

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF110097
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Titel:	Entwicklung großflächiger elektrochromer (EC) Module auf der Basis von elektrochromen Polymeren
Projektlaufzeit:	01.01.2012 – 31.12.2013

Rudolstadt

, den 30.06.2014

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Gulnara Konkin 03672 379 552

Firmenstempel

Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarzatal

G Konkin

Bau

Unterschrift des Projektleiters

rechtsverbindliche Unterschrift

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Entwicklung stabiler großflächiger elektrochromer (EC) Module (A4) auf der Basis von elektrochromen Polymeren und Festelektrolyten für verschiedenste Anwendungen u.a. als Informationsdisplays, z.B. für Werbeflächen, Informationsschilder, elektronische Poster, Folien oder als schaltbare Lichtfilter wie Visiere, Sonnenbrillen, Verglasungen für Autos und Gebäude sowie für Designelemente für die Privatsphäre. Dabei sollten neben den großflächigen flachen auch flexible gekrümmte transparente EC-Module entwickelt werden. Die Herstellung relativ großflächiger Displays mit Bild/Textinformation oder Piktogrammen war ein weiteres Ziel des Projektes. Dabei sollten sowohl die zu entwickelnden Materialien als auch Beschichtungsverfahren und die Fertigungstechnologien zielgerichtet der Realisierbarkeit der technologischen Anforderungen einer späteren industriellen Anwendung Rechnung tragen.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Der Bericht bezieht sich auf einen Zeitraum von zwei Jahren.

In einem ersten Schritt wurden elektrochrome Polymere wie Poly(TPD-DPXs) (Poly(triphenyldiamin-diphenyl-xylylen)), Poly-TPA-PPV (Poly(1,4-phenyl-1(4-diphenylamino-phenyl)-vinyl)) und P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) beschafft und hinsichtlich ihrer elektrochemischen (s. Zwischenbericht) und optischen Eigenschaften (Abb. 1) charakterisiert. In Lösung ist die Oxidation z.B. der TPA-PPV voll reversibel und über 50 Zyklen stabil (Abb. 2). P3HT zeigt im Film (Abb. 3) eine genauso völlig reversible zweistufige Oxidation mit einem Farbumschlag von weinrot (neutral) nach graulila und blau ($\lambda=510$ nm), was auf die Bildung der entsprechenden Polyradikalkationen (Polaron) und Dikationen (Bipolaron) zurückzuführen ist (Abb. 4).

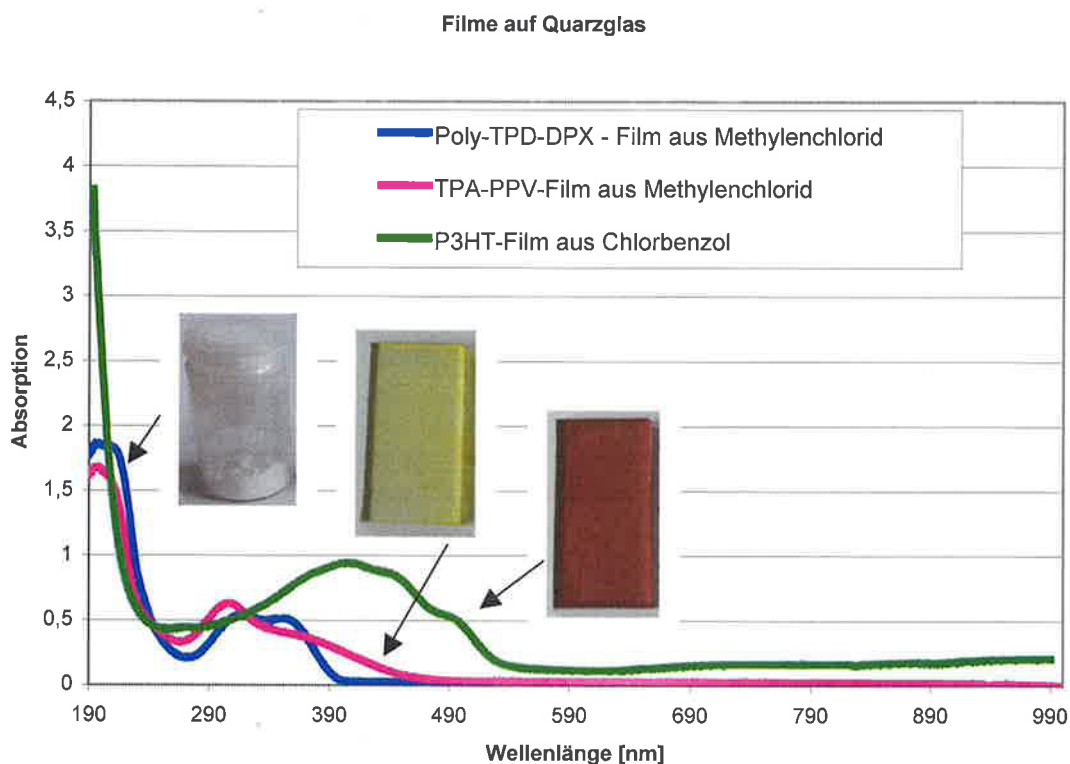


Abb. 1. UV-Vis Spektren von untersuchten EC-Polymeren.

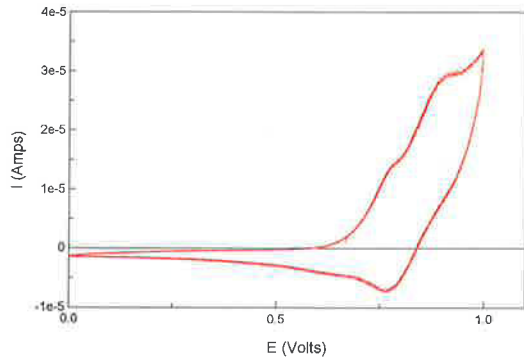


Abb.2 Zykelvoltammogramm zur anodischen Oxidation von TPA-PPV an der Platinelektrode (50 Zyklen), $c(\text{TPA-PPV}) = 0,005 \text{ mol/l}$, Elektrolyt: Bu_4NPF_6 , $c = 0,1 \text{ mol/l}$ in CH_2Cl_2 , RE: Ag/AgCl.

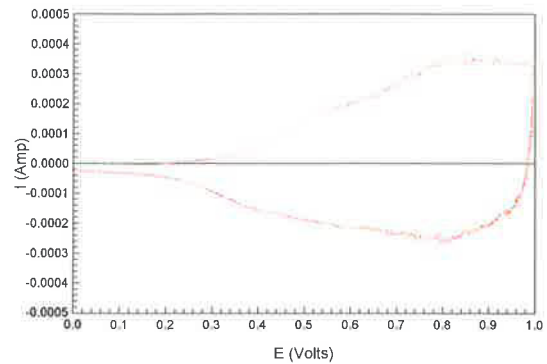


Abb. 3. Zykelvoltammogramm von P3HT-Film auf FTO-Glas, RE: Ag/AgCl, GE: Pt-Folie, Elektrolyt: LiClO_4 1 M in PC.

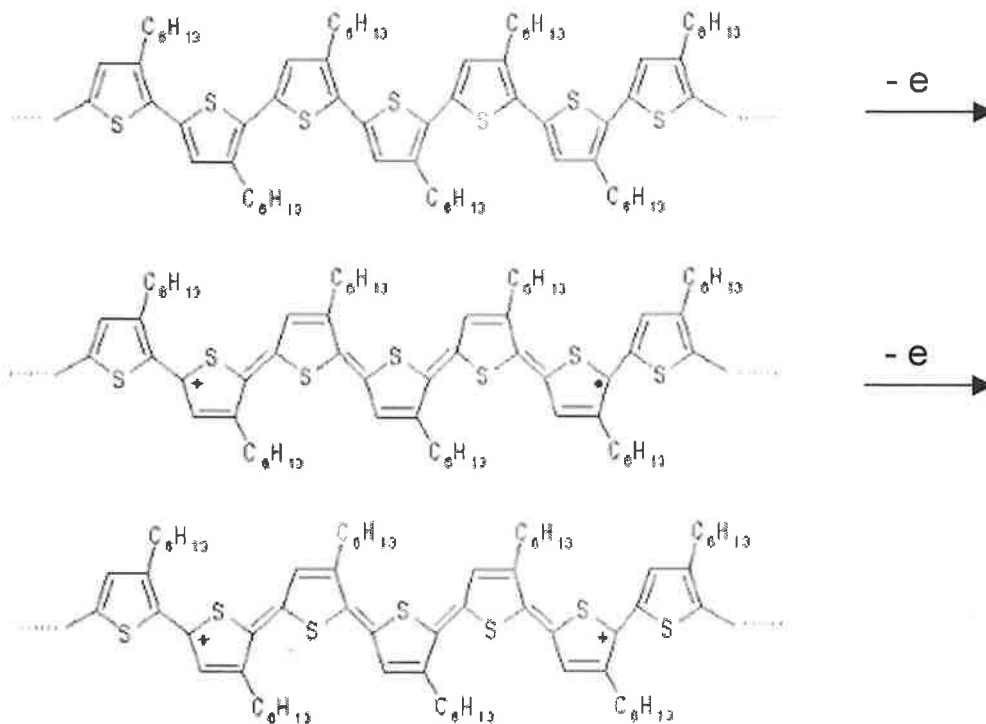


Abb. 4. Das Schema der elektrochemischen Oxidation von P3HT.

Alle obengenannten Polymere sind anodisch färbende EC-Polymere, die durch elektrochemische Oxidation (Radikalkationbildung) des Polymers färben. Für den Einsatz in EC-Modulen wurden zudem Polymere vom Triphenylamin-Typ untersucht. Das diesem Typ angehörige Polymer TPA-PPV ist in neutraler Form gelb und „schaltet“ nach braun und weiter nach dunkelgrau, so dass dieses Polymer die Farbpalette der in diesem Vorhaben zu entwickelnden EC-Module noch weiter ergänzt. Poly (3-alkylthiophen)e sind farbig sowohl im neutralen als auch im oxidierten Zustand. Damit lassen sich mit einer elektrochromen

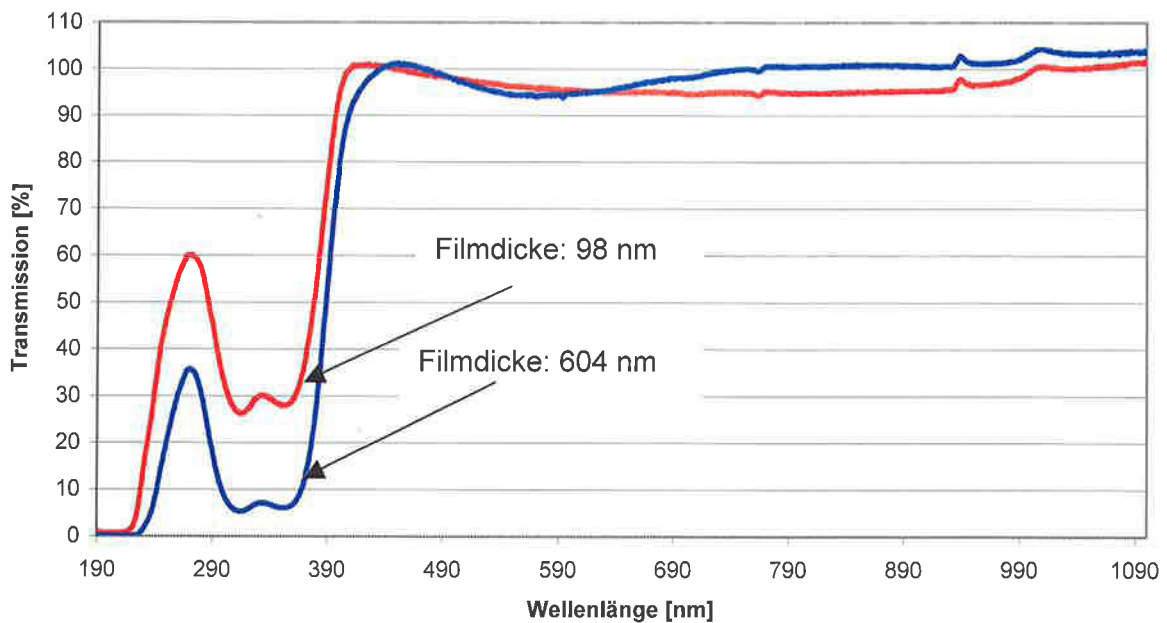
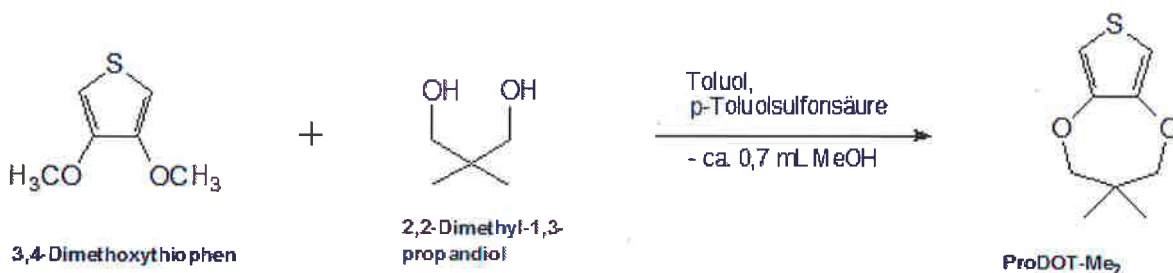


Abb. 5. Spektrale Transmission eines Poly-TPD-DPX-Films in zwei unterschiedlichen Schichtdicken (Film auf Quarzglas, gemessen gegen Quarzglas als Referenz).

Schicht z.B. aus Poly(3-hexylthiophen) Änderungen zwischen zwei Farben von intensiv weinrot nach himmelblau in EC Modulen realisieren. Der große Vorteil der auf Poly-TPD-DPX basierten Polymere, bzw. der damit realisierten EC-Module ist, dass sie in neutraler Form unabhängig von Schichtdicke perfekt farblos (Abb. 5) in einem breiten Wellenlängenbereich sind (450-1100 nm) und je nach Bedarf sowohl zwischen „farblos-klar“ und „farbig“ (z.B. farblos/orange oder farblos/blau) als auch zwischen drei Zuständen (farblos/orange/blau) „geschaltet“ werden können.

Anodisch färbende Elektrochrome können mit komplementären, kathodisch färbenden (Radikalanion bildenden) EC-Polymeren wie z.B. PEDOT-PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-(Poly(styrensulphonat), PProDOT-Me₂ ((3,3-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno [3,4] [1,4] dioxepine) und ihrer Derivate in einem EC-Modul kombiniert werden (entsprechend als Arbeits- und Gegenelektrode) um gegenseitig ihren EC-Effekt zusätzlich zu verstärken. Wie in AP1 geplant, wurde die Synthese von ProDOT-Me₂ Monomer analog Reynolds et al. [Adv. Mater. 1999, 11,N. 16] am TITK erfolgreich durchgeführt.



Als Syntheseprodukt wird ein kristalliner, farbloser Feststoff mit 21% Ausbeute erhalten, welches mittels Elementaranalyse und NMR (Abb. 6 und 7) charakterisiert wurde.

Elementaranalyse:

ber.: C: 58,67% H: 6,56% S: 17,40%
 gef.: C: 59,32% H: 6,74% S: 17,15%

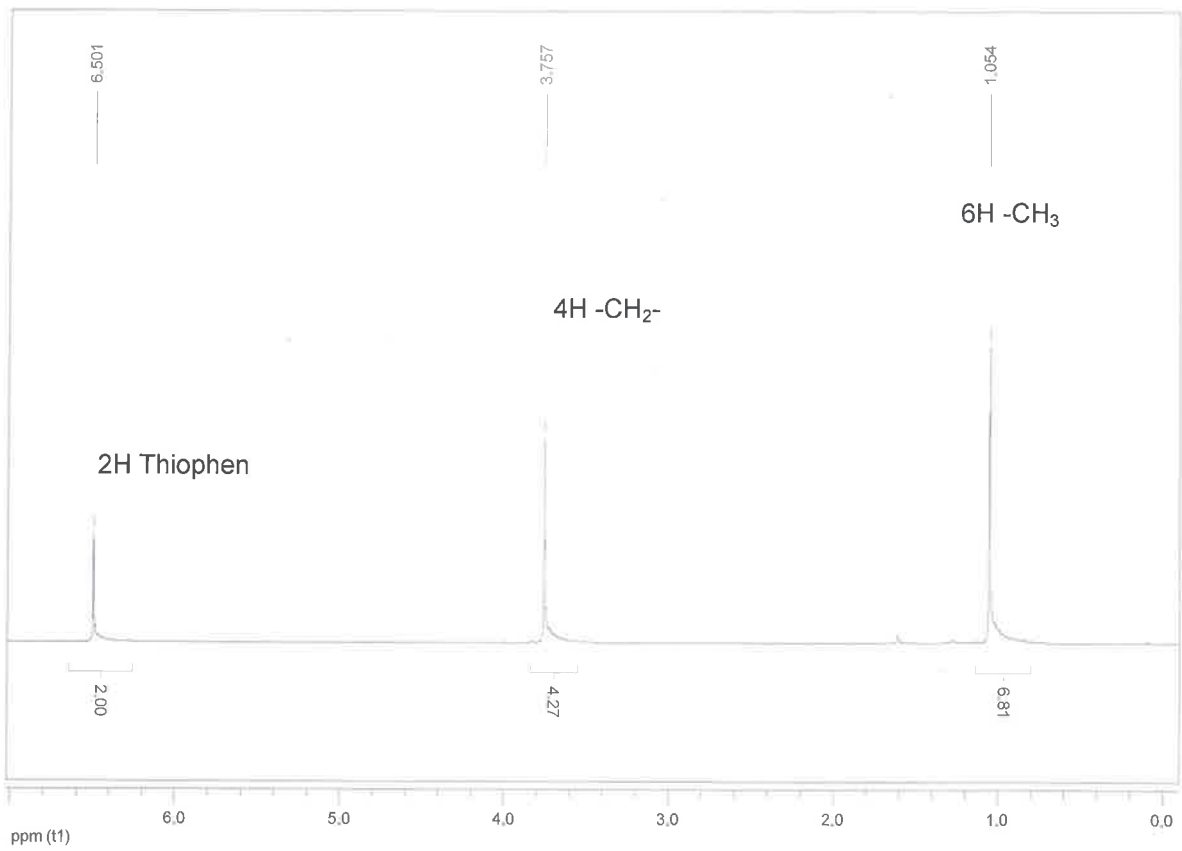


Abb. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 von PProDOT-Me₂.

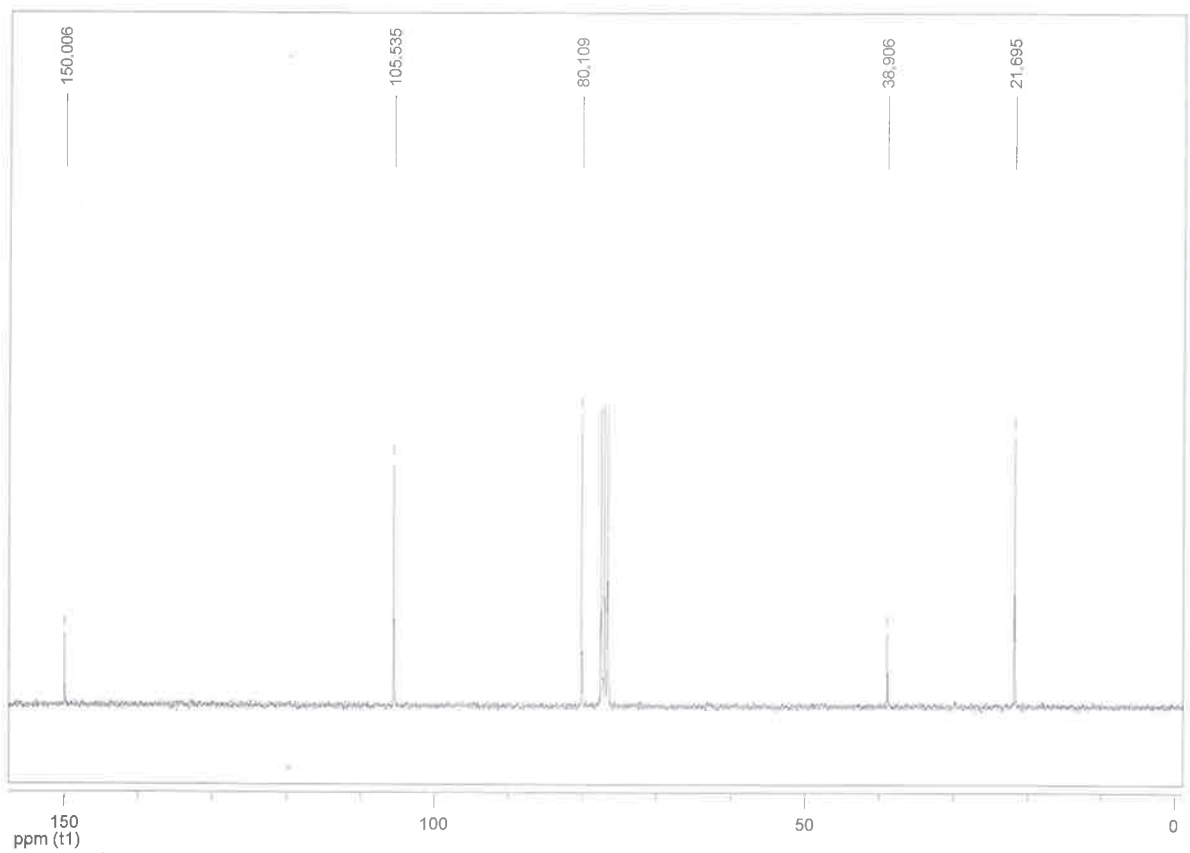


Abb. 7. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 von PProDOT-Me₂.

Nach Optimierung der Polymerisationsbedingungen (Monomer-, Salzkonzentration, Potential, Zeit) konnten homogene Filme aus Monomer-Lösungen direkt auf den Substraten elektrochemisch polymerisiert werden (AP3). Dabei war die Schichtdicke meist linear von die Polymerisationszeit abhängig und ließ sich gut kontrollieren (Abb.8). Die Ergebnisse der optischen Charakterisierung der Proben sind in Abb. 9 zusammengefasst.

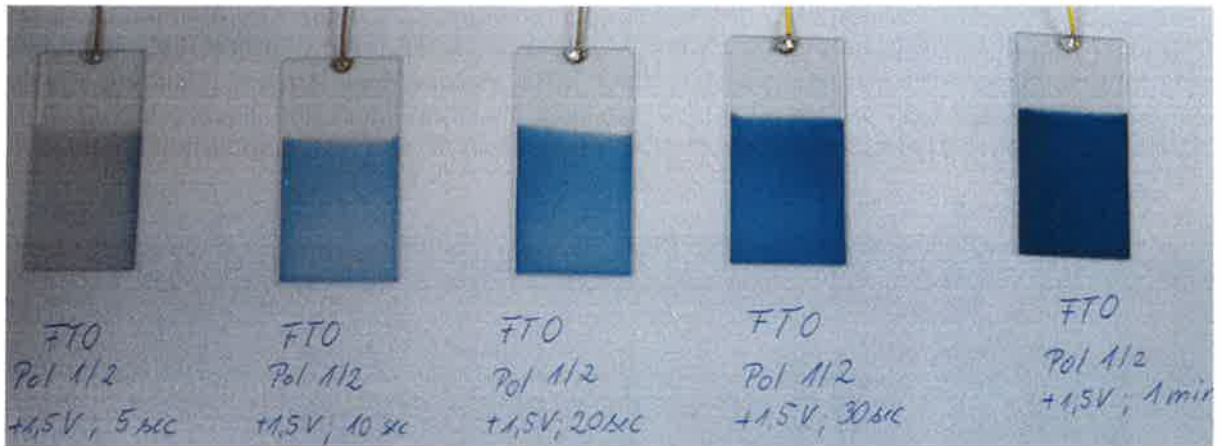


Abb. 8. Elektrochemisch polymerisierte PProDOT-Me₂-Filme auf FTO-Glas (Polymerisationszeit von 5 sec bis 1 min).

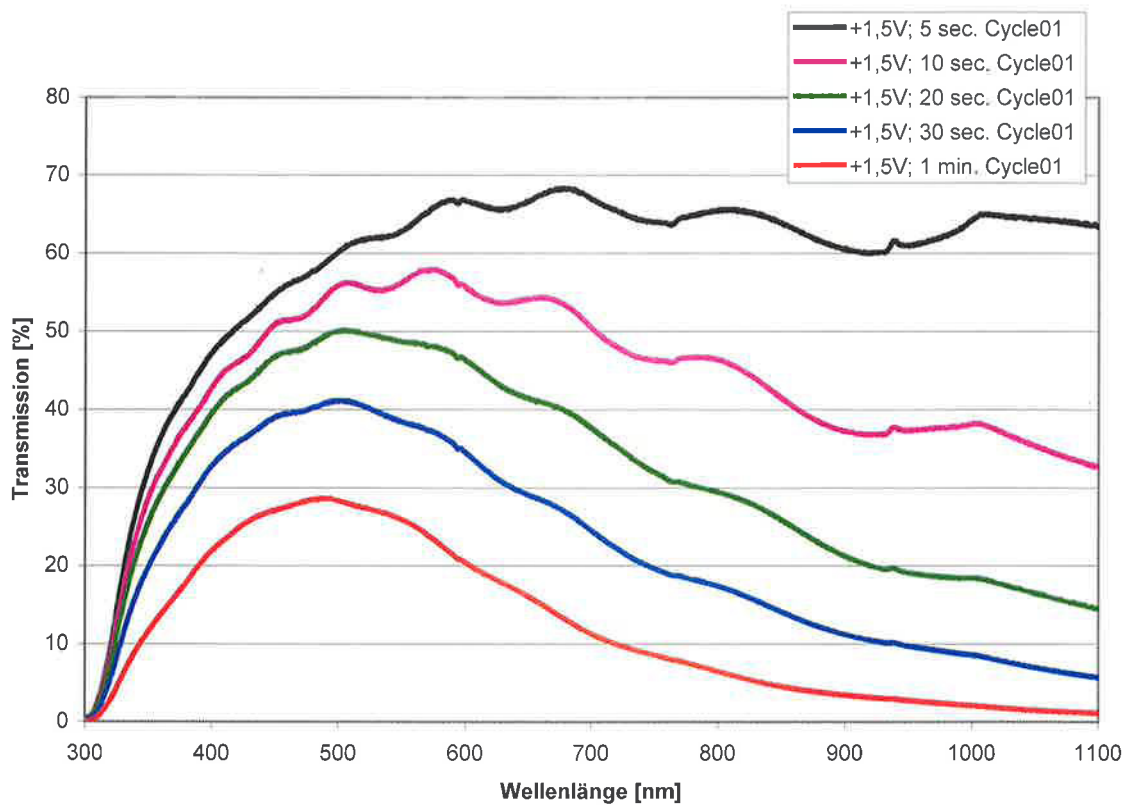


Abb.9. Optische Messungen von polymerisierten PProDOT-Me₂-Filmen (Polymerisationszeit von 5 sec bis 1 min).

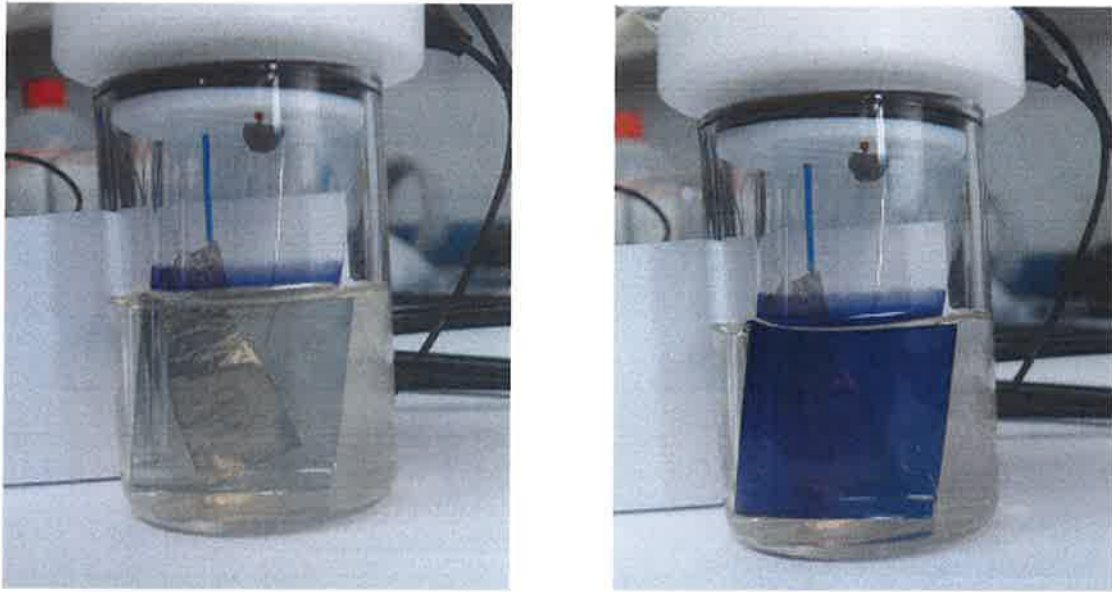


Abb. 10. Elektrochromer Effekt am PProDOT-Me₂-Film auf FTO-Glas bei Anlegen einer Spannung von -1,2 V. GE: Pt-Folie, RE: Ag-Draht, Elektrolyt: 0,1 M LiTfO in ACN.

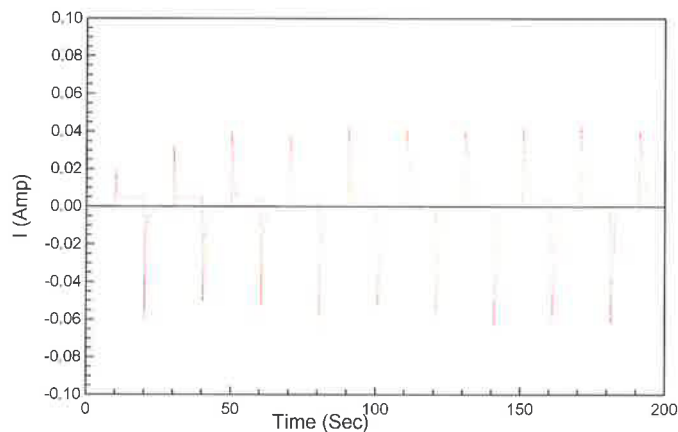


Abb. 11. Chronoamperometrische Messungen am PProDOT-Me₂-Film; GE: Pt-Folie, RE: Ag-Draht, Elektrolyt: 0,1 M LiTfO in ACN.

An den so hergestellten Polymerfilmen auf FTO-Glas konnten daraufhin die EC-Effekte (Abb.10) und die Schaltzeiten der elektrochemisch polymerisierte PProDOT-Me₂ in flüssigem Elektrolyt beobachtet und untersucht werden. Die Schaltgeschwindigkeit spielt eine wichtige Rolle. Dies gilt sowohl für die Dauer der Einfärbung der elektrochromen Schicht, als auch für die Entfärbezeit, welche sich durchaus voneinander unterscheiden können. Zu diesem Zweck wurden mit dem PProDOT-Me₂-Film chronoamperometrische Messungen durchgeführt (Abb. 11). Für die Schaltung zwischen den Potentialen +1,5 V (hellblau) und -1,2 V (dunkelviolett) zeigte der EC-Film zunächst eine intensive Färbung und hohe Ströme von 40 mA direkt nach einem Potentialwechsel. Nach wenigen Sekunden (ca. 5 s) bricht jedoch der hohe Stromfluss zusammen und es dauert durchschnittlich noch etwa 3 s bis die gesamte Schicht sich wieder entfärbt.

Entsprechend der in AP2 geplanten Arbeiten, nach Anpassung der vielen schichtbildenden Faktoren wie Löslichkeit/Lösungsmittel, Konzentrationen, Schleuderbedingungen und Trocknung wurden Filme aus Lösungen der untersuchten EC-Polymere mit guter Qualität auf FTO- und ITO-Gläser sowie ITO-Folien mittels Spin-coater und Rakeltechnik hergestellt (Abb.12). Um Trockenschichtdicken von ca. 200 bis 500 nm zu erreichen, haben sich 1-2 Masse % Lösungen aus Chlorbenzol und Toluol bewährt.



Abb.12. PEDOT-PSS beschichtet auf ITO-Folie mittels Rakeltechnik.



Abb.13. Der neu angeschaffte Spin-coater Cee 300X von Brewer Science für Proben bis zu 450 mm (Durchmesser).

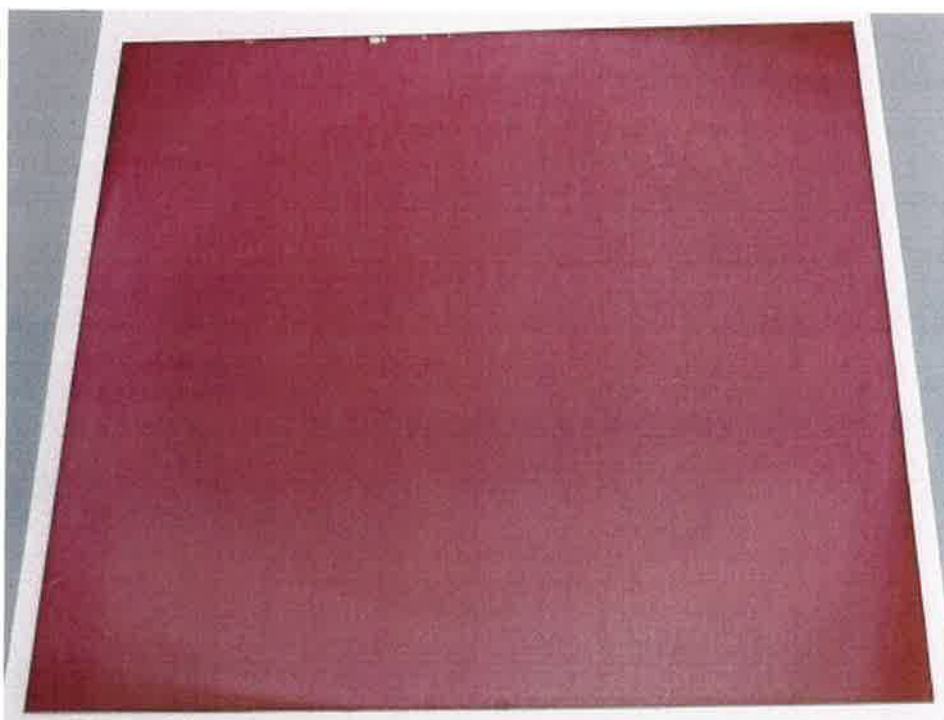


Abb. 14. P3HT-Film beschichtet auf FTO-Glas (20 cm x 20 cm) mittels Cee 300X .

Für PEDOT-PSS Varianten, die wasserbasiert sind, ist die Trocknung der Schicht bei 120 °C für ca. 5-10 min erforderlich.

Für die Entwicklung dünner Polymerschichten auf größeren Substraten bis 35 cm x 35 cm diente der für dieses Projekt neu angeschaffte Spin-Coater von Brewer Science (Juni 2012) (Abb.13). Die so beschichteten Polymerfilme sehen im Wesentlichen homogen aus. Bei größeren Substraten kommt Polymerkonzentrations- und Lösungsmittelbedingt ein erkennbarer dunklerer Kreis, dass so genannte „Chuckbild“ vor (Abb.14). Die weitere

Verbesserung der Schichtqualität und Beschichtungsbedingungen ist somit noch notwendig. Ferner wurden passend zu den AP4 und AP6 weitere Optimierungen am Elektrolytssystem bzw. am Festelektrolyten durchgeführt.

Da die Mobilität von Anionen und Kationen, ihre Art, Größe und die Wechselwirkung mit dem oxidierten oder reduzierten EC-Polymer den Ionenaustausch zwischen dem Elektrolyt und dem EC-Polymer bestimmen und damit die EC-Eigenschaften des elektrochromen Moduls, wurden die Elektrolyte mit verschiedenen Li-Salzen (Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtriflat (LiTfO), Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid) (LiTf_2N) unter Variation der zugegebenen Menge getestet. In temperaturabhängigen Viskositätsmessungen ließ sich eine Abhängigkeit sowohl von der Art des Salzes als auch von der Konzentration nachweisen. Aus Impedanzmessungen wurden die Leitfähigkeiten der auf ionischen Flüssigkeiten basierenden Elektrolyten ermittelt (Abb.14). Die Leitfähigkeiten nehmen stark ab durch Zugabe des Li-Salzes bis 1,5 mol/l, einhergehend mit einer zunehmender Viskosität. Die hergestellten Elektrolyte, z.B. auf EMITf_2N Basis mit 0,1 mol/l LiTf_2N , weisen eine hohe Ionenleitfähigkeit im Bereich von $8 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei Raumtemperatur auf. Andererseits ändert sich bei einem Anteil des quellenden Polymers von 5 Masse % PVDF-HFP die Leitfähigkeit nur marginal und bleibt in etwa in diesem guten Bereich (6 mS/cm).

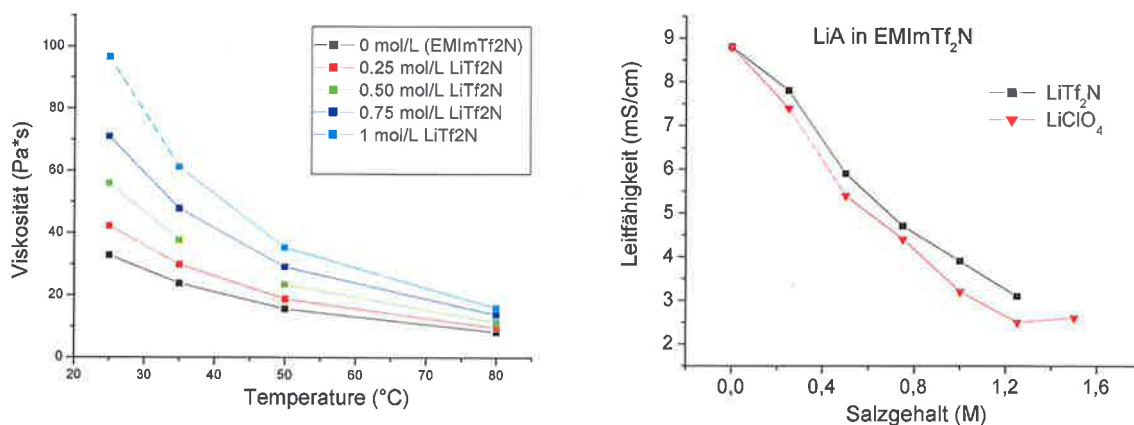


Abb. 15. Temperaturabhängige Viskositäts- (links) sowie Leitfähigkeitsmessungen (rechts) der Elektrolyte auf EMITf_2N -Basis bei unterschiedlichen Li-Salzkonzentration.



Abb. 16. ITO-Folie beschichtet mit PEDOT-PSS und Festelektrolyt mittels Rakeltechnik.

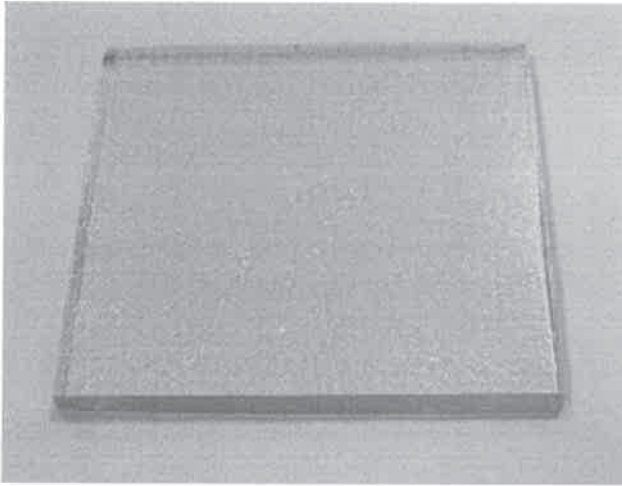


Abb. 17. FTO-Glas beschichtet mit Festelektrolyt mittels Spincoating.



Abb.18. Vernetzter Elektrolytfilm.

Wie im AP6 geplant war, wurden die Filmbildungseigenschaften von Polymerelektrolyten auf ITO-Folie und FTO-Glas mittels Rakeltechnik (Abb.16) und Spin-Coater (Abb.17) getestet. Dabei wurde der gelbildende Polymergehalt in den Polymerelektrolyten so optimiert (bis 10 Masse %), dass die Elektrolytviskosität bei Raumtemperatur für die Filmbildung ausreichend war, wobei die Erhöhung der Temperatur bis zu 130°C zu einer viskosen Flüssigkeit führte, die sich gut bei der Filmherstellung handhaben ließ. Die Schichten werden mittels Rakel-Verfahren hergestellt werden sehen homogen und transparent aus (Abb.16), dagegen konnten bei Spin-Coating –Technik keine akzeptable Elektrolytschichten erreicht werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Elektrolyt beim Auftragen auf das Substrat schnell abkühlt und die Elektrolytviskosität dadurch stark zunimmt. Die Substraterwärmung während die Beschichtung ist deshalb von Vorteil.

Zusätzlich, wurden neben Festelektrolyten welche auf physikalischer Gelierung basieren auch UV- und thermisch vernetzbare Elektrolyte auf Basis von ionischen Flüssigkeiten mit UV- und thermisch spaltende Initiatoren entsprechend Dimethoxyphenylacetophenon (DMPA) und Benzoylperoxid (BP) entwickelt. Vernetzbare Elektrolyte sind im Ausgangszustand flüssig und werden in Form von dünnen Filmen nach UV- (Laborförderband mit UV-Lampe, H-Strahler, Fusion UV Systems GmbH) und thermischer Behandlung (ca. 100°C) fest und bleiben dabei transparent (Abb. 18). Dass der Elektrolyt nach Vernetzung eine filmartige feste Struktur bildet, hat den Vorteil, dass die Elektroden in dem EC-Modul miteinander fest und dauerhaft verbunden sind ohne zusätzliche Versiegelung. Aus Vier-Punkt-Messungen wurden die Leitfähigkeiten der vernetzten Elektrolyten ermittelt. Beispielsweise weist ein 77 µm dicker Elektrolytfilm eine ionische Leitfähigkeit im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Raumtemperatur auf.

Im Hinblick auf die in AP 7 zu realisierenden Schwerpunkte, wurde ein bereits bestehender Typ von $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Mischoxidelektroden unter Anwendung eines Sol-Gel-Verfahrens weiterentwickelt. Infolge der Hydrolyse von Titanalkoxid und Ceriumsalz in einer ethanolischen Lösung bilden sich nanometergroße Cerium- und Titanoxidpartikel (Sol-Gel), die sich nach wenigen Tagen zunächst in eine trübe und später wegen des Aggregationsprozesses in eine undurchsichtige Masse entwickeln. In einer 4 Tage alten Sol-Gel-Dispersion entwickeln sich etwa 11 nm große Nanopartikel, was mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert und ermittelt wurde (Abb.19). Die Kinetik der Sol-Gel-Bildung ist streng durch den Wassergehalt und die Lagerungstemperatur beeinflusst. Außerdem hat die Standzeit der Lösung einen großen Einfluß auf die Ladungsspeicherdichte und die optische Transparenz der resultierenden $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Elektrode. Durch die Variation

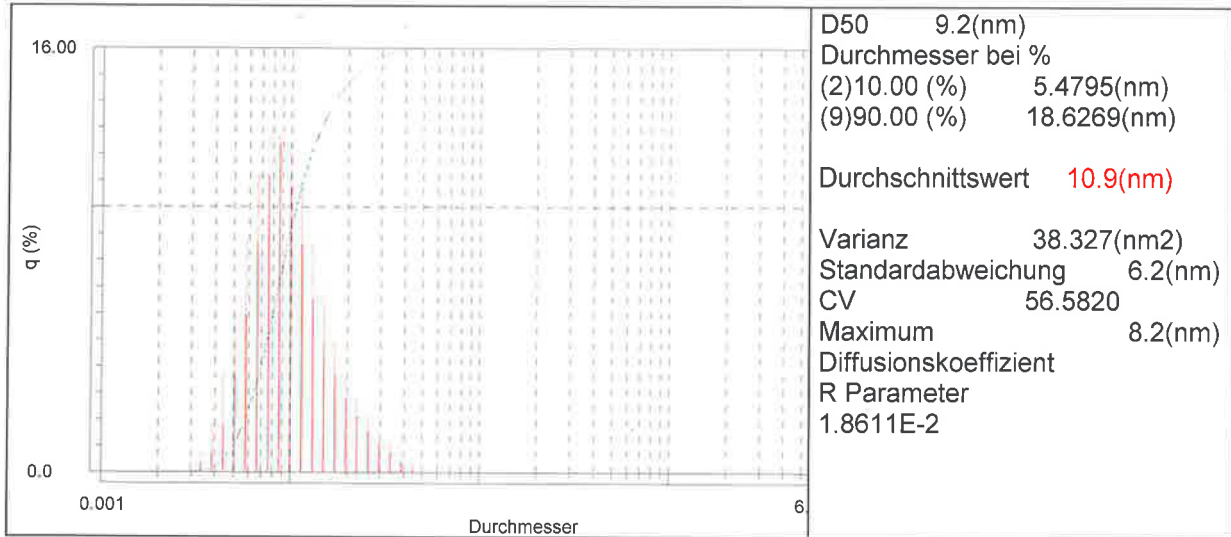


Abb. 19. Korngrößenmessungen von $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Sol-Gel}$ mittels dynamischer Lichtstreuung.

roups have limited their research in polyam
While the (hetero)aromatic polypyrrole a
hene, as well as poly(*p*-phenylene vinylene)
more environmentally "friendly" systems, th
is advantage of being insoluble and infusibl
overcome these problems, numerous substi
ves of these polymers have been developed
yl, alkoxy, and other substituents along
oms.^[1a] By controlling main-chain archi
:goregularity^[6,7] and pendant group ch
ater-soluble sulfonates^[8a,b], a broad variety
ere made available from the parent syste
es: side-chains provide a level of contro
hysical and electronic properties, often the u
ble electronic properties were degraded r
avant

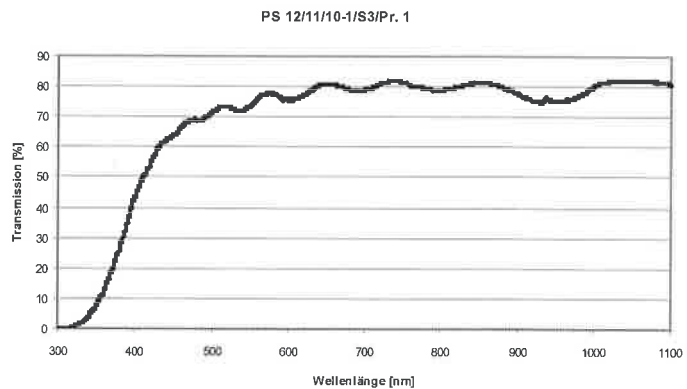


Abb.20. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Mischoxid-Film}$ auf FTO-Glas, getempert bei 500°C .

Abb.21. Transmission von mittels Spincoating beschichteten $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Filmen}$ (3 Schichten).

des Wassergehalts (0 bis 10 Masse %), der Standzeit (5 bis 10 Tage) sowie der Lagerung ($+4^\circ\text{C}/+25^\circ\text{C}$) und Sintertemperaturen der beschichtete Filmen ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) wurden optisch passive Gegenelektroden mit ausreichender Ladungsspeicherdichte ($26\text{ mC}/\text{cm}^2$) und hoher Transparenz ($>70\text{ T}\%$ im Wellenlängenbereich von 500 bis 1100 nm) erzielt (Abb.20 und 21). Mikroskopische bzw. REM Untersuchungen zur Charakterisierung von Schichtdicke und Schichtmorphologie zeigen einen etwa 500 nm dicken nanoporösen Film (Abb. 22).

Wie im AP8 und 9 vorgesehen, wurden erste großflächige EC-Module gebaut und mittels elektrochemischen und optischen Methoden untersucht und charakterisiert. Die EC-Module bestehen aus einer Arbeitselektrode, an der das elektrochrome Polymer oxidiert und reduziert wird, einer Gegenelektrode und einer dazwischen liegenden Elektrolytschicht. Das EC-Polymer wurde auf ein Glas- oder Folien-Substrat so aufgebracht, dass es die darunter liegende leitfähige Beschichtung FTO oder ITO (Fluor- bzw. Indium dotiertes Zinn(IV) Oxid) bedeckt. Die $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ Schicht hat die Aufgabe, Ionen zu speichern, ohne dabei ihre transparente Eigenschaft zu verlieren. Man bezeichnet diese Schicht gemäß ihrer Funktion als Ionenspeicherschicht oder auch als Gegenelektrode. Die darunter liegenden elektrisch leitfähigen Schichten dienen zur Versorgung der Elektrodenschichten mit elektrischen Ladungen. Diese leitfähigen Schichten sind mit Kontakten versehen, die nach außen geführt

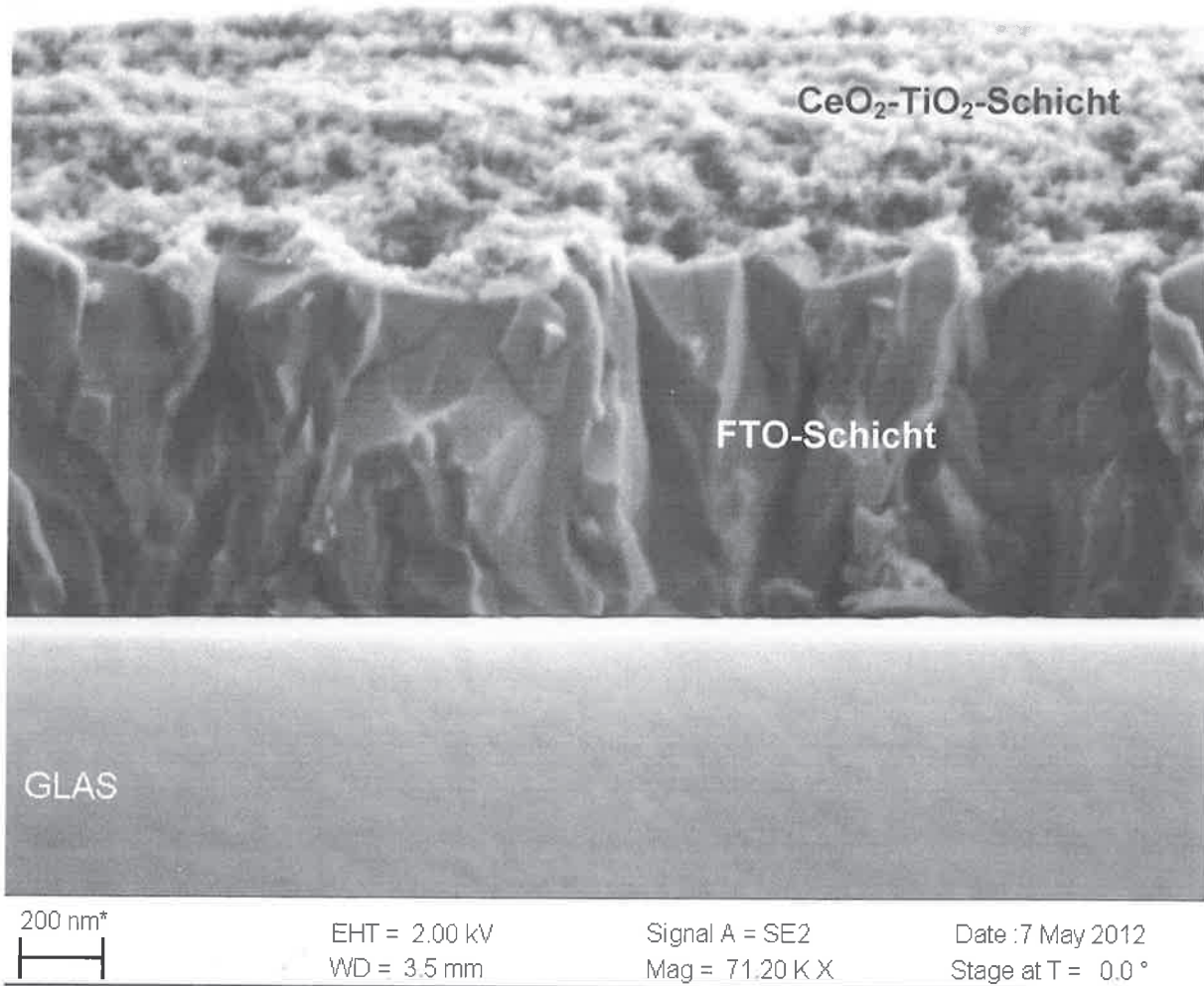


Abb. 22. REM Aufnahme von FTO-Glas beschichtet mit Ionenspeicherschicht und getempert bei 500 °C.

und später zur Steuerung des elektrochromen Moduls verwendet wurden. Nachdem die Elektrodenschichten aufgebracht wurden, mussten sie durch eine Elektrolytschicht miteinander verbunden werden. Diese Schicht ermöglicht den Transport der Ionen, die die Einfärbung der Arbeitselektrode bewirken. Da die Elektrolyt-Schicht von äußeren Einflüssen, vor allem vor Luftfeuchtigkeit, geschützt werden musste, wurden die EC-Module nach der Herstellung mit einer feuchtigkeitsundurchlässigen Klebe-Folie versiegelt (diese diente ebenfalls als „Abstandhalter“ im Modul). Wahlweise diente auch vernetzter Elektrolyt als Versiegelungsfolie.

In Abb. 23 ist ein **großflächiges EC-Modul** mit Poly-TPD-DPX als EC-Polymer, TiO₂-CeO₂ als Ionenspeicherschicht und Elektrolyt auf EMITf₂N-Basis abgebildet. Das auf einem Glassubstrat basierende EC-Modul wurde hinsichtlich seiner elektrochromen Eigenschaften mittels elektrochemischer und optischer Methoden wie Zyklovoltammetrie (Abb.24), Potential Square-Wave (Abb. 25) und UV-Vis für die neutrale und oxidierte Form, sowie durch Kopplung von elektrochemischen mit optischen Messungen (Abb. 26) charakterisiert und bewertet. Bei Anlegen einer Spannung von ca. 0,3 V wird das EC-Polymer an der Arbeitselektrode oxidiert, wodurch das Modul eine homogene orange Farbe bekommt und ein Absorptionsmaximum bei $\lambda=490$ nm mit einem elektrochromen Kontrast von ca. 20 % aufweist. Ferner entsteht durch die weitere Oxidation des EC-Polymers bei Anlegen einer Spannung von 0,9 V im EC-Modul eine homogene blaue Farbe, so dass sich die Transmission bei $\lambda=760$ nm auf etwa 20% erniedrigte. Wenn die Spannung bis auf - 1,0 V abnimmt, kehrt das EC-Modul wieder zum farblosen Zustand zurück. Es wird dabei der orange Farbzustand durchlaufen.

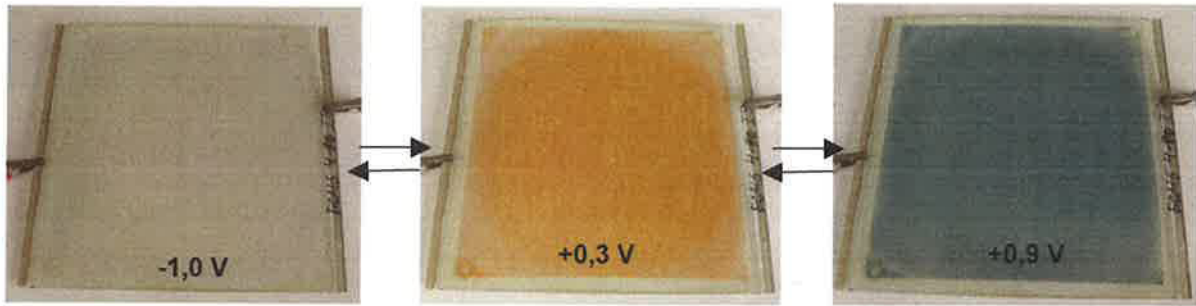


Abb.23. ECMG 4-90 IS, elektrochromer Effekt, demonstriert an einem EC-Modul mit EC-Polymer im neutralen Zustand (farblos) und oxidierte blaue und oxidierte orange Formen, EC-Fläche: ca. 100 cm².

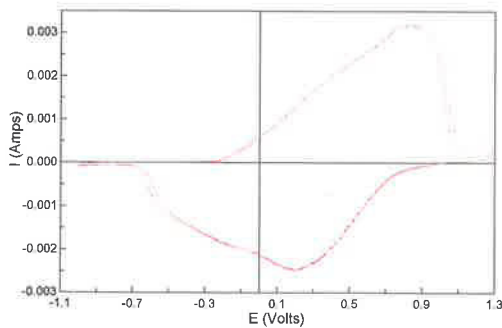


Abb. 24. Zyklovoltammogramm von ECMG 4-90 IS. EC-Fläche ca. 100 cm².

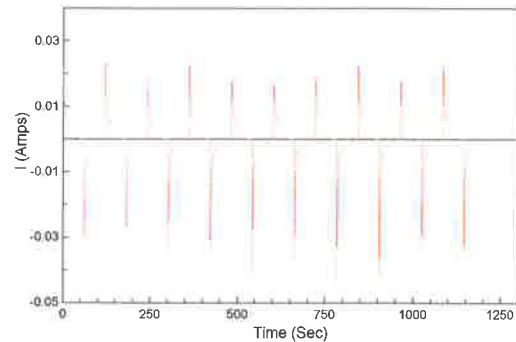
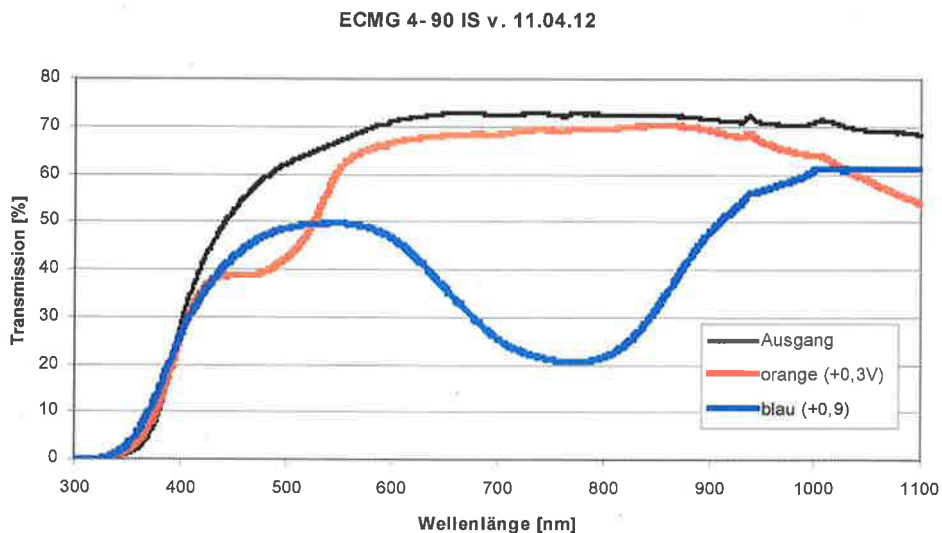


Abb. 25. Änderung des Stroms beim Schalten zwischen der blauen (+0,9 V) und der farblosen (-1,0 V) Form in ECMG 4-90 IS.

Der elektrochrome Kontrast ist als Transmissionsdifferenz zwischen zwei (Farb)zuständen bei einer bestimmten Wellenlänge definiert. In unserem Fall ist das die Transmissionsdifferenz zwischen dem transparenten Ausgangszustand und den Orange- oder Blauzuständen. Die Transmission des EC-Moduls wurde mit UV-Vis Spektrometer Unicam UV 300 gegen Luft (Referenz) bei Raumtemperatur gemessen. Die Schaltzeiten sind aus zeitabhängigen elektrooptischen Messungen des EC-Moduls, (Abb.26) für Schaltungen z.B. farblos/blau ($\lambda = 760$ nm) gewonnen. Die Ergebnisse der elektrooptischen Charakterisierung sind in Tab. 1 zusammengefasst.



Rate blau - 760 nm, (+0,9;-1V) 45,30 sec

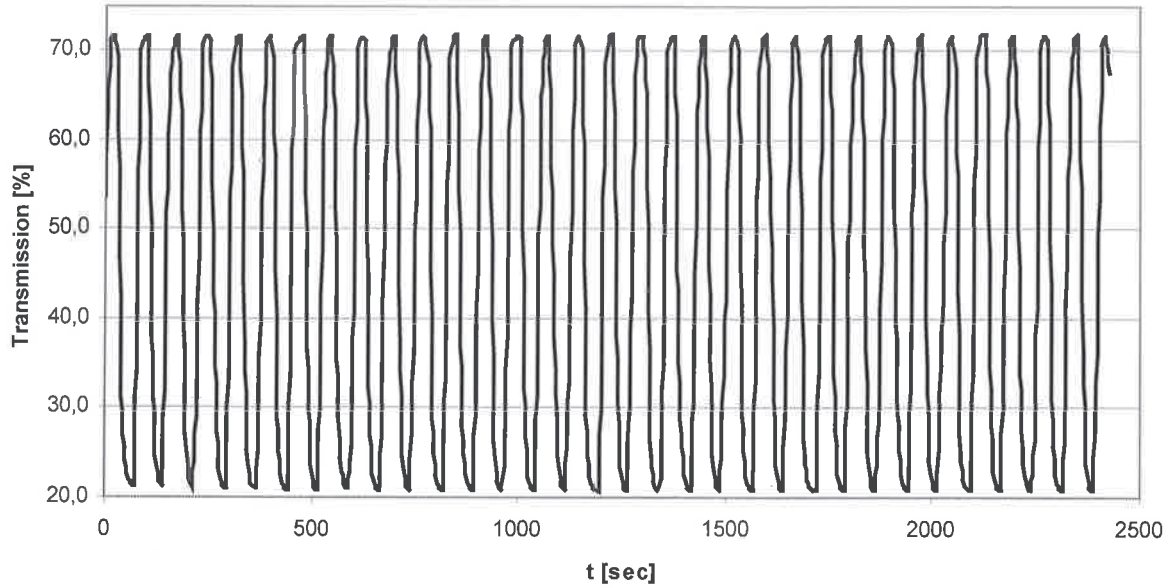


Abb. 26. (oben) Transmissionspektren des ECMG 4-90 IS im ganzen visuellen optischen Bereich für neutrale farblose sowie für orange und blaue Zustände, (unten) zeitabhängige Transmission für die Schaltungen zwischen blau und farblosen Zustand bei der Wellenlänge 760 nm.

Tabelle 1. Elektrochrome Eigenschaften von ECMG 4-90 IS, RT

EC-Charakteristik	farblos/orange ($\lambda=490$ nm)	farblos/blau ($\lambda=760$ nm)
elektrochromer Kontrast (EK) $\Delta\%T$	20,2	51,6
optische Dichte $OD = \log(T_{\text{Bleaching}}/T_{\text{Coloring}})$	0,176	0,54
elektrochromer Wirkungsgrad $\eta(\lambda, \text{nm}) = \log(T_{\text{Bleaching}}/T_{\text{Coloring}}) / Q(\text{cm}^2/\text{C})$	313	302
Schaltzeit (farblos-orange/blau), T (sec)	30	45

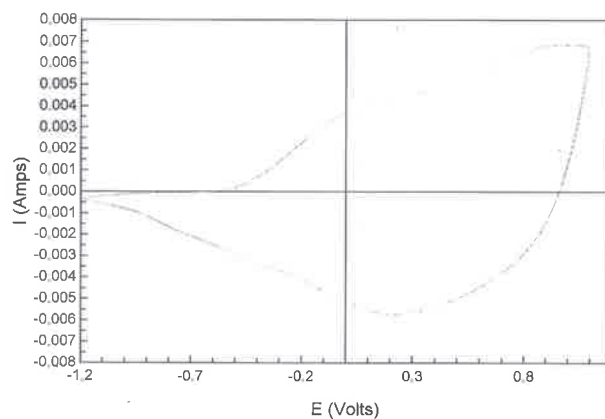


Abb. 27. Zyklovoltammogramm von ECMG 5-18 IS.



Abb.28. ECMG 5-18 IS, elektrochromer Effekt, demonstriert an einem EC-Modul mit P3HT-Polymer im neutralen Zustand (weinrot) und oxidierte grau/ila sowie blaue Form, EC-Fläche: ca. 400 cm².

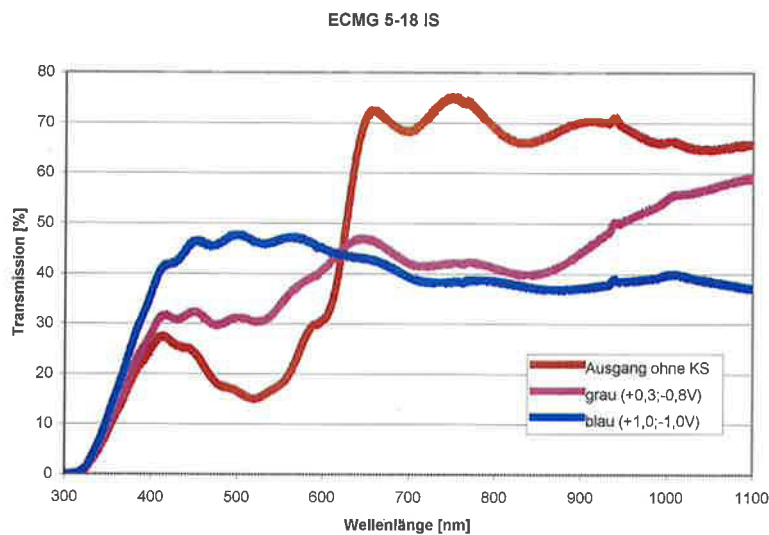


Abb. 29. Optische Messungen von ECMG 5-18 IS für neutrale sowie oxidierte Formen.

Das Zyklovoltammogramm einer reversiblen elektrochemischen Oxidation des Poly(hexylthiophen)-Polymers in Kombination mit Elektrolyt (LiTf₂N 0,1 mol/l in EMITf₂N) und TiO₂-CeO₂ Ionenspeicherschicht, demonstriert in einem **großflächigen EC-Modul**, zeigt Abb. 27.

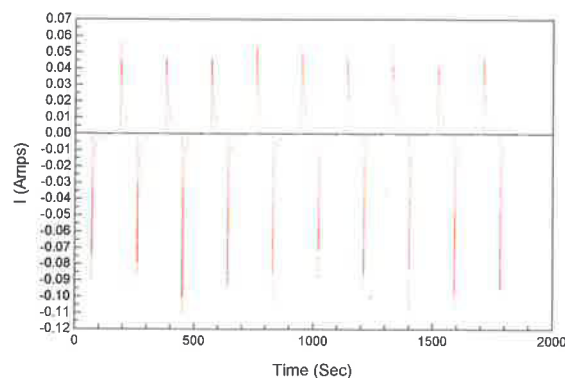


Abb. 30. Änderung des Stroms beim Schalten zwischen der oxidierten blauen (+1,0 V) und der neutralen weinroten (-1,0 V) Form in ECMG 5-18 IS.

Rate blau (+1;-1,2V) - 510 nm; 60; 120 sec

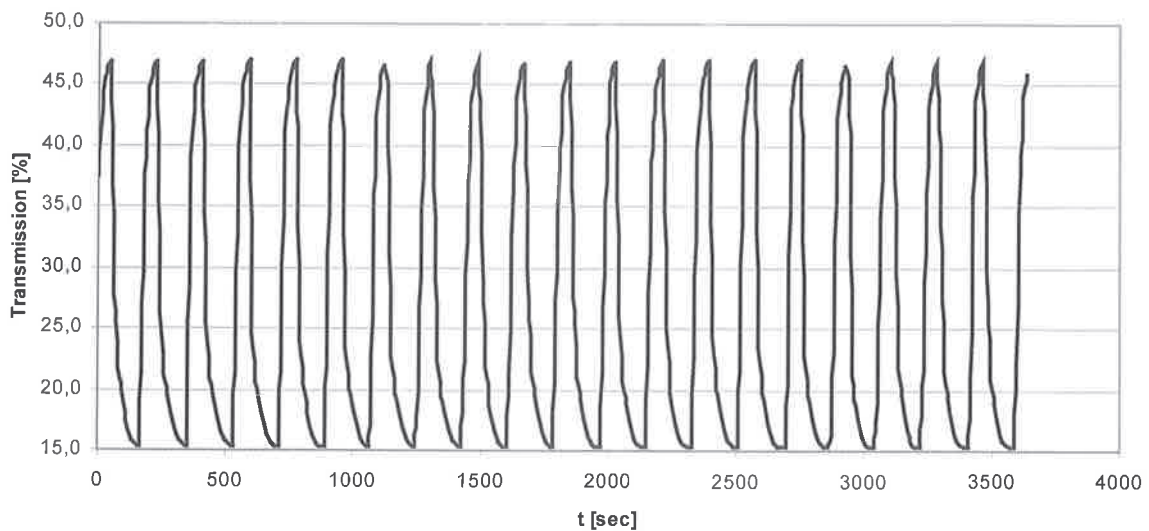


Abb. 31. Zeitabhängige Transmission für die Schaltungen zwischen weinrotem und blauen Zustand bei der Wellenlänge 510 nm.

Tabelle 2. Elektrochrome Eigenschaften von ECMG 5-18 IS, RT

EC-Charakteristik	weinrot/blau ($\lambda=510$ nm)
elektrochromer Kontrast (EK) $\Delta\%T$	32
optische Dichte $OD = \log (T_{\text{Bleaching}}/T_{\text{Coloring}})$	0,482
elektrochromer Wirkungsgrad $\eta (\lambda, \text{nm}) = \log (T_{\text{Bleaching}}/T_{\text{Coloring}}) / Q (\text{cm}^2/\text{C})$	307
Schaltzeit, T (sec)	60

Elektrochromer Effekt und die UV-VIS Transmissionsspektren des gleichen EC-Moduls im neutralen Zustand und bei Anlegen einer Spannung von +0,3 V (graulila) und von +1,0 V (blau) sind in Abb. 28 und 29 dargestellt. Chronoamperometrische Messungen für die reversible Schaltungen zwischen den Potentialen -1,0 V und +1,0 V (weinrot/blau) zeigen Abb. 30 und Abb. 31. Elektrochrome Charakteristiken sind in Tab.2 gelistet.

Untersuchte Module mit Ionenspeicherschicht zeigen nur geringe Änderung der elektrochromen Effekt nach mehr als 10000 Schaltzyklen (Abb.32) und sehr guten optischen Speichereigenschaften. In Zwei Stunden nach Ausschaltung der Spannung in oxidierte (blaue) Zustand bleibt die optische Kontrast fast unverändert (Abb.33).

Die Langzeitstabilität wurde zusätzlich während 500 Stunden unter verschiedenen Stressfaktoren und zwar Xenon-Lampe (1000 W/m^2) und Schwarzstandardtemperatur ($73-75^\circ\text{C}$) untersucht. Überraschenderweise sind die optische Änderungen in farblose neutrale und oxidierte blaue Zuständen vor und nach die Xenonbeleuchtung minimal, außer das für blaue Zustand nach dem Xeno-Test größere Potential nötig ist (+2 V statt +1 V) (Abb.34). Dieser Potentialverschiebung muss noch detailliert untersucht und geklärt werden.

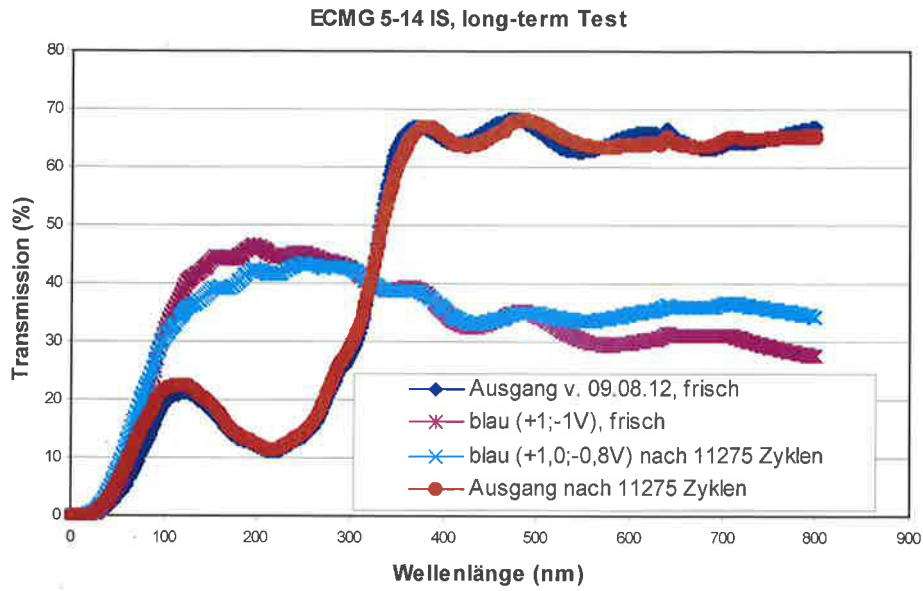


Abb. 32. Langzeitstabilitätstest von einem EC-Modul.

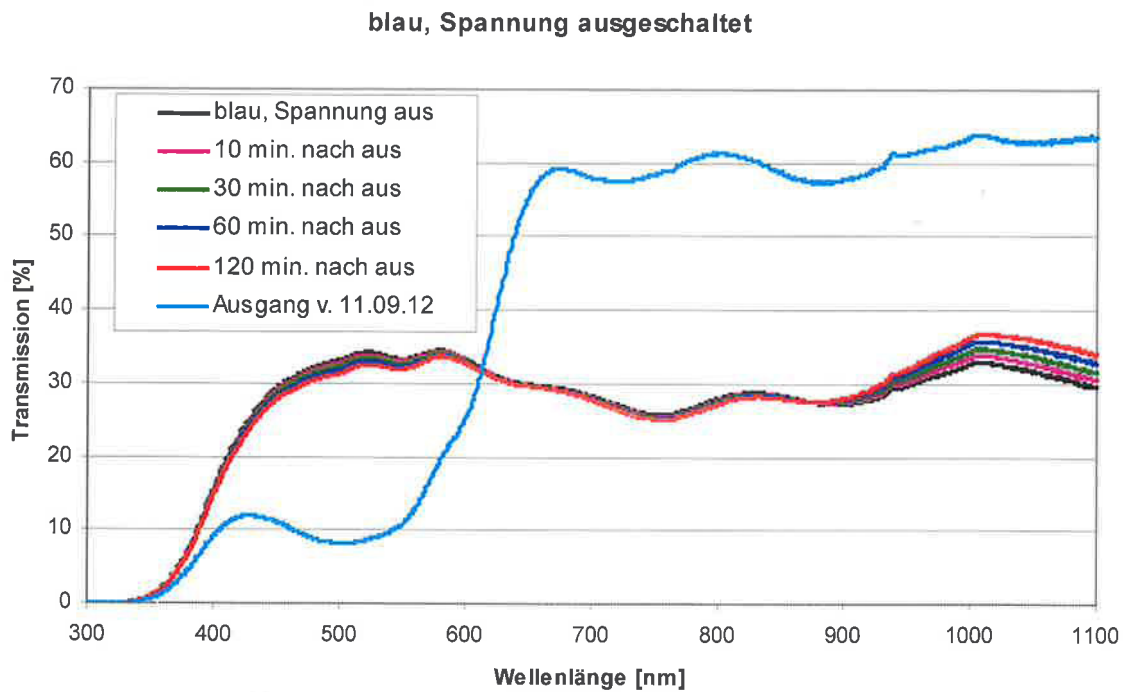


Abb. 33. Optische Messungen am EC-Modul nach Ausschalten der Spannung im oxidierten Zustand.

ECMG 4-131 IS v. 04.07.13

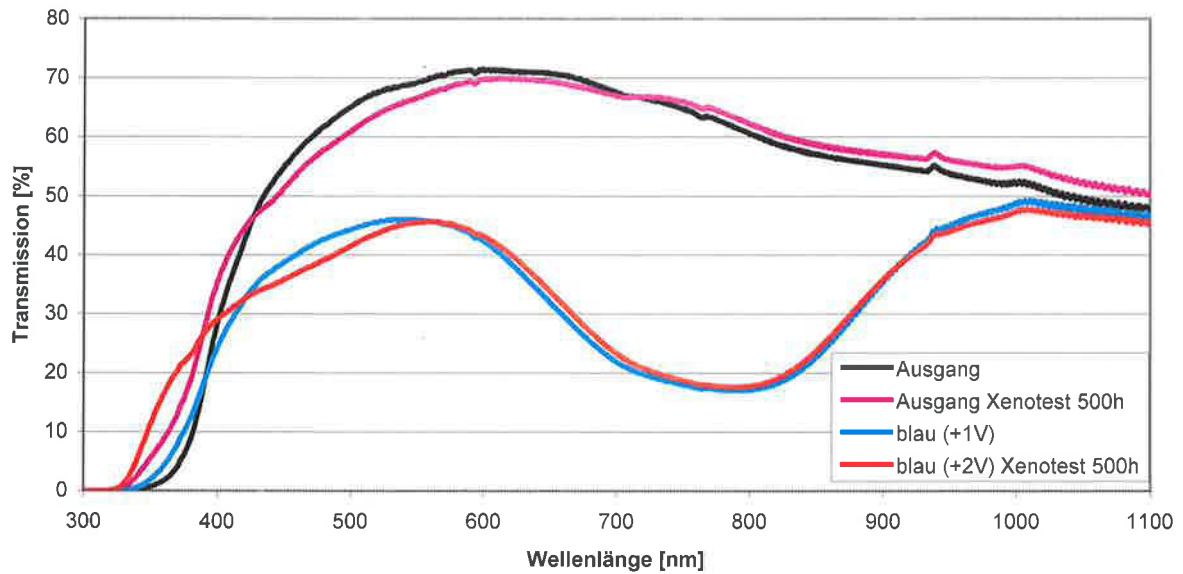


Abb. 34. Transmissionsspektren des EC-Moduls für neutralen farblosen sowie für blauen Zustand, vor und nach dem Xeno-Test: 1000 W/m^2 , $73\text{-}75^\circ\text{C}$, ca. 500 h.

Weiterhin erfolgte die Testung anderer Polymere vom TPA-PPV-Typ und des damit gebauten Moduls. Das EC-Modul verfärbt sich bei Anlegen eines Potentials von $+0,9 \text{ V}$ von gelb nach graubraun und dabei verringern sich die Transmissionswerte im Wellenlängenbereich von ca. 450 bis 850 nm um ca. 20 %T ohne deutliches Absorptionsmaximum (Abb. 35). Da der EC-Kontrast relativ gering (ca. 20%T) ist und die Lebensdauer gegenüber wiederholter Oxidations- und Reduktionsschaltungen für Applikationen als Fenster oder Display unbefriedigend war, erscheinen detailliertere Untersuchungen und eine Optimierung in EC-Modulen nicht sinnvoll.

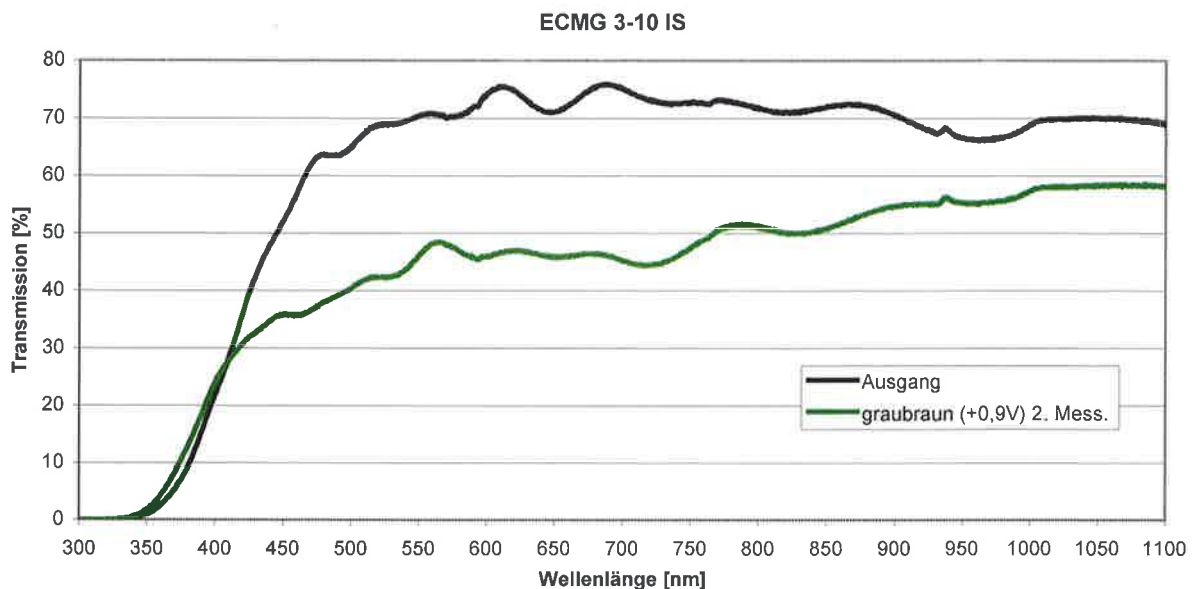


Abb. 35. Optische Messungen an einem EC-Modul mit TPA-PPV in neutraler sowie oxidiert Form.

Im Hinblick auf die in Arbeitspakete 10-12 zu realisierenden EC-Module, wurden flexible großflächige Module mit komplementären EC-Material ganzflächig oder strukturiert gebaut und charakterisiert. Ein aussagefähiges Beispiel ist auf Abb.36 dargestellt. Das EC-Modul besteht aus ITO-Folien beschichtet mit Poly(hexylthiophen) und PEDOT-PSS mittels Spray-Verfahren bzw. Spin-Coating und dazwischen eine Elektrolytschicht. Je nach angelegtem Potenzial kann das TITK-Logo in weinrot, grauer oder blauer Farbe erscheinen.

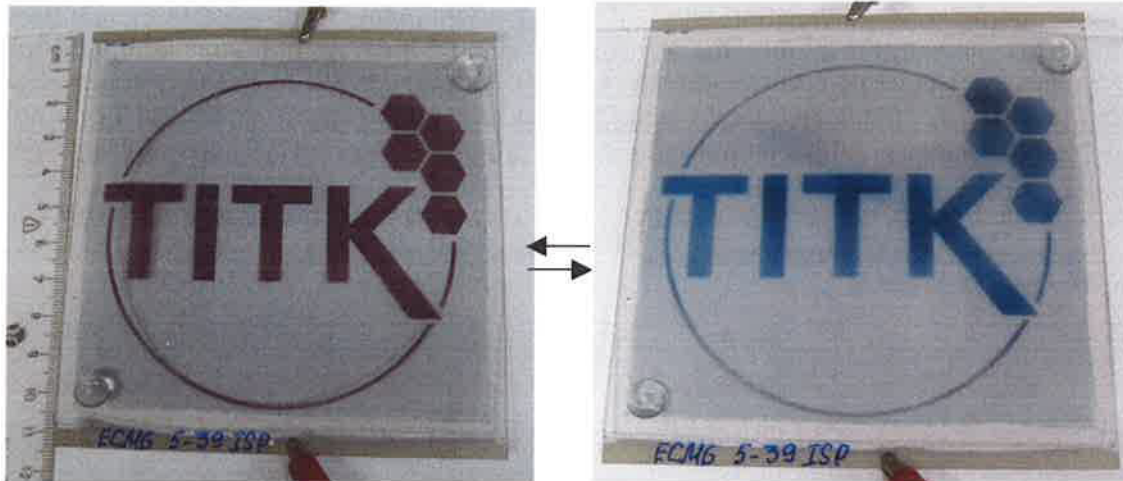


Abb. 36. Flexibles EC-Modul mit TITK-Logo in zwei Farbzuständen. Fläche ca. 100 cm².

Weiterhin wurden großflächige EC-Module mit Piktogramm (Thermometer) mittels Ink-Jet-Printing auf Glas-Substraten hergestellt. Das EC-Modul kann z.B. heiße und kalte Witterung farbig visualisieren (Abb. 37).

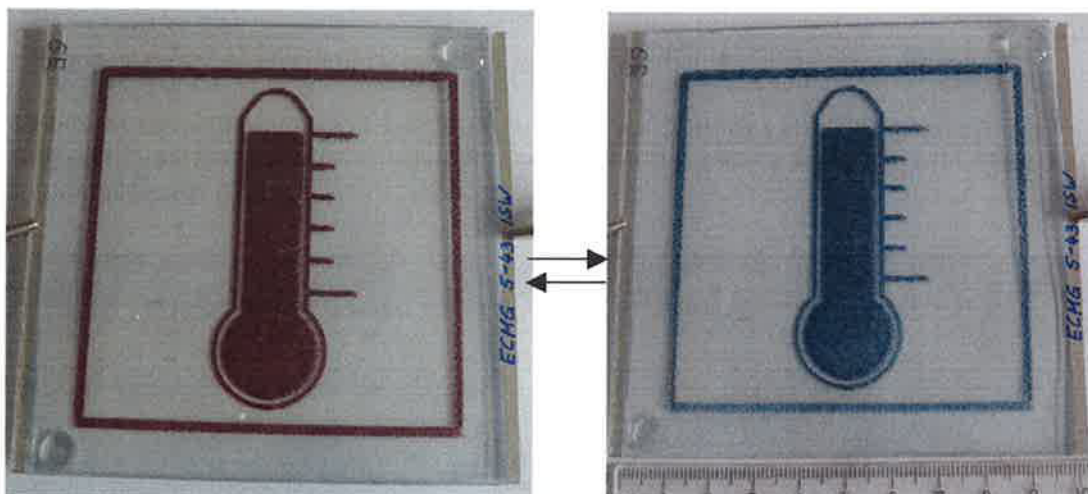


Abb. 37. EC-Modul mit farbig schaltbaren Thermometer-Piktogramm. Fläche ca. 100 cm².

Ein anderes Beispiel ist ein EC-Modul mit einem Warnzeichen-Piktogramm, das nach Bedarf die aktuelle Warnstufe z.B. keine Warnung (Abb. 38 a), Vorwarnung (Abb. 38 b) oder besondere Aufmerksamkeit (Abb. 38 c) farbig darstellen kann.



Abb. 38 a-c. EC-Modul mit farbig schaltbarem Warnzeichen-Piktogramm. Fläche ca. 100 cm².

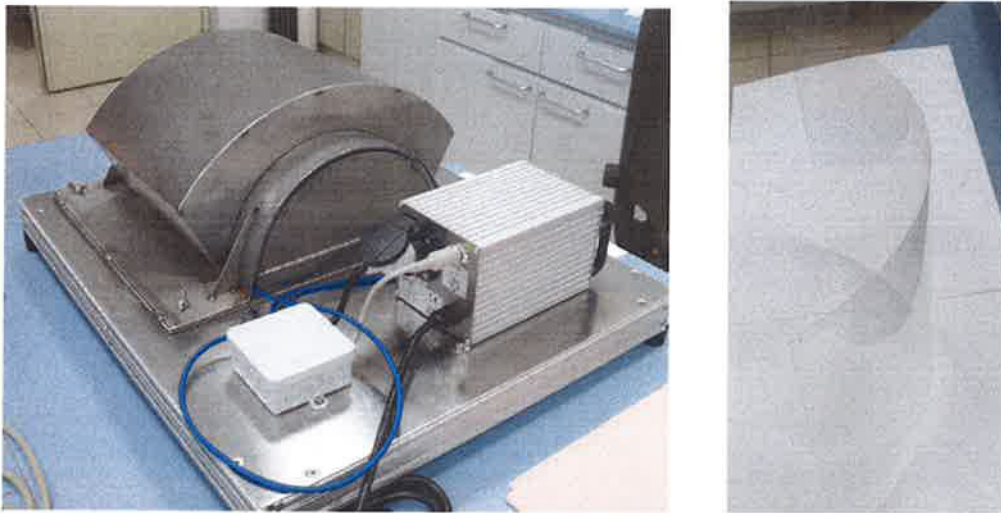


Abb. 39. Folienbiegevorrichtung (links) und damit verformte Folie (rechts).

Entsprechend der in Arbeitspaket 13 geplanten Untersuchungen, wurden die experimentellen Aktivitäten zur Generierung von gekrümmten, definierte Biegeradien aufweisende Substraten unternommen. Speziell dafür wurde ein „Formgebungshilfsmittel“ aus heizbaren Edelstahlplatten angefertigt (Abb.37, links). Durch Temperaturbehandlung der polymerbeschichteten flexiblen Folien bei 120 °C wurden gekrümmte Substrate realisiert, die ihr Form auch nach Abkühlung behalten (Abb.37, rechts). Andererseits hat es sich als sehr schwierig erwiesen, die mit Temperatur- oder UV-vernetzten Elektrolyt beschichtete Folie zu verformen. Da der Elektrolyt nach Vernetzung eine lackartige feste Struktur bildete und dadurch die Flexibilität der Folie beschränkte, wurde die Formgebung nicht möglich bzw. verursachte eine mechanische Spannung oder sogar die Risse. Die gezielte Entwicklung eines elastischen und zugleich festen Elektrolyten ist deshalb für gekrümmte Module von Vorteil und erstrebenswert.

Im Zuge des Up-Scaling von im TITK entwickelten und auf speziellen Funktionspolymeren basierenden EC-Modulen wurden experimentelle Arbeiten zur Anpassung und zur Maßstabsübertragung der Beschichtungsmittelparmeter vom vorhandenen Spincoater bis hin zur kontinuierlich arbeitenden kleintechnischen Rolle-zu-Rolle Anlage (**RzR**), durchgeführt (AP14). Komplementäre EC-Polymere wie Poly-TPD-DPX-Typ und PEDOT-PSS sind als dafür geeignete herausgestellt und auf ITO-Folie mit Hilfe einer



Abb. 40. Rolle-zu-Rolle Beschichtung einer PEDOT-PSS Probe.



Abb. 41. Beispiele für PEDOT-PSS Proben.

Laborbeschichtungsanlage, die seit 2006 zur Technologieentwicklung für flexible Substrate mit einer Arbeitsbreite bis 200 mm im TITK zur Verfügung steht, aufgebracht werden (Abb. 40). Durch Variierung von Antragswinkel, Beschichtungsbreite, Trocknungsbedingungen (Temperatur, ohne/mit IR-Feld) sowie Schichtdicke wurden unterschiedliche Proben prozessiert (Abb. 41).

PEDOT-PSS ist eine wasserbasierte Dispersion und zeigte eine gute Benetzung sowie einen guten Verlauf des Nassfilms auf den mit Corona behandelten ITO-Folien. Die Trockenfilme sind sehr homogen, dabei ist die zunehmende Schichtdicke gut an intensiverer Blaufärbung des Filmes zu erkennen. Die Schichtdicken der Trockenfilme befinden sich im Bereich von 160 bis 490 nm und die Transmissionswerte liegen zwischen 70 und 85 T% z.B. bei 550 nm (Abb. 42). Der Nassfilm von Poly(TPD-DPX) sah gleich homogen aus, dagegen wurden bei der Trocknung viele Schichtdefekte gebildet und je dicker die Schicht, desto stärker sind die Inhomogenitäten/Schichtfehler ausgeprägt. Da die Filme farblos sind, liegt die Transmission über 85 T% (450 – 1000 nm) unabhängig von Schichtdicke.

Auf Abb. 43 ist ein flexibles EC- Modul, bestehend aus R-zu-R beschichteten EC-Polymeren auf ITO-Folie und ein thermisch vernetzter Festelektrolyt, der gleichzeitig als

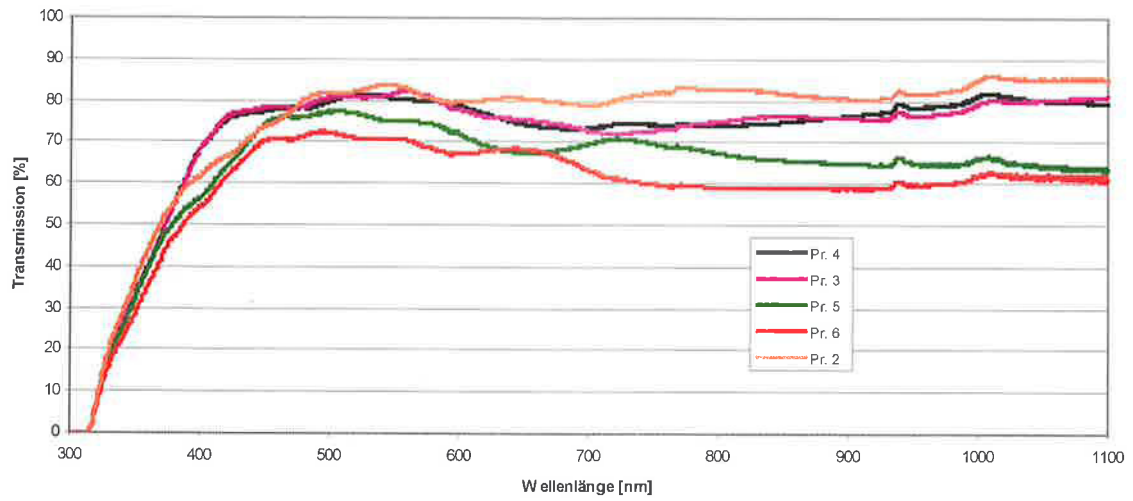


Abb. 42. Transmissionsspektren von R-zu-R beschichteten PEDOT-PSS Proben.

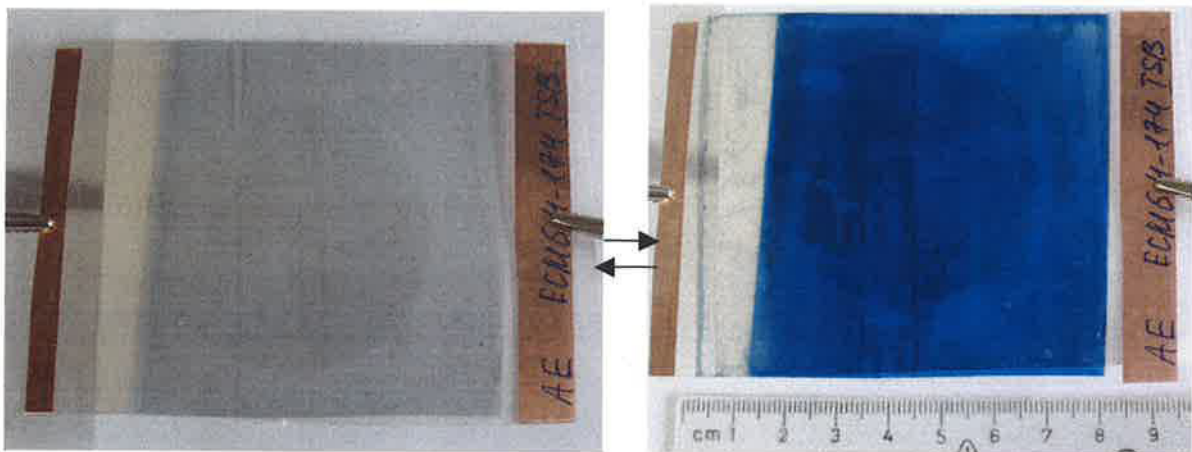


Abb. 43. Rolle-zu-Rolle beschichtetes „all solid“ flexibles EC-Modul in zwei Farbzuständen. Fläche ca. 50 cm^2 .

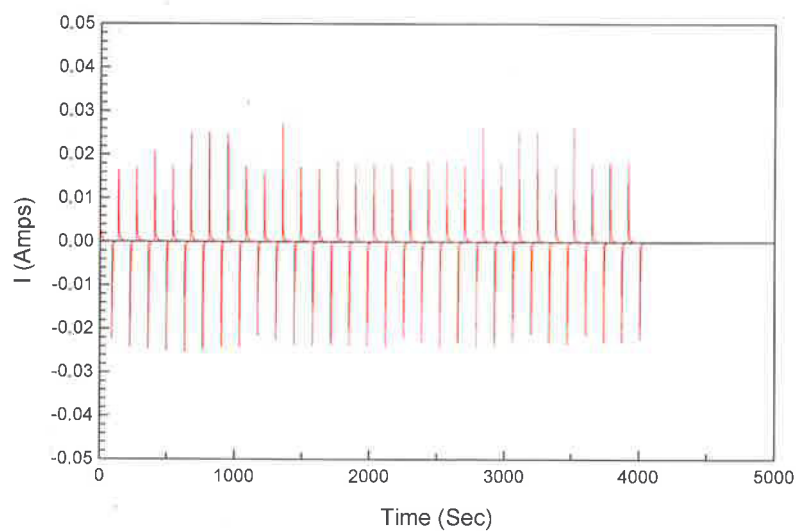


Abb. 44. Änderung des Stroms beim Schalten zwischen der blauen (+2,5 V) und der entfärbten (-1,3 V) Form im EC-Modul aus Abb.43.

Versiegelungsmaterial und Abstandhalter fungiert hat, dargestellt. Trotz kleineren Schichtdefekten weist das Modul eine reversible Schaltbarkeit mit Schaltzeiten von 60 sec. (Abb. 44) und eine relativ homogene ganzflächige Färbung mit knapp 50 T% elektrochromen Kontrast bei 650 nm (Abb. 45) auf, was ein guter Wert für ein „all solid“ Modul ist.

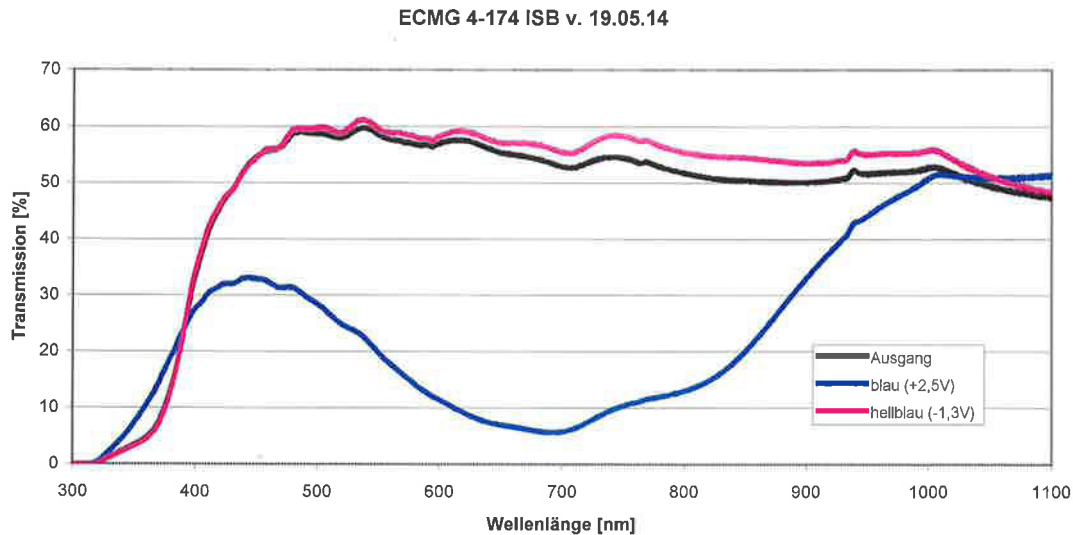


Abb. 45. Transmissionsspektren für EC-Modul aus Abb.43.

Im Einklang mit AP 15 wurde auf der Basis der Projektergebnisse als Demonstrator ein EC-Fenster gefertigt. Das EC-Fenster besteht aus sechs EC-Scheiben (20 cm x 20 cm), die mit freundlicher Unterstützung von RSB Rudolstadt in ein hausüblichen Fensterrahmen integriert wurden. Insgesamt ist das Fenster 55 cm breit, 79 cm hoch und 5 cm tief. Auf einer EC-Scheibe ist das TITK-Logo, welches von weinrot nach blau schalten kann, dargestellt. Die anderen fünf EC-Scheiben sollen die Sonnenenergie nach Bedarf in die Wohnung hineinlassen oder durch Verdunklung des Glases absorbieren, ohne die freie Sicht nach draußen zu beeinträchtigen. Dabei können die Scheiben je nach angelegtem Potential zwei Farbzustände annehmen in hell bräunlich oder dunkel graublau und sind überdies einzeln steuerbar. Zum Beispiel weisen EC-Scheiben im passiven Zustand (farblos, ohne Potential) bis 70% Transmission auf und können sich bis ca. 6 %T ($\lambda = 700$ nm) elektrischschaltbar verdunkeln (Abb. 46)

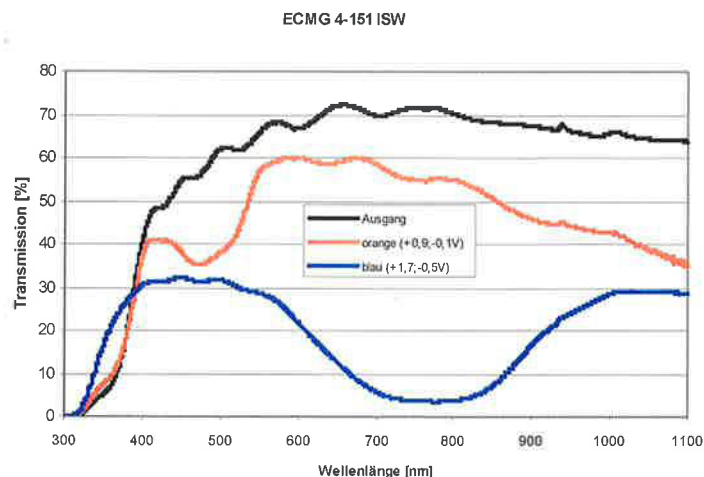


Abb. 46. Optische Charakterisierung einer EC-Scheibe.

Das EC-Fenster wurde auf der Hannovermesse 2014 am Stand der Landesentwicklungsgesellschaft LEG (Halle 4, Stand F34) präsentiert (Abb. 47 a-c).







Abb. 47. EC-Fenster auf der Hannovermesse (7-12 April 2014) in farblosen (a), braunen (b) und blauen (c) Zuständen.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ziel des Projektes war die Entwicklung stabiler großflächiger elektrochromer (EC) Module (DIN A4) auf der Basis von elektrochromen Polymeren und Festelektrolyten für verschiedenste Anwendungen.

In der ersten Phase des Projektes standen grundlegende Arbeiten zum Up-Scaling der einzelnen Komponenten der EC-Module, insbesondere der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode sowie des Elektrolyts, auf die Erfordernisse der Herstellung von großflächigen EC-Modulen in Vordergrund. Es wurden die jeweiligen Materialien weiter entwickelt/optimiert und die Beschichtungsverfahren von EC-Polymer, Ionenspeicherschicht und Elektrolytsystemen, vor allem Spin-Coating und Rakeltechnik, an die Substratgrößen bis 20 cm x 20 cm angepasst. Zur Realisierung der Aufgabenstellung wurden erforderliche experimentelle Arbeiten zur Technologieentwicklung für flexible Substrate und zur Maßstabsübertragung der Beschichtungsmittelparameter vom vorhandenen Spincoater bis hin zur kontinuierlich arbeitenden kleintechnischen Rolle-zu-Rolle Anlage (**RzR**), durchgeführt.

Bei der Entwicklung des Festelektrolytsystems wurden sowohl Elektrolyte basierend auf physikalischer Gelierung als auch UV- und thermisch vernetzbare Elektrolyte getestet.

Dazu sind verschiedene ionische Flüssigkeiten, gelbildende Polymere und Salze, sowie UV- und thermisch spaltende Initiatoren erprobt worden. Durch Zugabe eines quellenden Polymers weisen optimierte Polymerelektrolyte eine pseudofeste Konsistenz bei Raumtemperatur sowie eine hohe Transparenz (>80%), thermische Stabilität und hohe Ionenleitfähigkeit im Bereich von 6 mS/cm auf. Beim Erwärmen bis zu 120 °C werden die Elektrolyte basierend auf ionischen Flüssigkeiten viskos-flüssig und lassen sich gut auf Glas und Folien auftragen.

Vernetzbare Elektrolyte sind im Ausgangszustand flüssig und werden in Form von dünnen Filmen nach UV- (Laborförderband mit UV-Lampe, H-Strahler, Fusion UV Systems GmbH) bzw. thermischer Behandlung (ca. 100°C) fest und bleiben dabei transparent. Beispielsweise weist ein 77 µm dicker Elektrolytfilm eine ionische Leitfähigkeit im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Raumtemperatur auf (Vier-Punkt-Messung).

Als Ionenspeicherschicht wurde ein über das Sol-Gel-Verfahren hergestellte optisch passive $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Elektrode weiterentwickelt, welche bei Drei/Vierfachbeschichtung hohe Transparenz (>70 T% im Wellenlängenbereich von 500 bis 1100 nm) und eine gute Ladungsspeicherdichte erreichte. Mitverantwortlich dafür ist eine homogene feinporöse Schichtstruktur mit einer Schichtdicke von ca. 500 nm, die mittels REM untersucht wurde.

Im Ergebnis konnten stabile ganzflächige sowie strukturierte (Logo, Piktogramm) EC-Module basierend auf flexiblen und Glassubstraten mit Flächen von 100 cm² und 400 cm² realisiert und charakterisiert werden. Die entwickelten EC-Module zeigten einen stabilen EC-Effekt nach mehr als 10000 wiederholten Oxidations- und Reduktionsschaltungen, sowie gute optische Speichereigenschaften (> 2 h).

Des Weiteren wurden EC-Module über 500 Stunden unter Xenon-Lampe (1000 W/m²) und Schwarzstandardtemperatur (73-75°C) getestet.

Das EC-Fenster-Demonstrator wurde erfolgreich auf der Hannovermesse präsentiert.

Mit den im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen wurden alle im Projektantrag vorgesehenen Arbeitspakete und Schwerpunkte bearbeitet und die Zielstellung des Projektes erfüllt. Zur Erreichung dieses Zieles waren die im Projekt geplanten Arbeiten notwendig und angemessen.

Die wichtigsten Positionen der Projektkalkulation sind nachfolgend noch einmal aufgeführt:

- Leistungszeitraum: 01.01.2012 – 31.12.2013

Zuwendung aus dem Bundeshaushalt, Einzelplan 09, Kapitel 0902, Titel 68652

- Summe Gesamtausgaben: 431.415,00 €
- Förderquote: 70%
- Zuwendung: 301.990,00 €

Insgesamt ist einzuschätzen, dass diese Mittel zur Bearbeitung der anspruchsvollen Projektaufgaben zwingend erforderlich waren.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche

Es gibt mehrere Applikationsfelder und damit auch verschiedene Zielmärkte für großflächige elektrochrome Gläser und flexible EC-Displays. Dies sind beispielweise: Automobil- und Flugzeugbau, Architektur sowie Informations- und Kommunikationstechnik.

In der Verpackungs- und Werbeindustrie besteht auch ein Bedarf an flexiblen, dünnen elektronischen Anzeigeelementen, um ein Bild, einen Bewegungsablauf oder Auskunft auf Knopfdruck darzustellen.

Eine Vermarktung der Ergebnisse des Projektes erfolgt einerseits in eigenen FuE-Projekten und durch die Realisierung beauftragter Dienstleistungen sowie durch dritte Industriepartner.

Wie schon einmal erwähnt, ist der große Vorteil der polymerbasierten EC-Modulen die kostengünstige Herstellung beliebig dünner und großflächiger Schichten insbesondere auf flexiblen Substraten mittels „Rolle-zu-Rolle“-Verfahren bzw. strukturiert mittels Ink-Jet-Printing im Vergleich zu kostenintensiven vakuumprozessierten EC-Gläsern, die auf dem Markt sind. Deshalb besteht ein besonderes Interesse an den Ergebnissen des Projektes bei Automobil- und Glasherstellern sowie in der Verpackungs- und Werbeindustrie, die daran interessiert sind, mit einer Fülle preiswerter getönter Scheiben und elektronischen Displays für den täglichen Gebrauch einen Marktdurchbruch zu erzielen.

Flexible EC-Filter, einfache optische Anzeigen und segmentierte Displays lassen sich beispielweise auch mit gedruckter Ansteuerungselektronik kombinieren, wodurch sehr dünne, flexible und preiswerte Produkte und Anzeigeelemente realisierbar sind. Diese Elemente können in verschiedenen Feldern zum Einsatz kommen, beispielsweise als schaltbare Filter in zahlreichen Produkten, kombiniert mit einem Licht-Sensor für eine autarke Funktionsweise, EC-Automobil-Seiten- und Heckscheiben sowie als Sensoranzeige und Werbeelement.

Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation

Automobil- und Flugzeugmarkt

Die erste große Anwendung, die technisch erfolgreich realisiert wurde, ist der automatisch abblendbare Autorückspiegel (bestehend aus EC-Modul und Sensor) (Gentex, Magna Donnelly, Nikon and Murakami-Kaimed). Abblendbare Spiegel sind in beinahe allen Baureihen von Renault sowie in allen gehobenen Baureihen von Ford erhältlich und zum Teil sogar serienmäßig in allen neuen Opel-Modellen verbaut (<http://www.motorline.cc>). Zudem sind sie bei deutschen „Premium“-Herstellern etabliert.

Die „Magic Sky Control“ genannte Technik, mit der per Knopfdruck die Tönung des Glases geändert werden kann, kam 2011 in einem neuen Glasdach der dritten Generation des Mercedes-Benz SLK zur Anwendung.

Die neue Generation von Flugzeugfenstern (elektrisch verdunkelbare Bordfenster), die unter dem Namen Alteos vermarktet wird, ist das Ergebnis einer Zusammenarbeit zwischen dem Weltmarktführer für Flugzeugfenster, der PPG Aerospace und der Gentex Corporation.

Architektur

Als Wettbewerber im Markt der EC-Verglasungen sind SAGE Electrochromics, Inc. (USA) und EControl-Glas GmbH & Co. KG (D) zu nennen. Durch die Partnerschaft mit anderen Branchenführern bietet Sage eine vollständige Linie von architektonischem Glas in Form von Dachfenstern, Türen, Wintergärten und Fenstern an.

Die Gesimat GmbH steigt gerade in diesen Markt ein und ist zur Zeit in der Lage, elektrochrome Verbundscheiben bis zur Größe von 2,5 qm zu fertigen und zu liefern. Außerdem bietet sie neben elektrochromen auch thermochrome, elektrotrope und elektrotherme Gläser auf dem deutschen Glasmarkt an.

Die PDLC (Polymer-Dispersed Liquid Crystal) und SPD-Systeme (suspended particle devices) sind schon auf dem Markt erhältlich (PDLC: Saint-Gobain Glass, SPD: Research Frontiers). Die Anwendungen beruhen auf einer Ausrichtung von Flüssigkristallen (Liquid Crystall=LC)) bzw. von optisch anisotropen, absorbierenden Teilchen im elektrischen Feld bei Anlegen einer Spannung.

Informationsdisplays

NTERA Ltd. gehört weltweit zu den führenden Unternehmen auf diesem Gebiet und hat unter dem Namen „NanoChromic“ eine neue Display-Technik vorgestellt, die eine Bildqualität wie Tinte auf Papier bietet und dabei einen geringen Stromverbrauch aufweist und außerdem in der Herstellung preiswerter als aktuelle LCDs oder OLEDs sein soll.

Siemens begann 2003 seine Technologieentwicklung für flexible, stromsparende Displays unter dem Namen „ePYRUS“ publik zu machen. Vor kurzem wurde von Siemens ein neues EC-Display unter dem Namen „**SeChrom**“ auf Basis elektrochromer Materialien präsentiert. Das industrielle schwedische Forschungsinstitut „Acreo“ arbeitet an Matrix-adressierbaren Displays unter dem Namen „PaperDisplay“. Basierend auf der von Acreo patentierten Technologie wird auf Papier- oder Foliensubstrate gedruckt, so dass es sich biegen und rollen lässt, ohne die Displayfunktion zu verlieren. Die entsprechenden Displays sind zudem sehr genügsam, was ihren Stromverbrauch betrifft.

Die Firma Ynvisible ist eine neu gegründete portugiesische Spin-out Firma von Ydreams und entwickelt gedruckte flexible elektrochrome e-paper bzw. EC-Displays für Karten, Geschäftsdisplays und Werbung.

Charakterisierung der Marktgröße und des angestrebten Anteils

Der verstärkte Einsatz von sogenannten „smarten“ Glassorten durch Architekten und Auto-Designer für Bau- und Automobilanwendungen setzt Impulse für dieses Wachstum. Der Flachglas-Markt hat eine positive Prognose, da die Industrie das Wachstum von neuen „Smart-Glas“-Produkten wie Energiespargläser, elektrochrom schaltbare Gläser, selbstreinigende Fensterscheiben und „Heads-up-Display“-Windschutzscheiben vorantreibt. Der Architekturmarkt für modernes Flachglas wird in Zukunft von Produkten wie „Low-E“ sowie durch reflektierende Gläser und andere „Smart-Glas“ Entwicklungen profitieren.

Der weltweite Markt für architektonische und fahrzeuggestützte Smart-Glas-Produkte wuchs von 883,1 Mio. \$ in 2009 auf 1,2 Mrd. \$ in 2010 und zirka 1,6 Mrd. \$ in 2011. In 2016 wird er voraussichtlich einen Wert von 4,2 Mrd. \$ erreichen, was einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate (CAGR) von 21,6% entspricht (BCC Research). Die Agentur „Markets and markets“ prognostiziert für „Smart Glass und Smart Windows“ einen Markt von 3.83 Mrd. \$ in 2017 mit einer jährlichen Wachstumsrate (CAGR) von etwa 20,3 % von 2012 bis 2017 (<http://www.marketsandmarkets.com>). Dieser Bericht enthält nur die Marktbetrachtungen für sogenannte „intelligentes“ Glas und seine Technologien (thermochrome und elektrochrome Gläser, Flüssigkristallsysteme (LC), Suspended Particle Display (SPD) etc).

Laut Marktstudie „Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013-2023“ von „IDTechEx“ erwartet man, dass der Markt für gedruckte, flexible und organische Elektronik eine Wachstumsrate (CAGR) von 14,5% in den nächsten 5 Jahren erleben wird und von 16,04 Mrd. US\$ in 2013 bis auf 76,79 Milliarden US\$ in 2023 wächst.

Ein großer Teil davon bilden „OLED-light“ (ca. 35%) und „Sensoren“ (ca. 30%) für unterschiedliche Applikationen. „Elektrochrome Elektronik“ erreicht voraussichtlich 2023 etwa 2 % Marktanteil, was einem Volumen von ca. 1,53 Mrd. US\$ entspricht. Dieses Marktsegment stellt somit insbesondere für kleine „Start-up“-Firmen ein attraktives Feld für unternehmerische Aktivitäten dar.

Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren ggf. Erzeugniskalkulation

An der Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren hat sich wesentlich nichts geändert. Ein Markt für schaltbare Gläser wird vor allem im Bereich Architekturglas als Ersatz für externe Verschattungssysteme, wie z.B. Blendschutzsysteme und Jalousien gesehen. Prinzipiell lässt sich damit ein Markt von ca. zwei Dritteln des jährlichen Flachglasweltmarktvolumens von über 42 Mrd. Euro adressieren, (Optische Technologien, Marktstudie, BMBF, 2007).

Bei den „Smart-Glas“-Produkten wird bereits seit vielen Jahren an der Realisierung einer kostengünstigen Herstellung von EC-Glas geforscht. Allerdings konnte bisher auf diesem Gebiet noch kein Marktdurchbruch aus Kostengründen geschafft werden. Das trifft auch auf die Displaybranche zu. Hier können mit den neuen Lösungsansätzen Alternativen aufgezeigt werden. Der Ergebnistransfer ist in folgenden Schritten geplant:

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften der „Smart-Glas“-Branche

Vorträge auf international bekannten Tagungen

Kurzveröffentlichung auf der Internetseite des TITK

Vorstellung von Demonstratoren auf Fachmessen

Eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuEKosten und Gewinne, ggf. in Drittunternehmen durch die Nutzung des FuE-Ergebnisses entstehende Umsätze (5 Jahre)

Durch die Bearbeitung der Projektaufgaben wurde insgesamt das Know-how zur großflächiger Naßbeschichtung der starren und flexiblen Substraten insbesondere im Hinblick auf das erreichbare Eigenschaftspotential aus dem Blickwinkel möglicher Effizienzsteigerungen und Kostenreduzierung erweitert.

Eine Überführung der Technologie an interessierte Firmen (Patente, Vergabe von Lizenzen) wird seitens des TITK angestrebt und aktiv unterstützt werden. Im Zusammenhang mit dem Projekt ist ein Patent angemeldet, von dem entsprechende Einnahmen aus Lizenz-Vergaben zu erwarten sind.

Die Arbeiten im Rahmen des geplanten Projektes waren zunächst auf Untersuchungen von bestimmten Materialien sowie der Flächengröße bei der Herstellung von EC-Modulen beschränkt.

Von besonderem Interesse ist allerdings das weitere Up-Scaling der Fläche der EC-Scheiben, sowie das Erreichen einer „neutralen“ Färbung z.B. grau durch Mischung unterschiedlich absorbierender EC-Materialien, so dass die gefärbten Gläser die originale Gestaltung nicht beeinträchtigen bzw. so harmonisieren, wie es von Architekten und Autodesignern gewünscht ist.

Somit werden weitere Forschungsaktivitäten für Material- und Technologieentwicklungen auf diesem Gebiet erwartet.

Neben den Arbeiten auf dem Gebiet der Dünnschichttechnologie unter Nutzung von Polymermaterialien werden am TITK in großem Umfang auch Untersuchungen zur Entwicklung von Festelektrolyten auf Basis von ionischen Flüssigkeiten und transparenten anorganischen Ionenspeicherschichten, sowie Forschungsarbeiten zur Nutzung des Ink-Jet-Printings sowie Spray-Verfahrens für strukturierte EC-Displays durchgeführt. Unter diesem Gesichtspunkt tragen die erzielten Ergebnisse hinsichtlich des Nutzens in anderen Anwendungsgebieten der organischen Elektronik wie gedruckte Batterien, Farbstoffsolarzellen und Sensoren grundlegenden Charakter.

Insofern werden durch die Bearbeitung des Projektes Auswirkungen auf die Akquisition weiterer Mittel für öffentlich geförderte, aber vor allem auch exklusiver FuE-Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Elektronik erwartet.

Die bereits im Projektantrag zusammengestellten Analysen zu den wirtschaftlichen Effekten und zur Kalkulation können nach wie vor als aktuell und gültig betrachtet werden.

Transferkonzeption

Auf Basis der Projektergebnisse werden einige Prototypen als Demonstratoren realisiert, die der Vermarktung der Resultate des Projektes dienen.

Einige Maßnahmen sind bereits erfolgt, um die Ergebnisse des Projektes zu veröffentlichen, wie z.B. ein EC-Fenster auf der diesjährigen Hannovermesse <http://donar.messe.de/exhibitor/hannovermesse/2014/G184177/elektrochromes-modul-ger-306588.pdf>. Mittels Informationsflyer wurden die Ergebnisse anschaulich und werbewirksam zusammengefasst. Diese Flyer (<http://www.hannovermesse.de/produkt/elektrochromes-glas/432479/G184177>) werden weiter auf Messen und bei Kundenbesuchen verbreitet. Weiterhin liegt dieses Material am Info-Stand im TITK frei aus.

Wie geplant kann die Fertigung der ersten EC-Module zu Beginn der Transferperiode in der OMPG (Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil- und Kunststoffe mbH), der 100%-igen Tochterfirma des TITK erfolgen. Eine spätere Überführung der Technologie in andere Firmen wird seitens des TITK aktiv unterstützt werden.

Ein reiner Erkenntnistransfer wird allgemein durch Fachvorträge und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften angestrebt.

Im Nachgang zu den Projektaktivitäten sollen vor allem auf Basis der angemeldeten Patente Möglichkeiten für Lizenzvergaben an interessierte Industriepartner überprüft und das erworbene Know-how in gemeinsamen Entwicklungsaktivitäten des TITK und der interessierten Industriekunden transferiert werden.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplans, Vergleich zum Ursprungskonzept

Der aktualisierte Verwertungsplan weicht nicht in den erheblichen Punkten vom ursprünglich angenommenen Verwertungskonzept ab und wird zu den geplanten Vermarktungseffekten führen. Außerdem, lässt der aktualisierte Verwertungsplan aufgrund der sehr positiven Ergebnisse bei der Bearbeitung des Projektes eine erfolgreiche Umsetzung der Forschungsergebnisse erwarten.

Dem Markt für „Smart-Windows“ prophezeit man für die kommenden Jahre ein enormes Wachstum (Global Information, Inc.), inklusive EC-Fenster. Es gibt viele Faktoren, die das EC-Glas und die EC-Displays im Vergleich mit anderen schaltbaren technologischen Lösungen interessant und vorteilhaft machen. Das sind u.a. ein sehr geringer Energiekonsum dank optischer Speichereigenschaften, eine hohe Transparenz und ein exzellentes Kontrastverhältnis unabhängig vom Betrachtungswinkel sowie der realistische Eindruck von „Tinte auf Papier“, der noch mit keiner anderen Displaytechnik erreichbar ist. Somit hat das „Smart-Glas“ bzw. EC-Display definitiv das Potential, sich bei mobilen elektronischen Geräten und auch verschiedenen anderen Anwendungsbereichen durchzusetzen und Marktanteile zu erobern.

6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

DE 102011013132, Stabiles elektrochromes Modul, G. Konkin, M. Schrödner, H. Schache, D. Raabe, Veröffentlichungsdatum: 6. September 2012, WO 2012119734, 21. November 2013

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

1. "**Multicolored electrochromic modules for ECD applications**", Nazmutdinova, G.; Schrödner, M.; Schache, H.; Raabe, D; Vortrag, Proceedings of 5th International Symposium TPE 12, 22-24 May 2012, Rudolstadt, P. 74-79

2. **Sonderausstellung „smart technology - new design“**, Exponat 60, Konferenz „Designer's open“, Das Festival für Design Leipzig, 25-28 Oktober 2012

3. "**Elektrochrom schaltbare Scheiben und Gestaltungselemente**", G.Konkin, M. Schrödner und H. Schache; Vortrag, Tagungskatalog, V2013 Industrieausstellung und Workshop-Woche, 14.-17 Oktober 2013, Dresden

4. Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. - **Jahresbericht 2013**

5. **EC-Fenster-Demonstrator auf der Hannover-Messe**, Halle 4, Stand F34, 07.-11.04.2014, Hannover

Weitere Vortrags- und Posterpräsentationen im Rahmen kommender nationaler oder internationaler Tagungen und Messen bzw. Artikel in Fachzeitschriften sind beabsichtigt.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Unterstützung zur Bearbeitung des Projektes „Entwicklung großflächiger elektrochromer (EC) Module auf der Basis von elektrochromen Polymeren“.

Reg.-Nr.: MF110097
Kurztitel: großflächige EC-Module
Laufzeit: 01.01.2012 – 31.12.2013

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstr. 97, 07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)

Ziel des Projektes war die Entwicklung stabiler großflächiger elektrochromer (EC) Module (DIN A4) auf der Basis von EC-Polymeren und Festelektrolyten für verschiedenste Anwendungen u.a. als Informationsdisplays, z.B. für Werbeflächen, Informationsschilder, elektronische Poster, Folien oder als schaltbare Lichtfilter wie Visiere, Sonnenbrillen, Verglasungen für Autos und Gebäude sowie für Designelemente für die Privatsphäre. Die Herstellung relativ großflächiger Displays mit Bild/Textinformation oder Piktogrammen war ein weiteres Ziel des Projektes.

Der Fokus der Arbeiten lag auf dem Up-Scaling und der Weiterentwicklung der jeweiligen Materialien und den Beschichtungsverfahren für EC-Polymer, Ionenspeicherschicht und Elektrolytsystemen im Hinblick auf die Erfordernisse der Herstellung von großflächigen EC-Modulen.

Die entwickelten Polymerelektrolyte weisen eine hohe Transparenz (>80%), thermische Stabilität (>150°C), hohe Ionenleitfähigkeit im Bereich von 6 mS/cm und pseudofeste Konsistenz bei Raumtemperatur auf. Bei Erwärmen bis zu 120 °C werden die auf ionischen Flüssigkeiten basierenden Elektrolyte viskos-flüssig und lassen sich gut auf Glas- und flexiblen Substraten mittels Rakel-Technik auftragen. Zusätzlich, neben Festelektrolyten basierend auf physikalischer Gelierung wurden auch UV- und thermisch vernetzbare Elektrolyte auf Basis von ionischen Flüssigkeiten mit UV- und thermisch spaltenden Initiatoren entwickelt. Beispielweise weist ein 77 µm dicker Elektrolytfilm eine durch Vier-Punkt-Messung ermittelte ionische Leitfähigkeit im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Raumtemperatur auf.

Unter Anwendung eines Sol-Gel-Verfahrens wurden TiO_2 - CeO_2 Dispersionen mit etwa 11 nm großen Nanopartikeln hergestellt und durch Spin-coating mit folgender Temperung bei ca. 500 °C optisch passive transparente (70 %T) Gegenelektroden produziert. REM Untersuchungen zur Charakterisierung von Schichtdicke und Schichtmorphologie zeigten einem etwa 500 nm dicken nanoporösen Film.

Alternativ dienten die komplementären (anodisch färbenden) Elektrochrome wie z.B. PEDOT-PSS und PProDOT-Me₂ als Gegenelektrode und konnten mit kathodisch färbenden Polymeren wie Poly(TPD-DPX) und P3HT in EC-Modulen kombiniert werden.

Entsprechend der geplanten Arbeiten wurden, nach Anpassung der vielen schichtbildenden Faktoren, Filme der untersuchten Materialien mit guter Qualität auf FTO- und ITO-Gläser sowie ITO-Folien mittels Nassbeschichtungsverfahren nämlich Spin-coater-, Rakel-, Spray-, Inkjet- sowie Rolle-zu-Rolle-Technik hergestellt und großflächige EC-Module (400 cm²) gebaut und charakterisiert.

Je nach EC-Polymer und Schichtdicke sowie Elektrolyt erreichten die EC-Wirkungsgrade etwa 300 cm²/C mit einem elektrochromen Kontrast bis 60 % bei einer Wellenlänge von 700 nm. Wird die Spannung ausgeschaltet, behält das EC-Modul nach 2 Stunden noch immer ca. 90% seines Anfangs-EC-Kontrast. Außerdem ändert sich der elektrochrome Effekt kaum nach mehr als 10000 Schaltzyklen bei Raumtemperatur.

Im Einklang mit den Projektzielen wurde auf der Basis der Projektergebnisse ein Demonstrator-EC-Fenster gefertigt. Das Fenster ist 55 cm breit, 79 cm hoch und 5 cm tief und besteht aus sechs EC-Scheiben (20 cm x 20 cm), die in einen üblichen Fensterrahmen integriert sind. Eine EC-Scheibe stellt das TITK-Logo dar, welches von weinrot nach blau schalten kann, und die anderen fünf können sich nach Bedarf und bei Anlegen einer Spannung von etwa 1V oder 2 V von farblos entsprechend nach braun oder blau verdunkeln.

Das EC-Fenster wurde auf der Hannovermesse 2014 am Stand der Landesentwicklungsgesellschaft LEG präsentiert.

Veröffentlichungen

"Multicolored electrochromic modules for ECD applications", Nazmutdinova, G.; Schrödner, M.; Schache, H.; Raabe, D, Proceedings of 5th International Symposium TPE 12, 22-24 May 2012, Rudolstadt, P. 74-79

"Elektrochrom schaltbare Scheiben und Gestaltungselemente", G.Konkin, M. Schrödner und H. Schache, Tagungskatalog, V2013 Industrieausstellung und Workshop-Woche, 14.-17 Oktober 2013, Dresden

Patentanmeldungen

DE 102011013132, Stabiles elektrochromes Modul, G. Konkin, M. Schrödner, H. Schache, D. Raabe, Veröffentlichungsdatum: 6. September 2012, WO 2012119734, 21. November 2013

Rudolstadt, den 30.06.2014

Datum

 Dr. Gulnara Konkin
Projektleiter


Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarza