Es wurde versucht, für diesen Zweck eine photometrische Analysenmethode zu entwickeln. Bild 45 zeigt 3 entsprechende Transmissionsspektren. ACN selbst zeigt im vermessenen Wellenlängenbereich praktisch keine Absorptionen. Eine frisch hergestellte Poly-DM-ProDOT-Abscheidungslösung weist einen Peak mit Absorptionsmaximum bei 251 nm auf. Visuell erscheint eine solche Lösung aber völlig farblos. Wurde eine Beschichtungslösung zur Schichtabscheidung eingesetzt, färbt sich die Lösung ein. Das ist im dritten Spektrum in Bild 45 zu sehen. Elektrochemisch gebildete Oligomere, die sich weiterhin in der Lösung befinden, sind dafür verantwortlich. Gleichzeitig mit der Einfärbung der Lösung durch Oligomerenbildung nimmt die Absorption bei 250 nm wegen Verbrauch von Monomeren ab. Durch Aufnahme einer Konzentrationsreihe konnte der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion bei 251 nm und DM-ProDOT-Konzentration gezeigt werden (Bild 46). Damit liegt eine Analysemethode zur Badüberwachung der Poly-DM-ProDOT-Abscheidungslösung vor.

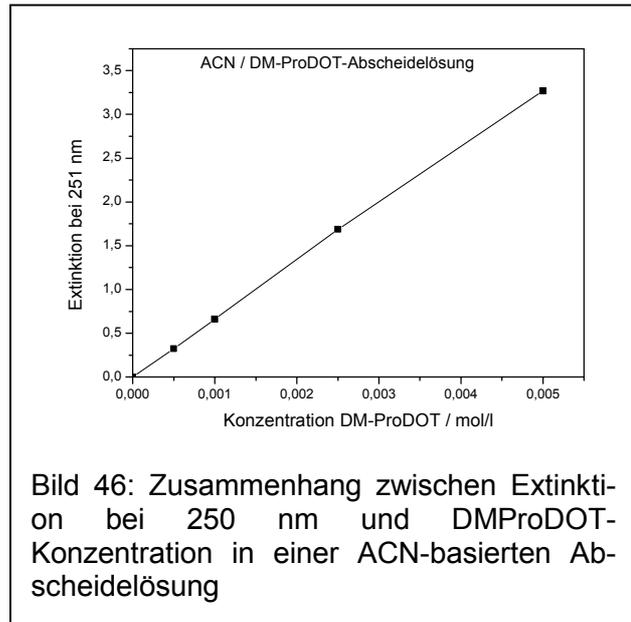


Bild 46: Zusammenhang zwischen Extinktion bei 250 nm und DMProDOT-Konzentration in einer ACN-basierenden Abscheidungslösung

3.4. Versuche zur Optimierung der Laminierung

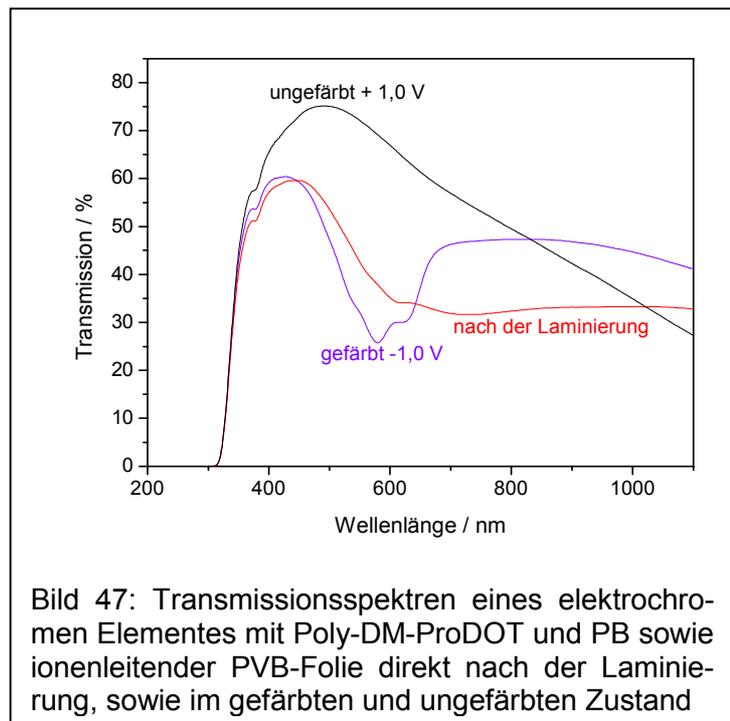
Zur Herstellung eines elektrochromen Elementes müssen die beiden mit elektrochromen Schichten versehenen Einzelscheiben über einen Elektrolyten miteinander verbunden werden. Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, anstatt flüssiger Elektrolyte feste Polymerelektrolyte einzusetzen. Diese bestehen aus einem geeigneten polaren Polymer, einem polaren Weichmacher und einem Leitsalz. Oft wird ein Li-Salz als Leitsalz eingesetzt. Weitere, in der Kunststofftechnik übliche Zusätze sind möglich, wie UV-Stabilisatoren und Antioxidantien.

Gesimat hat zusammen mit Partnern in den letzten Jahren eine spezielle ionenleitende PVB-Folie entwickelt. PVB (Polyvinylbutyral) ist ein Kunststoff, der in der Glastechnik in großem Umfang zur Herstellung von Verbundsicherheitsglas eingesetzt wird. Alle Autofrontscheiben bestehen z.B. aus Verbundsicherheitsglas. Dabei hält eine elastische aber reißfeste Folie 2 Glasscheiben zusammen. Bei Zerstörung der Glasscheibe bleiben die Glassplitter an der Folie haften.

Die ionenleitende PVB-Folie besteht aus dem Polymer PVB, einem speziellen Weichmachergemisch und einem Lithiumsalz. Sie wird von Kuraray Europe GmbH, Division Trosifol (Troisdorf, DE) hergestellt. Im Rahmen des Projektes war die Verträglichkeit und Laminierfä-

higkeit von ionenleitender PVB-Folie mit den neu hergestellten leitfähigen Polymeren zu untersuchen. Es zeigt sich bei allen Laminierungsversuchen mit sämtlichen untersuchten PEDOP und PEDOT-Polymeren, dass gute Verträglichkeit und Haftfestigkeit vorhanden sind.

Unmittelbar nach der Laminierung ist ein elektrochromes Element mit Poly-DM-ProDOT, PB und ionenleitender PVB-Folie blau gefärbt. Das wird dadurch verursacht, dass an Luft durch die oxidierende Wirkung des Luftsauerstoffs PB blau und Poly-DM-ProDOT noch leicht violett gefärbt sind. Dieser Zustand bleibt nach der Laminierung erhalten (Bild 47, rote Kurve). Nach Durchführung einer Grundentfärbung mit leicht erhöhter Spannung entfärbt sich das Element (Bild 47, schwarze Kurve). Es kann dann durch



Anlegen einer entsprechenden Spannung violett eingefärbt werden.

Im Folgenden muss nun verhindert werden, dass Luftsauerstoff in das Element eindringen kann. Das würde wiederum zur Oxidation der elektrochromen Schichten führen und das Schaltregime stören. Daher und zum Schutz vor Feuchtigkeit und Weichmacherverlust, muss das elektrochrome Element abgedichtet werden.

Meistens wird nach der Laminierung an der äußeren Peripherie der Gläser eine Dichtungsruppe bestehend aus einem oder mehreren Dichtungsmaterialien gelegt. Das ist allerdings nicht sehr vorteilhaft, weil die Haftfestigkeit der Dichtung und ihre Wirkung an der schmalen Aussenkante des Glases nicht optimal sind. Besser wirken und stabiler haften würde eine Dichtung die direkt am Randbereich des elektrochromen Elementes mit einlaminieren ist.

Die in Abschnitt 3.2. beschriebenen kleinen elektrochromen Testelemente wurden nur mit einer Epoxidraupe abgedichtet. Das war ausreichend, um diese elektrochromen Gläser intensiv untersuchen zu können. Bei längerer Lagerdauer entweicht jedoch Folienweichmacher durch diese Dichtung und es kommt zu Delaminierungen der Elemente.

Standardmäßig wird die Laminierung von Verbundsicherheitsglas bei etwa 140°C unter erhöhtem Druck in einem Autoklaven durchgeführt. Da Gesimat nicht über die Autoklaventechnik verfügt, wurden kleine Elemente (Siehe Abschnitt 3.2.) bei erhöhter Temperatur unter Druck durch Federzwingen laminiert. Das funktioniert für kleine Formate auch recht gut.

Größere Formate wurden beim Folienlieferanten Trosifol im Technikum in einem Autoklaven laminiert.

Verbundsicherheitsglas kann auch durch Laminierung einem Vakuumsackverfahren hergestellt werden. Dabei wird das Element in einem Vakuumsack ebenfalls einer Temperatur von etwa 140°C ausgesetzt. Der äußere Luftdruck presst dann die evakuierten Glasscheiben + Folie zusammen und das gewünschte Laminat entsteht.

Es wurde daher im Rahmen des Projektes versucht, das an sich bekannte Vakuumsacklaminierregime so weiterzuentwickeln, dass die parallele Einlaminierung der Dichtung möglich wird. Über eine längere Versuchsphase gelang es auch, so ein Verfahren prinzipiell zu entwickeln. Bild 48 zeigt ein so hergestelltes elektrochromes Glas im gefärbten und entfärbten Zustand. Die Prozesssicherheit ist jedoch noch nicht ausreichend hoch, was sich in einer hohen Ausschussrate bemerkbar macht. Das dabei auftretende Fehlerbild sind Blasen im Element (in der Folie bzw. zwischen Folie und Schicht).

Nach Beendigung des Projektes wird Gesimat weiter an der Verbesserung dieses Verfahrens arbeiten, um es praxistauglich zu machen.

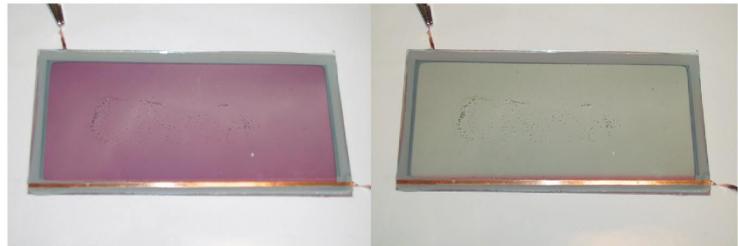


Bild 48: Im Vakuumlaminierverfahren hergestelltes elektrochromes Element (30 cm x 50 cm) mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie in verschiedenen Färbungszuständen: rechts: +0,8 V: farblos, links: -0,8 V: violett mit einlaminierter Randabdichtung

Ein elektrochromes Element für den Einsatz als schaltbares Glas in Gebäuden sollte nicht nur zwischen 2 Extremzuständen schaltbar sein. Für eine optimale Einstellung der Lichtdurchlässigkeit der Gläser muss es vielmehr möglich sein, die Farbtiefe des Elementes reproduzierbar stufenlos zwischen den beiden Maximalzuständen einzustellen.

Um zu untersuchen, ob das mit dem in Abschnitt 3.2. ausgewählten Element möglich ist, wurde der Zusammenhang zwischen Schaltspannung und optischen Eigenschaften des elektrochromen Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie genauer untersucht.

3.5. Schalteigenschaften des Elementes

Um zu untersuchen, ob das mit dem in Abschnitt 3.2. ausgewählten Element möglich ist, wurde der Zusammenhang zwischen Schaltspannung und optischen Eigenschaften des elektrochromen Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie genauer untersucht.

Bild 49 zeigt die Transmissionsspektren solch eines Glases bei schrittweiser Variation der Schaltspannung zwischen +0,6 und -0,6 V in 0,2 V-Schritten. Man erkennt, dass eine gezielte

Schaltung möglich ist. Aus dieser Sicht ist das System Poly-DM-ProDOT/PB gut für den Einsatz in schaltbaren Gläsern für Gebäudehüllen geeignet.

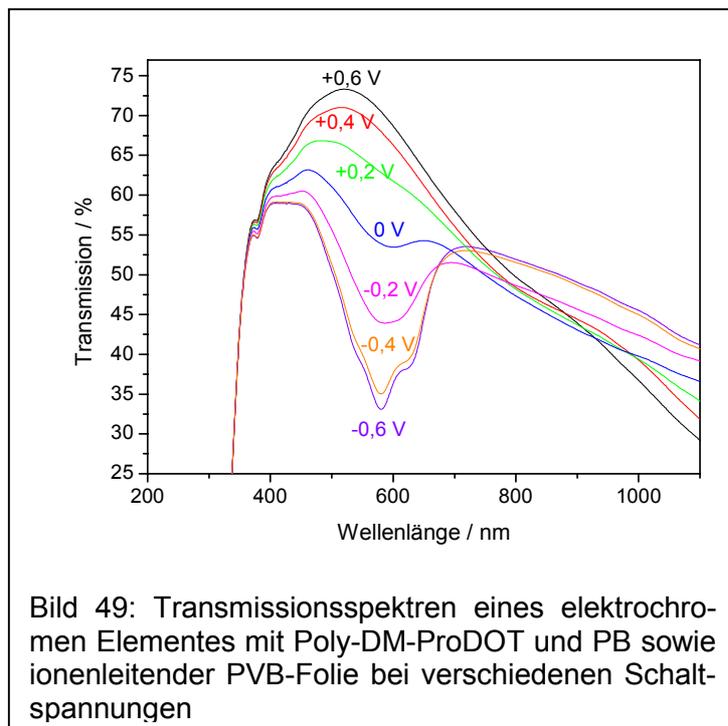


Bild 49: Transmissionsspektren eines elektrochromen Elementes mit Poly-DM-ProDOT und PB sowie ionenleitender PVB-Folie bei verschiedenen Schaltspannungen

Man erkennt in Bild 49 aber auch, dass dieses konkrete elektrochrome Glas zwischen etwa maximal 73 % Lichtdurchlässigkeit und minimal 35 % schaltet. Der am tiefsten gefärbte Zustand ist für einen sinnvollen Praxiseinsatz also in diesem Fall noch deutlich zu wenig gefärbt.

Durch Erhöhung der Schichtdicke des Poly-DM-ProDOT sollte eine stärkere Färbung erreichbar sein. Es wurde daher in einer Versuchsserie durch galvanostatische anodische Abscheidung aus ACN Poly-DM-ProDOT unterschiedlicher

Dicke auf ITO/Glas abgeschieden. Die Schichtdicke wurde bei diesen Versuchen nicht direkt gemessen, sondern es wurde über die Abscheidungsladung gesteuert. Es wurden Poly-DM-ProDOT-Schichten mit Ladungen zwischen 15 und 150 mC/cm² abgeschieden. Mit PB und ionenleitender PVB-Folie hergestellte elektrochrome Elemente wurden dann vermessen. Bild 50 zeigt die Transmissionsspektren der Elemente mit der dünnsten und dicksten Poly-DM-ProDOT-Schicht (jeweils voll gefärbt und entfärbt).

Man erkennt, dass beim dünnen Polymerfilm zwar ein sehr heller entfärbter Zustand erreicht wird, der voll gefärbte Zustand aber für schaltbare Gebäudeverglasungen viel zu wenig abdunkelt.

Beim dicksten untersuchten Poly-DM-ProDOT-Film erreicht man dagegen eine sehr gute Abdunklung bis unter 10% Lichtdurchlässigkeit. Hier zeigt aber der entfärbte Zustand nur noch etwa knapp 50 % Trans-

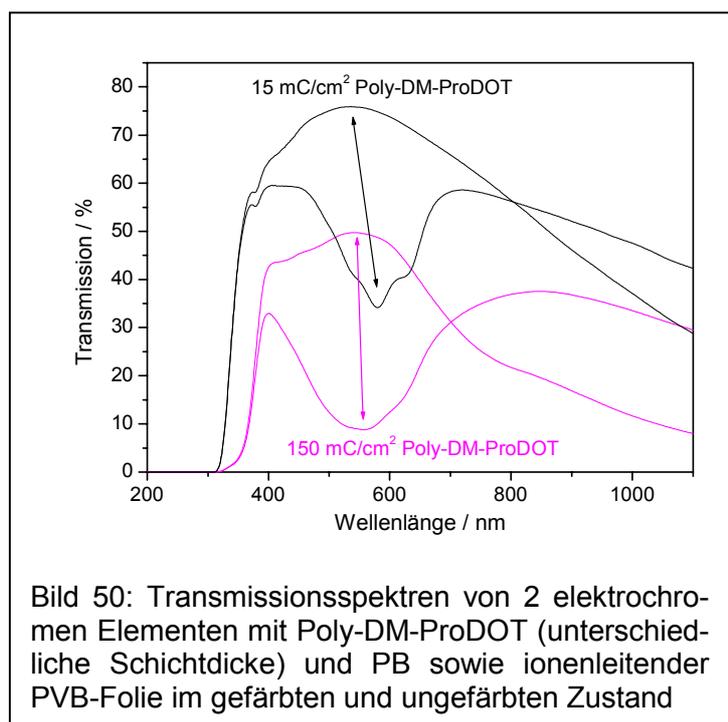


Bild 50: Transmissionsspektren von 2 elektrochromen Elementen mit Poly-DM-ProDOT (unterschiedliche Schichtdicke) und PB sowie ionenleitender PVB-Folie im gefärbten und entfärbten Zustand

mission. Das ist wiederum deutlich zu wenig für den entfärbten Zustand einer Verglasung und würde keine solaren Energiegewinn im Winter ermöglichen. Idealerweise würde ein Element zwischen dem entfärbten Zustand des dünnen Polymers und dem voll gefärbten Zustand des dicken Polymerfilms schalten.

Die Ursache für das doch noch unbefriedigende reale Verhalten liegt darin begründet, dass auch der sogenannte entfärbte Zustand des Poly-DM-ProDOT ein leichte Blaufärbung aufweist. Bei sehr dünnen Filmen, bemerkt man diese Blaufärbung nicht. Bei sehr dicken Filmen wirkt sie aber deutlich störend.

Weitere Modifikationen des Poly-DM-ProDOT, beispielsweise durch Ersatz der beiden Methylsubstituenten durch größere Gruppen, sollten eine Verbesserung bringen. Das konnte aber im Rahmen des Projektes nicht mehr untersucht werden. – Es ist geplant, diese Arbeiten bei Gesimat in Kooperation mit dem IDM weiterzuführen.

3.6. Stabilitätsuntersuchungen

Es wurde in diesem Abschnitt sowohl die Zyklenstabilität als auch die Stabilität unter UV-Strahlung untersucht.

Bei Messungen zur Zyklenstabilität wurden die elektrochromen Elemente (Poly-DM-ProDOT / ionenleitendes PVB / PB) mit Hilfe eines einstellbaren Umpolers und eines Zweifachgleichrichters periodisch zwischen 2 Spannungen geschaltet. Dabei war zuerst die zulässige Schaltspannung zu ermitteln. Es zeigte sich, dass das Anlegen erhöhter Gleichspannungen, wie etwa 2,4 V (ein Wert der zur Grundentfärbung elektrochromer Elemente auf Basis nur anorganischer Schichten standardmäßig verwendet wird) sehr schnell zur Inaktivität des Poly-DM-ProDOT führt. Daran erkennt man nochmals, dass leitfähige Polymere wesentlich empfindlicher auf erhöhte Spannungen reagieren, als anorganische Substanzen. Die geeignete Schaltspannungen wurden zu +1,0 V für das Entfärben und - 1,0 V für das Färben ermittelt. Die Schaltzeit ist immer abhängig von der Größe der Elemente. Bei den kleinsten Testelementen (10 cm²) reichten jeweils 1 sec Schaltzeit aus. Solche kurze Schaltzeit ist bei elektrochromen Elementen mit nur anorganischen Aktivschichten nicht möglich (es würden ca. 10 sec benötigt). In den Dauerversuchen wurden etwa 40.000 Zyklen geschaltet, ohne messbare Degradationen des Elementes. Eine ausreichende Zyklenstabilität für den Einsatz in schaltbaren Fenstern wäre vorhanden, wenn sichergestellt ist, dass nur mit den zulässigen Spannungen geschaltet wird.

UV-Bestrahlungstests erfolgten im Bestrahlungsstand der Fa. Gesimat mit Ultravitalux-Lampen. Diese Speziallampen der Fa. Osram haben einen stark erhöhten UV-Strahlungsanteil und sind deshalb für beschleunigte UV-Lebensdauertests sehr gut geeignet. UV-Tests mit diesen Strahlungsquellen sind auch Bestandteil von Tests in DIN-Normen zur Zertifizierung von Verbundsicherheitsglas im Bauwesen DIN 12543. Entscheidend für eine

Langzeitstabilität ist u.a. die richtige Auswahl der Bestrahlungsseite. Wird das elektrochrome Element mit der Poly-DM-ProDOT-Seite zur Ultravitaluxlampe ausgerichtet, kommt es sehr schnell (innerhalb von Stunden) zur Zerstörung des Elementes und Inaktivierung des Schaltverhaltens. Wird aber das anorganische PB zur UV-Strahlungsquelle gerichtet, ist das elektrochrome Element wesentlich stabiler. Hier traten erst nach etwa 25 d Bestrahlungsdauer erste Schäden auf. Nach Erreichen der maximalen Bestrahlungsdauer von 1.000 h (ca. 42 d) waren diese Proben aber auch stark beschädigt. In der zweiten Anordnungsvariante gelangt weniger UV-Licht zum leitfähigen Polymer, weil es durch die PB-Schicht und UV-Absorber in der ionenleitfähigen PVB-Folie absorbiert wird. Durch die Wahl eines noch stärker absorbierenden UV-Absorbers und/oder die Erhöhung der Absorberkonzentration in der Folie sollte sich die UV-Stabilität des Systems zukünftig noch weiter verbessern lassen. Bei einem eventuellen perspektivischen Praxiseinsatz eines solchen elektrochromen Elementes muss die Poly-DM-ProDOT-Seite zwingend auf der inneren Glasscheibe einer schaltbaren Fensterscheibe angeordnet sein.

3.7. Ökologische und ökonomische Bilanzierung des Verfahrens in Abgrenzung zum Stand der Technik

Der Stand der Technik der Gebäudeverglasung ist geprägt durch statische, nicht schaltbare Verglasungen gekoppelt mit mechanischen Sonnenschutzvorrichtungen.

Der zukünftige Übergang zu schaltbaren elektrochromen Gläsern, wie im vorliegenden Projekt beispielhaft entwickelt, wird sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile gegenüber diesem Stand der Technik aufweisen.

Die Verwendung von statischen Glasfassaden, in modernen Bürogebäuden oft großflächig ausgeführt, erfordert insbesondere in den Sommermonaten einen hohen Energiebedarf für den Betrieb von Klimaanlage zur Vermeidung der Überhitzung der Räume. Werden die Räume mit mechanischen Verschattungen, wie Jalousien abgedunkelt, ist oft Kunstlicht erforderlich, ebenfalls verbunden mit einem erhöhten Energiebedarf für Beleuchtung.

Stufenlos in ihrer Lichtdurchlässigkeit schaltbare elektrochrome Gläser werden es in Zukunft erlauben, die Helligkeit von Räumen so zu steuern, dass immer eine optimale Arbeitsplatzbeleuchtung vorhanden ist bei gleichzeitiger Vermeidung von Blendung, gekoppelt mit einer Minimierung des Energieeintrages im Sommer bei starker Sonneneinstrahlung. Dabei kann zusätzlich zum erhöhten Komfort Energie für den Betrieb von Klimaanlage und Kunstlicht gespart werden. Das ist ökologisch sinnvoll, Kosten- und CO₂ sparend. Durch die Kosteneinsparungen für zusätzliche mechanische Verschattungen können die Mehrkosten für elektrochrome Verglasungen in Zukunft kompensiert werden. Weitere Kosteneinsparungen ergeben sich durch die Möglichkeit, wesentlich kleinere Klimaanlage einzubauen oder auf diese ganz zu verzichten [RPP05]. Modellrechnungen zeigen, dass etwa 50% der Klimatisierungsenergie eingespart werden können [Wit00], wobei

energie eingespart werden können [Wit00], wobei die konkreten Werte sehr stark vom geographischen Standort des betrachteten Gebäudes ab hängen. In südlicheren Gebieten ist der Einspareffekt wesentlich größer, als zum Beispiel in Berlin.

Eine weitere Modellrechnung der BTU Cottbus [FH06] ergab, dass am geographischen Standort Berlin im Jahr durch den Einsatz elektrochromer Gläser etwa 15,6 kWh Energie pro qm Bürofläche eingespart werden könnten. Das entspricht einer jährlichen Absenkung des CO₂-Ausstoßes von ca. 9,4 kg CO₂/m² oder knapp 1 t CO₂ pro 100 qm Bürofläche.

4. Fazit

Im Rahmen des Projektes wurden vom Kooperationspartner IDM die 8 in der Aufgabenstellung (Bild 1) aufgelisteten, sowie weitere 3 erfolgversprechende Monomere im Gramm-Maßstab hergestellt. Von Gesimat konnten 7 dieser Monomere erfolgreich auf leitfähig beschichteten Glasträgern als dünne Schicht elektropolymerisiert werden. Alle so hergestellten leitfähigen Polymere waren auch elektrochrom, z.T. schalteten sie zwischen 2, andere auch zwischen 3 verschiedenen gefärbten Oxidationszuständen.

Allerdings erfüllte nur eines der leitfähigen elektrochromen Polymere, Polydimethylpropylen-dioxythiophen (Poly-DM-ProDOT), hinsichtlich seiner schaltbaren Farbzustände die Anforderungen für den Einsatz in schaltbaren Verglasungen. Dieses Polymer hat einen nahezu vollständig ungefärbten gebleichten Zustand und einen sehr hohen Färbungswirkungsgrad. Alle weiteren vertieften anwendungsspezifischen Untersuchungen wurden mit diesem Material durchgeführt.

Der Färbungswirkungsgrad eines Elementes mit Poly-DM-ProDOT und Preussisch Blau ist um den Faktor 8,5 höher, als der des gegenwärtig bei Gesimat verwendeten elektrochromen Elementes auf Basis von Wolframoxid und Preussisch Blau. Damit kann das Ziel einer wesentlich kürzeren Schaltzeit mit diesem Material voll erfüllt werden. Als nicht eindeutig vorteilhaft stellt sich jedoch die Farbe dieses elektrochromen Elementes dar, welches zwischen farblos bzw. leicht hellblau (je nach Schichtdicke) und violett schaltet. Das Ziel einer grauen Abtönung konnte damit also noch nicht erreicht werden. Nachteilig ist auch, dass bei der Verwendung dickerer Poly-DM-ProDOT-Schichten, wie sie für sehr tief einfärbende Elemente nötig sind, der eigentlich ungefärbte Zustand doch nicht hell genug ist.

Beide noch bestehende Nachteile sollten durch weitere gezielte Modifikation der Poly-DM-ProDOT-Struktur zu verbessern sein. Erste diesbezügliche Synthesen wurden vom Kooperationspartner IDM noch im laufenden Projekt vorgenommen. Von Gesimat wird die Weiterentwicklung in dieser Richtung im Rahmen bestehender Kapazitäten weiter betrieben werden.

Es konnte im Rahmen des Projektes weiterhin gezeigt werden, dass sowohl ein Upscaling der Monomersynthese als auch der elektrochemischen Beschichtungstechnik möglich ist.

Die im Rahmen dieses Projektes entwickelten schaltbaren Substanzen sind aber in ihrem derzeit erreichten Entwicklungsstand noch nicht für eine Anwendung in schaltbaren Verglasungen einsetzbar. Wie dargelegt, sind bei der besten synthetisierten Substanz Polydimethylpropylendioxythiophen (Poly-DM-ProDOT) der Schalhub noch zu gering, die geschaltete Farbe Violett nicht optimal für Fassadenanwendungen und die UV-Stabilität noch nicht ausreichend.

Literaturverzeichnis

- [FH06] HÄUSLER, T., FISCHER, U.: *Elektrochrome Verbundscheiben für intelligente Fenster - Thermophysikalische Untersuchungen an einem Verbundglassystem mit komplementären Schichten*. Abschlußbericht zum BMWA-Projekt 0327233G, August 2006
- [KR05] KIRCHMEYER, S., REUTER, K.: *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Journal of Materials Chemistry 15 (2005) 2077-2088
- [KRF07] KRAFT, A., ROTTMANN, M., GILSING, H.-D. und FALTZ, H.: *Electrodeposition and electrochromic properties of N-ethyl substituted poly(3,4-ethylenedioxyppyrrrole)*. Electrochimica Acta 52 (2007) 5856-5862
- [KRH06] KRAFT, A., ROTTMANN, M., HECKNER, K.-H.: *Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers*. Solar Energy Materials Solar Cells 90 (2006) 469-476
- [LKH05] LIM, J.Y., KO, H.C., LEE, H.: *Systematic prediction of maximum electrochromic contrast of an electrochromic material*. Synthetic Metals 155 (2005) 595-598
- [RPP05] ROOS, A., PERSSON, M.-L., PLATZER, W., KÖHL, M.: *Energy efficiency of switchable glazing in office building*. Glass Processing Days 2005, Conference Proceedings 566-569
- [SSR03] SONMEZ, G., SCHWENDEMAN, I., SCHOTTLAND, P., ZONG, K., REYNOLDS, J.R.: *N-substituted poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole)s: High gap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers*. Macromolecules 36 (2003) 639-647

- [TSR00] THOMPSON, B.C., SCHOTTLAND, P., ZONG K., REYNOLDS, J.R.: *In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices*. Chemistry of Materials 12 (2000) 1563-1571
- [WKR99] WELSH, D.M., KUMAR, A., MORVANT, M.C., REYNOLDS, J.R.: *Fast electrochromic polymers based on new poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives*. Synthetic Metals 102 (1999) 967-968
- [Wit00] WITTKOPF, H.: *Energiemanagement mit elektrochromen Gläsern*. VDI Berichte Nr. 1527 (2000) 363-371.
- [WR06] WALCZAK, R.M., REYNOLDS, J.R.: *Poly(3,4-alkylenedioxyppyroles): The PXDOPs as versatile yet underutilized electroactive and conducting polymers*. Advanced Materials 18 (2006) 1121-1131