

Herstellung von „Modell-smart windows“ aus Berliner Blau

Matthias Ducci und Marco Oetken

1 Einleitung

Elektrochrome Fensterscheiben sind im Bereich der Energiemaßnahmen von großem Interesse. Kommerziell werden die sogenannten „smart windows“ beispielsweise bei modernen Gebäudeverglasungen eingesetzt. Indem durch Farbänderung der Fensterscheibe die Energieeinstrahlung variabel angepasst wird, können diese „intelligenten Fensterscheiben“ das Energiemanagement eines Gebäudes optimieren. Die Lichttransmission kann je nach Art der elektrochromen Farbschicht vom gefärbten zum entfärbten Zustand von 77% auf 8%, die solare Wärmetransmission von 56% auf 6% verringert werden (siehe Abb. 1). Aufgrund dieser Eigenschaft liegen die Kosteneinsparungen für den elektrischen Energieverbrauch beispielsweise für die Kühlsysteme eines Gebäudes bei ca. 30%.

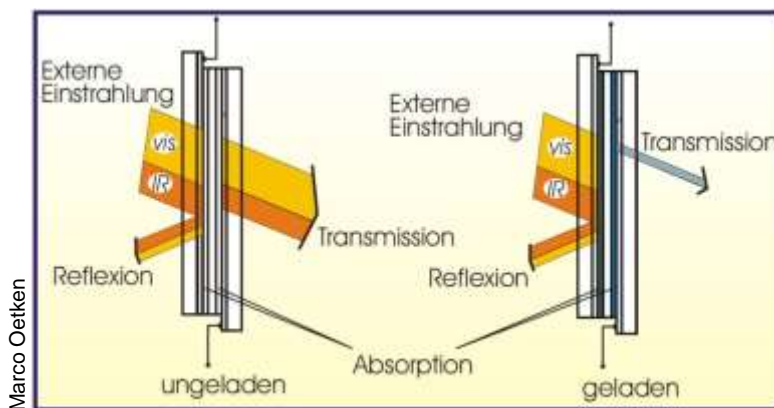


Abb. 1: Verringerung der Transmission eines elektrochromen Fensters vom farblosen Zustand (links) in den gefärbten Zustand (rechts).

Unter dem Phänomen der Elektrochromie versteht man die reversible Änderung der optischen Eigenschaften (Transmission, Reflexion) eines Materials, die durch das Anlegen einer Spannung und einem resultierenden elektrischen Strom bewirkt werden kann. Elektrochrome Materialien bieten durch diese elektrisch regelbare Farbänderung vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise selbstblendbare Autorückspiegel, Flugzeugfenster (Abb. 2), oder die schon oben erwähnten Gebäudeverglasungen.



Abb. 2: Elektrochrome Flugzeugfenster.

Außerdem zeichnen sich elektrochrome Fenster durch ihre hohe Zyklenstabilität und somit durch eine Haltbarkeit über viele Jahre aus. Dies ist eine Grundvoraussetzung, die elektrochrome Fenster bei Gebäuden für die aktuelle Forschung interessant machen.

Elektrochrome Materialien können auf verschiedene Stoffe (z.B. Gold, Platin, Aluminium) aufgetragen bzw. abgeschieden werden. Als Trägermaterialien eignen sich, mit Blick auf die oben genannten Anwendungsmöglichkeiten, vor allem transparente Grundstoffe. Eine weitere wichtige Eigenschaft, die das Trägermaterial vorweisen muss, ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. In den meisten kommerziellen Anwendungen werden sogenannte ITO- oder FTO-Gläser verwendet („Indium Tin Oxide“ bzw. „Fluorine-doped Tin Oxide“). Hierbei handelt es sich um transparente, leitende Oxide. Normales Fensterglas ist naturgemäß ein klassischer Nichtleiter. Beschichtet man das Fensterglas jedoch mit einer dünnen FTO (oder ITO)-Schicht, so bleibt das Glas transparent und die beschichtete Seite wird elektrisch leitend. FTO wird aufgrund seiner guten thermischen Stabilität oft als bessere und kostengünstigere Alternative zu ITO genutzt. Außerdem sind die Resistenz gegenüber physikalischer Abnutzung, die chemische Stabilität, eine hohe optische Transparenz und eine bessere elektrische Leitfähigkeit weitere Vorteile von FTO-Gläsern.

Es existieren eine große Anzahl organischer (z.B. Polypyrrol oder Polyanilin) und anorganischer (z.B. WO_3 , V_2O_5 und TiO_2 , Hexacyanoferrate) elektrochromer Materialien. Sie alle verändern ihre Farbe durch Anlegen einer Spannung und der resultierenden Einlagerung bzw. Auslagerung von geeigneten Ionen. Man kennt inzwischen viele verschiedene Varianten, eine Elektrode mit den elektrochromen Materialien zu beschichten. Hierzu zählen verschiedene Sol-Gel-Verfahren wie zum Beispiel Tauchbeschichtung (dipping), Rotationsbeschichtung (spin coating), aber auch Aufdampfen oder eine elektrochemische Abscheidung durch Oxidation oder Reduktion einer Vorläufersubstanz. In diesem Artikel wird als Verfahren zum Beschichten der Elektrode (FTO-Glas) die elektrolytische Abscheidung durch Oxidation oder Reduktion geeigneter anorganischer Ausgangsstoffe in wässrigen Elektrolyten ausgewählt und ausführlich erläutert.

2 Elektrochromes Verhalten von Berliner Blau

Das Berliner Blau-System ist durch seinen Farbwechsel von transparent zu intensivem blau ein sehr beeindruckendes elektrochromes System. Man unterscheidet zwischen sogenanntem „löslichem“ $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ und „unlöslichem“ $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ Berliner Blau. Beide Verbindungen sind grundsätzlich schlecht in Wasser löslich, wobei das lösliche Berliner Blau kolloidal vorliegt. Wie man aus der stöchiometrischen Zusammensetzung bereits ableiten kann, scheidet sich „lösliches“ Berliner Blau eher bei einem Überschuss an Kaliumionen ab. Die Strukturen von „löslichem“ und „unlöslichem“ Berliner Blau sind grundsätzlich gleich und lassen sich durch ein kubisches Gitter beschreiben. Dabei wechseln sich Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen ab, wobei Fe^{3+} oktaedrisch von Stickstoffatomen und Fe^{2+} von Kohlenstoffatomen der Cyanid-Liganden umgeben sind (siehe Abb. 3 oben). Bei löslichem Berliner Blau nehmen die Kaliumionen die Plätze in den Oktaederlücken ein und dienen der Ladungskompensation des insgesamt neutralen Komplexes. Bei unlöslichem Berliner Blau hingegen nehmen weitere Eisen(III)-Ionen die Plätze der Kaliumionen ein (siehe Abb. 3 unten). Die oktaedrischen Zwischengitterplätze bieten nicht nur die Möglichkeit Eisen- und Kaliumionen einzulagern, sondern auch andere monovalente Kationen.

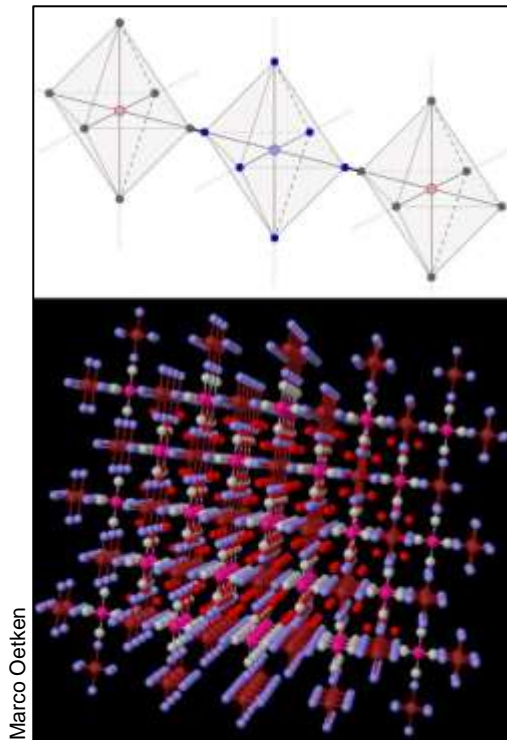
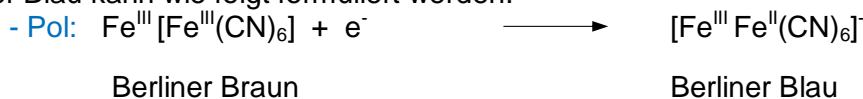
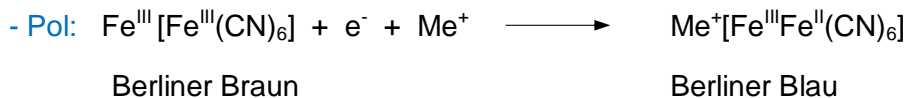


Abb. 3: oben: Oktaedrische Kristallstruktur von Berliner Blau (graublau: Fe^{2+} , blau: C, grau: N, rosa: Fe^{3+} , rot: K^+); unten: Sichtbare Kanäle bzw. Röhren für die Interkalation von monovalenten Ionen (freistehende rote Kugeln: interkalierte Kaliumionen in den Oktaederlücken).

Dünne Schichten von Berliner Blau in der Größenordnung von 20 – 500 nm werden häufig durch elektrochemische Reduktion aus einer Fe(III)-Ionen-Lösung und einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung gewonnen. Beim Zusammengeben dieser beiden wässrigen Lösungen entsteht zunächst ein brauner löslicher Komplex, der Eisentricyanid-Komplex ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, Preußisch oder Berliner Braun). Die kathodische Elektrodenreaktion zur elektrochemischen Abscheidung von Berliner Blau kann wie folgt formuliert werden:

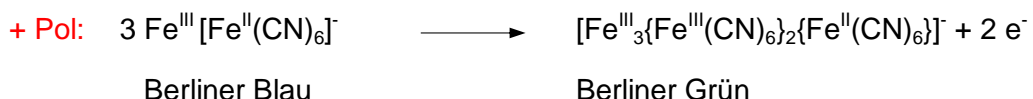


Als Ladungsausgleich werden Kationen ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ oder Fe^{3+}) in das Berliner Blau-Gitter eingelagert.



Bei allen hier aufgeführten Redoxreaktionen werden für das Erreichen elektroneutraler Verbindungen Kationen ein- bzw. ausgelagert (interkaliert bzw. deinterkaliert). Diese wurden zur Vereinfachung der Reaktionsgleichungen im Folgenden jedoch weggelassen.

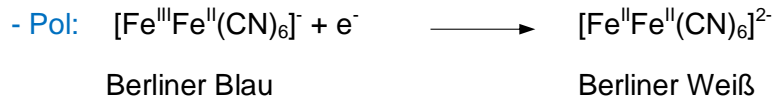
Das abgeschiedene Berliner Blau kann nun elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Bei einer partiellen Oxidation von Berliner Blau ergibt sich das sogenannte Berliner Grün (Preußisch Grün).



Die vollständig oxidierte Form von Berliner Blau besitzt eine gelb-braune Farbe und wird durch anodische Oxidation von Berliner Blau erreicht. Der Vorgang kann wie folgt beschrieben werden:



Durch eine kathodische Reduktion von Berliner Blau entsteht Berliner Weiß (Everitts-Salz), welches als dünne Schicht farblos transparent erscheint.



3 Experimente zu Berliner Blau als elektrochromes Material

Versuch 1: Kathodische Abscheidung von Berliner Blau auf einem FTO-Glas

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (z. B. Tic-Tac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2 cm), Bodenplatte aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, Messkolben 100 mL, Graphitfolie Keratherm® 4 cm x 8 cm (Bezugsquelle: www.conrad.de), FTO-Glas (4 cm x 8 cm, Quelle: Experimente-zur-Energiewende@web.de 7,90 €/ Stück + Versandkosten, Mindestabnahme: 10 Stück), Magnetrührer, Eisen(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (07-Achtung), Kaliumhexacyanoferrat(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), destilliertes Wasser, Aceton (02-Leicht-/Hochentzündlich, 07-Achtung).

Herstellung der Elektrolytlösungen: Lösung A: 0,1 M wässrige Eisen(III)-sulfat-Lösung (4,0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 100 mL Wasser auffüllen).

Lösung B: 0,1 M wässrige Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung (3,3 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit Wasser auf 100 mL auffüllen).

Durchführung: Es wird ein 1:1 Gemisch aus 20 mL der Lösung A und 20 mL der Lösung B im Kunststoffgefäß hergestellt. Dann mischt man den Elektrolyten durch Rühren mit einem Glasstab. Die beiden Elektroden (Graphitfolie und FTO-Glas) werden im Vorfeld sorgfältig mit Aceton gereinigt. Anschließend ermittelt man die leitfähige Seite des FTO-Glases mit einem Multimeter und der Versuch wird wie in Abb. 4 dargestellt, aufgebaut. Die Graphitfolie wird als **+ Pol**, das FTO-Glas als **- Pol** geschaltet. Es ist darauf zu achten, dass die leitfähige Seite des FTO-Glases der Graphitfolie zugewandt ist. Die Elektroden werden am oberen Rand des Gefäßes mit je einer Krokodilklemme fixiert. Nun legt man eine Spannung von ca. 0,3 V an und elektrolysiert für 90 s. Unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen fließt zu Beginn des Abscheidungsprozesses ein Strom von etwa 5 mA, der nach 90 s auf etwa 2 mA absinkt. Nun nimmt man das FTO-Glas aus dem Elektrolyten und taucht es kurz in ein Wasserbad. Danach wird es zum Trocknen auf ein saugfähiges Tuch gestellt und für etwa zwei Minuten mit einem Föhn getrocknet.

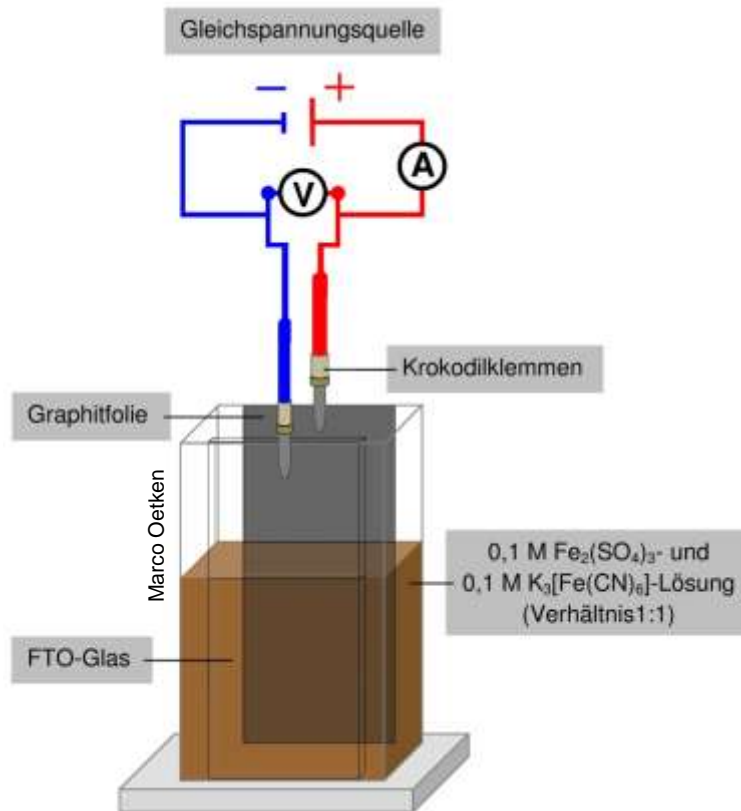


Abb. 4: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Abscheidung von Berliner Blau.

Beobachtung und Auswertung: Beim Zusammengeben der beiden Elektrolytlösungen entsteht das Eisentricyanid mit einer intensiv braunen Farbe. Das transparente FTO-Glas ist nach dem Abscheidungsverfahren gleichmäßig mit einer dünnen Schicht von Berliner Blau überzogen. Je länger die Elektrolysezeit andauert, desto intensiver ist die blaue Farbe erkennbar (siehe Abb. 5). Nach einer Elektrolysezeit von zehn Minuten ist das FTO-Glas fast nicht mehr transparent. Als optimale Elektrolysezeit stellten sich 90 s heraus. Hier ist die Farbintensität ausreichend hoch bei gleichzeitiger Transparenz des FTO-Glases. Scheidet man das Berliner Blau zu lange ab, zeigt sich zwar eine deutlichere Blaufärbung, jedoch ist nach unseren Erfahrungen in der Regel keine vollständige Rückfärbung zu Berliner Weiß mehr möglich.

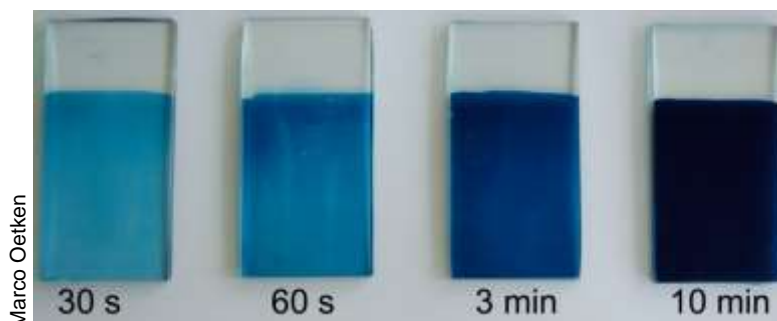


Abb. 5: Verschieden intensive Blaufärbungen von elektrochemisch abgeschiedenem Berliner Blau.

Berliner Blau wurde hier kathodisch abgeschieden. Am Minuspol werden Elektronen in die Elektrode hinein „gepumpt“ und entsprechend werden Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen reduziert. Dabei entsteht auf der Oberfläche des FTO-Glases unlösliches Berliner Blau. Die ablaufende Elektrodenreaktion am Minuspol kann wie folgt formuliert werden:



Am Pluspol kommt es bei dieser geringen Elektrolysespannung nicht zu einer anodischen Sauerstoffentwicklung, sondern zu einer Adsorption von Anionen (kapazitive Effekte).

Im nachfolgenden Experiment sollen alle Oxidationsstufen des Berliner Blau-Systems in einem wässrigen Elektrolyten mit sehr intensiven Farbtönen durchlaufen werden.

Versuch 2: Die drei Oxidationsstufen des Berliner Blau-Systems in wässriger Kaliumnitrat-Lösung

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (Tic-Tac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2cm), Bodenplatte aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, Messkolben 100 mL, Graphitfolie Keratherm® (2 Streifen: 1 cm x 8 cm; Bezugsquelle: www.conrad.de), mit Berliner Blau beschichtetes FTO-Glas (aus Versuch 1: 0,3 V, 90 s), Kaliumnitrat (03-brandfördernd)

Herstellung der Elektrolytlösung: 1 M Kaliumnitrat-Lösung (10,1 g KNO₃ mit 100 mL Wasser auffüllen).

Durchführung: Es werden 40 mL der Elektrolytlösung in das Kunststoffgefäß gegeben. Der Versuch wird wie in Abb. 6 dargestellt, aufgebaut. Die Graphitfolie-Streifen werden im Vorfeld mit Aceton gereinigt und als **+ Pol**, das blaue FTO-Glas als **- Pol** geschaltet. Zunächst legt man eine Spannung von 1,7 V an, dabei wird Berliner Blau zu Berliner Weiß reduziert. Anschließend polt man um und legt eine Spannung von 0,5 V an. Dieser Prozess kann beliebig oft wiederholt werden.

Um die verschiedenen Oxidationsstufen des Berliner Blau-Systems zu realisieren, wird nun das mit Berliner Weiß beschichtete FTO-Glas als **+ Pol** und die Graphitfolie als **- Pol** geschaltet. Zunächst legt man eine Spannung von ca. 0,5 V an, bis das Berliner Weiß zu Berliner Blau oxidiert wird. Dann wird die Spannung auf etwa 1 V erhöht bis man eine grün-blaue Farbe des FTO-Glases beobachten kann. Wird die Spannung auf ungefähr 1,7 V erhöht, färbt sich das FTO-Glas gelb-braun. Anschließend bleibt die Spannung auf etwa 1,7 V und es wird erneut umgepol. Die Graphitfolie wird somit als **+ Pol** und das gelb-braune FTO-Glas als **- Pol** geschaltet.

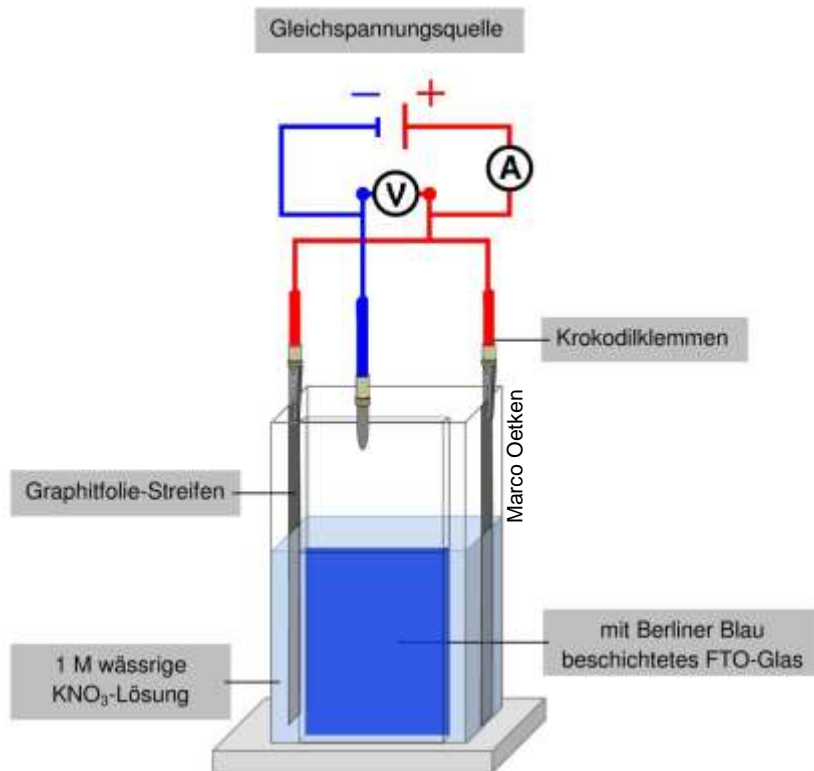


Abb. 6: Versuchsaufbau zur elektrochromen Umfärbung von Berliner Blau, in 1 M KNO_3 -Lösung mit Graphitfolie-Streifen.

Beobachtung und Auswertung: Das Hexacyanoferrat-System ist ein elektrochromes Vier-Farben-System, in dem alle Oxidationsstufen (inklusive einer Zwischenoxidationsstufe) von weiß über blau und grün zu gelb durchlaufen werden können. Dies kann in wässriger Kaliumnitrat-Lösung als Elektrolyt bei deutlich geringeren Spannungen, innerhalb weniger Minuten mit sehr deutlich abgegrenzten und intensiven Farbstufen gezeigt werden. Zunächst findet bei etwa 1,7 V eine Reduktion von Berliner Blau ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) zu Berliner Weiß ($\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{2-}$) statt. Polt man um, wird die gesamte Oxidationsreihe des Hexacyanoferrat-Systems schrittweise und je nach eingestellter Spannung, deutlich farblich voneinander abgegrenzt durchlaufen (siehe Abb. 7). Bei einer Spannung von ca. 0,5 V findet eine Oxidation von Berliner Weiß zu Berliner Blau statt. Nach Erhöhung der Spannung auf etwa 1 V wird das Berliner Blau zunächst partiell zu Berliner Grün ($[\text{Fe}^{\text{III}}_3\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}]$) oxidiert. Erhöht man die Spannung weiter auf etwa 1,7 V gelangt man schließlich zur vollständig oxidierten Form, dem Berliner Braun ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$).



Abb. 7: Von links nach rechts: weißes $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$; blaues $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$; grünes $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}]$ und braunes $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ auf einem FTO-Glas in wässriger Kaliumnitrat-Lösung.

Am **- Pol** werden beim Entfärben durch „hinein pumpen“ von Elektronen die vorhandenen Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} -Ionen reduziert. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität werden in wässrigen Kaliumnitrat-Lösungen die vorhandenen Kaliumionen in die „Röhrenstruktur“ des Hexacyanoferrats eingelagert. Am **+ Pol** findet im wässrigen Kaliumnitrat-Elektrolyten und bei solchen geringen Spannungen keinesfalls eine Interkalation von Ionen statt. Hier werden die außerdem im Elektrolyt vorhandenen Nitrationen an die Graphitfolie angelagert bzw. adsorbiert (siehe Abb. 8). Die Elektrodenreaktionen können wie folgt formuliert werden:

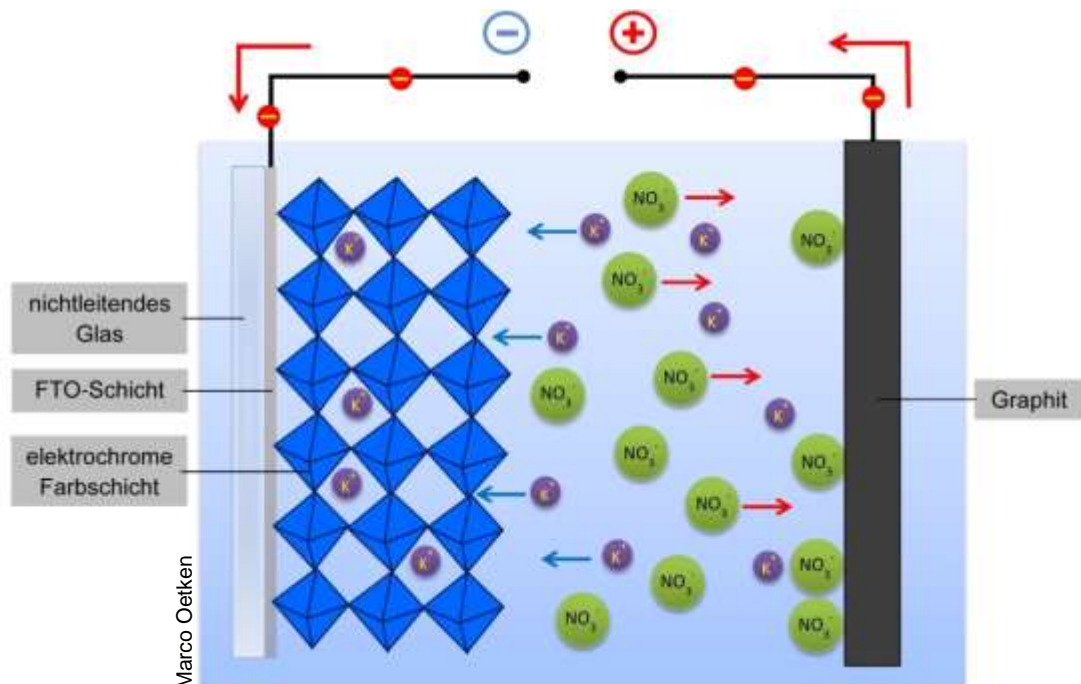
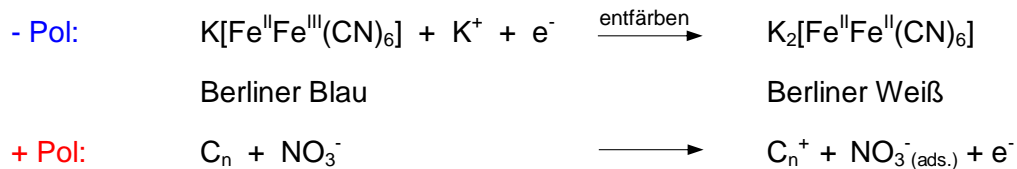
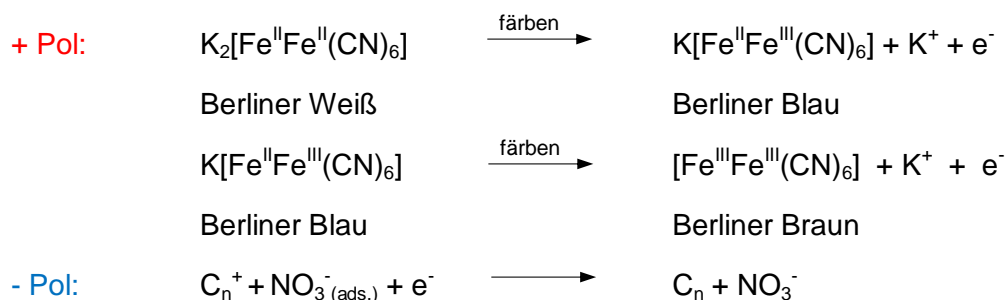


Abb. 8: Funktionsweise des Entfärbeprozess eines Berliner Blau-„smart-windows“ in wässriger Kaliumnitrat-Lösung; links: FTO-Glas mit Berliner Blau-Beschichtung; rechts: Graphit-Anode.

Während des Färbeprozesses laufen die umgekehrten Vorgänge ab. Die Fe^{2+} -Ionen werden durch Abgabe eines Elektrons am **+ Pol** zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert und zum Ladungsausgleich werden Kaliumionen ausgelagert. Am **- Pol** werden die vorher adsorbierten Nitrat-Ionen wieder desorbiert (siehe Abb. 9). Die Folgenden Elektrodenreaktionen laufen ab:



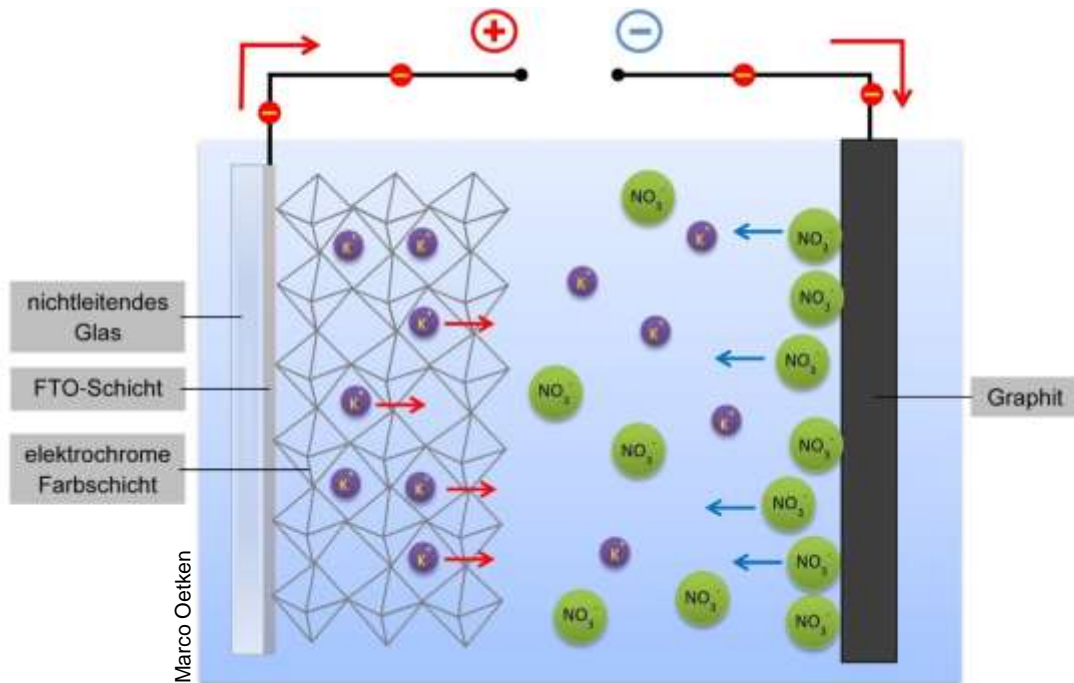


Abb. 9: Funktionsweise des Färbeprozesses eines Berliner Blau-„smart-windows“ in wässriger Kaliumnitrat-Lösung; links: FTO-Glas mit Berliner Weiß; rechts: Graphit-Kathode.

Es zeigt sich hier ein Farbenspiel zwischen einer farblosen, blauen, grünen und einer braunen elektrochromen Farbschicht. Als technisch relevanter Prozess für kommerzielle elektrochrome Fensterscheiben hat sich jedoch nur der Farbwechsel zwischen Berliner Weiß und Berliner Blau als geeignet herausgestellt. Bei der Weiteroxidation zu Berliner Braun kommt es zu einer nicht unerheblichen mechanischen Beanspruchung des Ionengitters, was zu einer deutlich verringerten Zyklenzahl führt.

Ein kommerzielles elektrochromes Fenster unterscheidet sich im Vergleich zum hier entwickelten elektrochromen Modell-Fenster unter anderem in der Wahl der Gegenelektrode. In modernen „smart windows“ wird als Gegenelektrode in der Regel eine transparente zweite elektrochrome Schicht (EC2) oder eine farblose Ionenspeicherschicht (IS) verwendet (siehe Abb. 10).

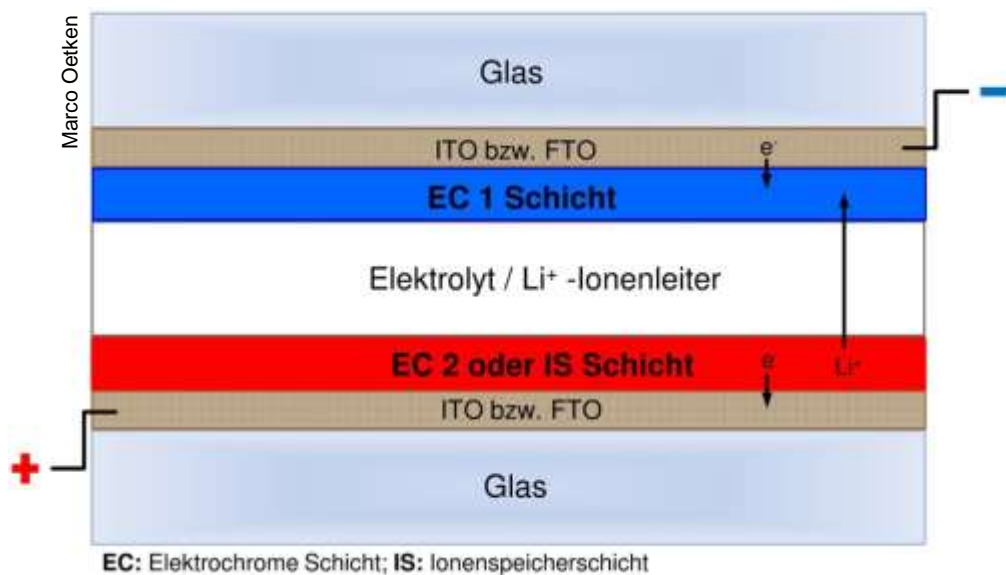


Abb. 10: Aufbau eines kommerziellen elektrochromen Fensters.

Die EC2-Schicht sollte komplementäre elektrochrome Eigenschaften zur EC1-Schicht haben, so dass der Farbeindruck der EC1-Schicht verstärkt werden kann. Die IS-Schicht ist transparent und ändert ihre Farbe bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Ionen nicht. In der Technik wird häufig eine Kombination aus CeO_2 und TiO_2 als Gegenelektrode eingesetzt.

Beschaffungshinweis:

Die FTO-Gläser und der Elektromotor können bereits jetzt bestellt werden unter: Experimente-zur-Energiewende@web.de

FTO-Gläser (4 cm x 8 cm, 7,90 €/ Stück + Versandkosten, Mindestabnahme: 10 Stück)

Elektromotor (Glockenanker Wundermotor LE 2201 mit Luftschraube und Gestell, Anlaufspannung: 0,08 V, Spannungsbereich: 0,08 V-20 V)

Literatur:

Rowley, N. M., Mortimer, R. J. (2002). New electrochromic materials. *Sci. Prog.* **85** (3), 243 – 262.

Somani, P. R., Radhakrishnan, S. (2002). Electrochromic materials and devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117 – 133.

Mortimer, R. J. (1997). Electrochromic materials. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 147 – 156.

Itaya, K., Uchida, I., Neff, V. D. (1986). Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and its Analogues. *Acc. Chem. Res.* **19**, 162 – 168.

Ellis, D., Eckhoff, M., Neff, V. D. (1981). Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides. 1. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Phys. Chem.* **85**, 1225 – 1231.

Kraft, A. (2008). On the discovery and history of Prussian blue. *Bull. Hist. Chem.* **33** (2), 61-67.