



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 30 566 T2** 2006.05.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 958 526 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 30 566.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IE98/00008**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 903 273.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/035267**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **13.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G02F 1/15** (2006.01)  
**C09K 9/02** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**970082**                      **06.02.1997**                      **IE**

(73) Patentinhaber:

**University College Dublin, Dublin, IE**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FITZMAURICE, Donald, Dublin 6, IE; NAGARAJA,  
S., Rao, Rathfarnham, Dublin 14, IE;  
CINNSEALACH, Rachel, Baile Atha Cliath 16, IE;  
ENRIGHT, Brendan, County Limerick, IE**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROCHROMES SYSTEM**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen an oder in Verbindung mit elektrochromen Systemen.

**[0002]** Da die Energieleistung von Gebäuden und Kraftfahrzeugen zunehmend zu einem wichtigen Konstruktionsmerkmal wird, wird Strategien zur Optimierung der Leistung in dieser Hinsicht beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt.

**[0003]** Ein wichtiger Gesichtspunkt der Energieleistung, wie oben genannt, betrifft die Einfallstrahlung, die von dem Fensterbereich eines Gebäudes durchgelassen wird. Diese Bedenken werden durch den Bedarf, den Komfort der in dem Gebäude befindlichen Personen sicherzustellen, weiter verkompliziert. In diesem Kontext hat die elektrochrome (EC) Fenstertechnologie eine zunehmende Bedeutung erlangt, wobei die Menge an Einfallstrahlung, die von derartigen Fenstern durchgelassen wird, elektronisch steuerbar ist. Es wird erwartet, dass eine wirksame Implementierung von EC-Fenstertechnologie in Gebäuden folgende Vorteile bereitstellt:

1. Verringerung nachteiliger Kühlwirkungen.  
Verringerung der Kühlenergie.  
Verkleinerung der Klimaanlage.  
Verringerung des Spitzenstrombedarfs.
2. Vergrößerung der vorteilhaften Wirkung von Tageslicht.  
Verringerung von Beleuchtungsenergie.  
Verringerung des Spitzenstrombedarfs.
3. Vergrößerung des Komforts der in dem Gebäude befindlichen Personen.  
Vergrößerung des Wärmekomforts.  
Vergrößerung des Sichtkomforts.

**[0004]** Es ist zu erwarten, dass in einem Kraftfahrzeug, bei dem das Verhältnis von verglasteter Oberfläche zu eingeschlossenem Volumen bedeutend größer ist als bei einem typischen Gebäude, noch größere Vorteile entstehen würden. Insbesondere wird erwartet, dass die wirksame Implementierung von EC-Fenstertechnologie in Kraftfahrzeugen zusätzlich zu den Vorzügen in der Bauumgebung folgende Vorteile bereitstellen würde:

1. Vergrößerte Fahrsicherheit.  
Verringerte Blendung.  
Spiegelungskontrolle.  
Piloteninformationsanzeige.

**[0005]** Die EC-Technologie ist nicht auf die oben beschriebenen Anwendungen beschränkt. Andere Anwendungen umfassen Glas für Privatbereiche, winkelunabhängige, hochkontrastige großflächige Anzeigen, Blendungsschutz in elektronischen Vorrichtungen, elektronische Notizblöcke.

**[0006]** Bestehende EC-Vorrichtungen, einschließlich der im Handel erhältlichen, sind für große verglaste Bereiche, die sich in Gebäuden und Kraftfahrzeuganwendungen finden, nicht optimal und beruhen auf Technologien, die verfahrens- und energieintensiv sind. Daher erlangen neue EC-Technologien, die zu einer verbesserten Vorrichtungsspezifikation führen und leichter mit geringeren Kosten hergestellt werden können, kommerzielle Bedeutung. In diesem Kontext wird angemerkt, dass der gegenwärtige Markt für EC-Fenstertechnologien in Gebäuden und Kraftfahrzeugen weltweit auf mehr als \$2 Milliarden geschätzt wird.

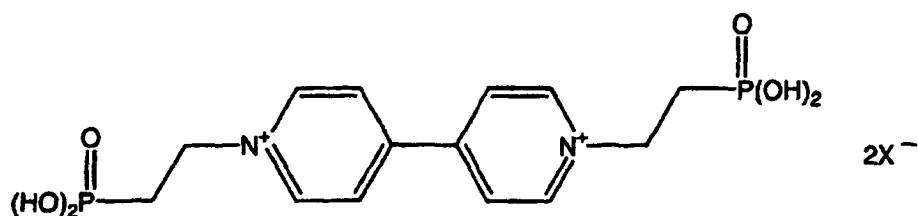
**[0007]** Für einen Überblick über diese und verwandte Themen siehe den Bericht Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control (Hsg. Lampert und Grangvist), SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies Series Vol. 4. Bestehende EC-Vorrichtungen finden sich in einer der beiden unten dargestellten Kategorien. Erstens gibt es Vorrichtungen, die auf Ioneneinfügungsreaktionen an Metalloxydelektroden beruhen. Um die gewünschte Änderung des Durchlässigkeitsgrads sicherzustellen, muss die erforderliche Anzahl von Ionen in der Masseelektrode interpoliert werden, um die akkumulierte Ladung auszugleichen. Jedoch erfordert die Verwendung optisch flacher Metalloxydschichten eine Masseninterpolation von Ionen, da der Oberflächenbereich, der in Kontakt mit dem Elektrolyt ist, nicht bedeutend größer als der geometrische Bereich ist. Als Folge davon liegen die Schaltzeiten einer derartigen Vorrichtung typischerweise im Bereich von zweistelligen Sekundenwerten.

**[0008]** Zweitens gibt es solche Vorrichtungen, die auf einem transparenten leitenden Substrat basieren, das mit einem Polymer beschichtet ist, an das ein Redox-Chromophor gebunden ist. Beim Anlegen eines ausreichend negativen Potentials findet aufgrund der Bildung der reduzierten Form des Redox-Chromophors eine

Änderung des Durchlässigkeitsgrads statt. Um die gewünschte Änderung des Durchlässigkeitsgrads sicherzustellen, ist eine ausreichend dicke Polymerschicht erforderlich, wobei letzteres die Abwesenheit eines engen Kontakts zwischen dem transparenten leitenden Substrat und einem bedeutenden Anteil des Redox-Chromophors in dem Polymerfilm voraussetzt. Folglich liegen die Schaltzeiten einer solchen Vorrichtung wie oben typischerweise im Bereich von zweistelligen Sekundenwerten.

[0009] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes EC-System zu schaffen.

[0010] Gemäß der Erfindung wird ein nanoporös-nanokristalliner Film geschaffen, der ein halbleitendes Metalloxid mit einem daran adsorbierten Redox-Chromophor umfasst, wobei das Redox-Chromophor eine Verbindung der Formel I



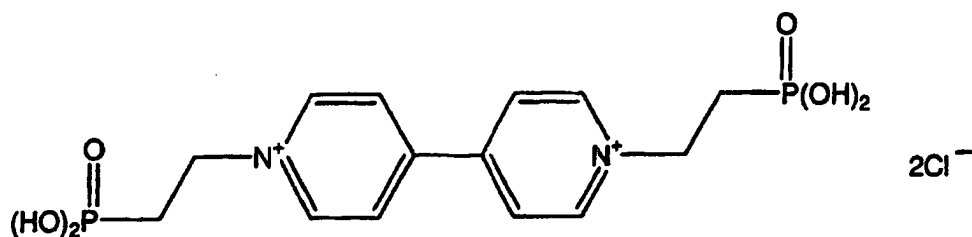
(I)

ist, wobei X ein ladungsausgleichendes Ion, vorzugsweise ein Halogenid, ist.

[0011] Ein "nanokristalliner Film" besteht aus verschmolzenen Kristalliten im Nanometer-Bereich. Bei einem "nanoporös-nanokristallinen" Film ist die Morphologie der verschmolzenen Nanokristallite so beschaffen, dass sie im Nanometer-Bereich porös ist. Derartige Filme, die im Folgenden als nanostrukturierte Filme bezeichnet werden können, besitzen typischerweise eine Oberflächenrauigkeit von etwa 1000, wobei eine Dicke von etwa 10 µm angenommen wird.

[0012] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten nanostrukturierten Filme färben sich beim Anlegen eines Potentials, das ausreichend negativ ist, um Elektronen in den verfügbaren Haftstellen- und Leitungsbandzuständen zu sammeln. Als Folge der hohen Oberflächenrauigkeit dieser Filme werden Ionen leicht an der Oxidfläche adsorbiert/interpoliert, wodurch ein wirksamer Ladungsausgleich und ein schnelles Schalten ermöglicht werden, d.h. der Bedarf für Masseninterpolation wird beseitigt. Trotz der schnellen Schaltzeiten bei diesen Filmen reicht die zugehörige Änderung des Durchlässigkeitsgrads für eine kommerzielle Vorrichtung jedoch nicht aus. Um diese Beschränkung zu überwinden, wird ein Redox-Chromophor an der Oberfläche des transparenten nanostrukturierten Films adsorbiert, der, wenn er reduziert ist, den Extinktionskoeffizienten eines angesammelten Haft- oder Leitungsbandelektrons um mehr als eine Größenordnung vergrößert. Des Weiteren wird aufgrund der nanoporösen Struktur und zugehörigen Oberflächenrauigkeit der verwendeten nanokristallinen Filme das Redox-Chromophor wie in einem Polymerfilm wirksam übereinandergeschichtet, während es gleichzeitig den engen Kontakt mit dem Metalloxidsubstrat aufrecht erhält, der zur Sicherstellung der schnellen Schaltzeiten notwendig ist.

[0013] Ein besonders bevorzugtes Redox-Chromophor ist eine Verbindung nach Formel II, d.h. Bis-(2-phosphono-ethyl)-4,4'-bipyridinium-dichlorid



(II).

[0014] Das halbleitende Metalloxid kann ein Oxid aus einem geeigneten Metall sein, zum Beispiel Titan, Zirconium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Silber, Zink, Strontium, Eisen (Fe<sup>2+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>) oder Nickel oder ein Perovskit davon. TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnO und SnO<sub>2</sub> werden besonders bevor-

zugt.

**[0015]** Die Erfindung schafft ebenfalls ein elektrochromes System, das Folgendes umfasst: eine erste Elektrode, die auf einem transparenten oder transluzenten Substrat angeordnet ist; eine zweite Elektrode; einen Elektrolyt; einen Elektronen-Donator und eine elektrochrome Schicht, die einen nanoporös-nanokristallinen Film gemäß der Erfindung zwischen der ersten und zweiten Elektrode umfasst.

**[0016]** Das Substrat ist geeigneterweise aus einem Glas- oder Kunststoffmaterial gebildet. Angemessenerweise wird Glas, das mit einer leitenden Schicht aus fluordotiertem Zinnoxid oder Indiumzinnoxid beschichtet ist, in dem EC-System der vorliegenden Erfindung verwendet.

**[0017]** Der Elektrolyt liegt vorzugsweise in flüssiger Form vor und umfasst vorzugsweise mindestens ein elektrochemisch inertes Salz, optional in geschmolzener Form oder in Lösung in einem Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Salze umfassen Hexafluorphosphat, Bis-trifluormethansulfonat, Bis-trifluormethyl-sulfonylimid, Tetraalkylammonium, Dialkyl-1,3-imidazolium und Lithiumperchlorat. Beispiele für geeignete geschmolzene Salze umfassen Trifluormethansulfonat, 1-Ethyl,3-methyl-imidazolium-bis-trifluormethyl-sulfonylimid und 1-Propyldimethylimidazolium-bis-trifluormethyl-sulfonylimid. Lithiumperchlorat wird besonders bevorzugt.

**[0018]** Das Lösungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel sein und wird vorzugsweise aus Folgendem ausgewählt: Acetonitril, Butyronitril, Glutaronitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyloxazolidinon, Dimethyltetrahydropyrimidinon und  $\gamma$ -Butyrolacton sowie Mischungen daraus.

**[0019]** Der Elektronendonator ist vorzugsweise ein Metallocen oder ein Derivat davon. Der Elektronendonator ist vorzugsweise in dem Elektrolytlösungsmittel löslich. Ferrocen wird besonders bevorzugt.

**[0020]** Die Erfindung wird in dem folgenden Beispiel veranschaulicht.

#### BEISPIEL

(a) Ein transparenter nanostrukturierter Film mit einer Größe von 2,5 cm  $\times$  2,5 cm, der aus einer 4  $\mu$ m dicken Schicht aus verschmolzenen TiO<sub>2</sub>-Nanokristalliten bestand, wurde auf einem fluordotierten Zinnoxid auf einem Glassubstrat (Glastron, Handelsmarke) mit einer Größe von 3,3 cm  $\times$  3,3 cm aufgetragen. Eine kolloidale TiO<sub>2</sub>-Dispersion wurde durch Hydrolyse von Titanetraaisopropoxid hergestellt. Der durchschnittliche Durchmesser der anfänglich gebildeten Kristallite (7 nm) wurde durch Autoklavieren bei 200°C für 12 Stunden auf 12 nm vergrößert. Durch Konzentrieren der autoklavierten Dispersion auf 160 g/l und die Hinzugabe von Carbowax (Handelsmarke) 20.000 (40 Gew.-% äquivalent zu TiO<sub>2</sub>) wurde ein weißes viskoses Sol erzeugt. (Carbowax 20.000 ist ein Ethylenglykolpolymer, dessen durchschnittliches Molekulargewicht 20.000 beträgt.) Eine 4  $\mu$ m dicke Schicht des oben genannten Sols wurde unter Verwendung eines Siebdruckverfahrens auf das leitfähige Glassubstrat aufgetragen. Der resultierende Gelfilm wurde etwa 1 Std. lang an der Luft getrocknet, bei 450°C 12 Std. lang gesintert und vor der Verwendung in einem verdunkelten Vakuumtrockenapparat gelagert.

(b) Ein Redox-Chromophor, Bis-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid, wurde unter Hinzugabe von 4,4'-Bipyridin (4,4 g) und Diethyl-2-ethylbromphosphonat (15,0 g) zu Wasser (75 ml) hergestellt. Das Reaktionsgemisch lief 72 Std. lang zurück und wurde abgekühlt. Nach der Hinzugabe von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (75 ml) lief das Reaktionsgemisch weitere 24 Std. zurück. Zur Rückgewinnung des Produkts wurde das Reaktionsgemisch auf 50 ml konzentriert, es wurde Isopropylalkohol (200 ml) tropfenweise hinzugefügt und auf Eis eine Stunde lang umgerührt und gefiltert. Das weiße kristalline Produkt wurde mit kaltem Isopropylalkohol gewaschen und luftgetrocknet, um reines Bis-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid zu ergeben (12,72 g; 84,24%iger Ertrag). Berechnet für Bis-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>): C: 37,77; H: 4,53; N: 6,29. Vorgefunden: C: 35,09; H: 4,49; N: 6,09. <sup>1</sup>H NMR (Wasser-d<sub>2</sub>):  $\delta$  2,31–2,43 (m, 4H);  $\delta$  4,68–4,80 (m, 4H);  $\delta$  8,33 (d, nicht aufgelöste Metaverbindung, 4H);  $\delta$  8,94 (d, nicht aufgelöste Metaverbindung, 4H).

(c) TiO<sub>2</sub>-Filme, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, wurden durch Adsorption des Redox-Chromophors, das oben aus einer wässrigen Lösung (0,02 mol/dm<sup>-3</sup>) über einen Zeitraum von 24 Std. hergestellt wurde, modifiziert, mit destilliertem deionisiertem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und in einem verdunkelten Vakuumexsikkator vor Gebrauch 48 Std. lang gelagert.

(d) Unter Verwendung eines Siebdruckverfahrens wurde ein Rand von 0,25 cm eines patentrechtlich geschützten Epoxidharzes (Araldit, Handelsname) auf einem zweiten leitfähigen fluordotierten Zinnoxidglas mit einer Größe von 3,3  $\times$  3,3 cm aufgetragen, wobei eine kleine Öffnung in einer Ecke belassen wurde. Dieses Stück leitfähiges Glas wurde auf dem modifizierten TiO<sub>2</sub>-Film angeordnet, der wie oben beschrieben

hergestellt wurde, und härtete 24 Std. lang aus.

(e) Um die Konstruktion des EC-Systems zu vervollständigen, wurde die oben genannte Schichtkonstruktion unter Verwendung eines Argondrucks mit einer Elektrolytlösung hinterfüllt, die aus  $\text{LiClO}_4$  ( $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$ ) und Ferrocen ( $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$ ) in  $\gamma$ -Butyrolacton (Schmelzpunkt  $-45^\circ\text{C}$ , Siedepunkt  $204^\circ\text{C}$ ) bestand. Die Komponenten der Elektrolytlösung wurden vor der Verwendung sorgfältig gereinigt und rigoros getrocknet. Die Öffnung wurde daraufhin unter Verwendung von Araldit (Handelsname) verschlossen.

**[0021]** Das EC-System, das wie in dem Beispiel hergestellt wurde, ist in [Fig. 1–Fig. 3](#) der beigefügten Zeichnungen veranschaulicht.

**[0022]** [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht des hergestellten Films, der auf einem Substrat aufgetragen ist;

**[0023]** [Fig. 2](#) ist eine schematische Ansicht des hergestellten elektrochromen Systems, das den Film, der in [Fig. 1](#) gezeigt ist, umfasst; und

**[0024]** [Fig. 3](#) ist eine auseinandergezogene Ansicht des elektrochromen Systems aus [Fig. 2](#).

**[0025]** Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen und insbesondere auf [Fig. 1](#) ist ein erstes Glassubstrat **11** gezeigt, auf dem eine leitfähige Schicht **13** aus flouddotiertem Zinnoxid aufgetragen ist. Die freiliegende Oberfläche der Schicht **13** ist mit einem transparenten nanostrukturierten Film **14** aus  $\text{TiO}_2$  beschichtet, auf dem ein Redox-Chromophor **15** adsorbiert ist. Das Redox-Chromophor **15** ist Bis-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid, das wie in dem Beispiel beschrieben hergestellt wurde. [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) veranschaulichen ein EC-System **10** gemäß der Erfindung, das Folgendes umfasst: das erste Glassubstrat **11** mit der Schicht **13** und dem modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Film **14**, der in [Fig. 1](#) gezeigt ist, und ein zweites Glassubstrat **22**, auf dem eine leitfähige Schicht **23** aus fluordotiertem Zinnoxid aufgetragen ist. Auf dem zweiten Glassubstrat **22** ist ein Rand **24** von  $0,25 \text{ cm}$  aus Epoxidharz mit einem kleinen Spalt **25** aufgetragen, der nach der Hinzufügung der Elektrolyt-/Elektronendonatorlösung **16**, wie oben beschrieben, abgedichtet wird.

**[0026]** Es ist ersichtlich, dass die Konstruktion des EC-Systems **10** gemäß der Erfindung einfach ist und kostengünstige und ungiftige Materialien verwendet. Dies sind besonders attraktive Eigenschaften im Kontext einer Herstellung des EC-Systems **10** in großem Umfang.

**[0027]** Es wird weiterhin angemerkt, dass aufgrund der Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung von  $500 \mu\text{m}$  für einen Film mit einer Dicke von  $4 \mu\text{m}$  bei einem EC-System der Erfindung kein Abstandshalter erforderlich ist.

**[0028]** Bei elektrochromen Systemen des Stands der Technik muss ein dielektrischer Abstandshalter enthalten sein, um die Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren. Bei der vorliegenden Erfindung ist kein derartiger Abstandshalter erforderlich, da die Beschaffenheit des nanokristallinen Films als Festpartikel eine ausreichende elektrische Isolierung zwischen den Elektroden bereitstellt. Bei einer kommerziellen Version des EC-Systems gemäß der Erfindung hat die Abwesenheit eines Abstandshalters einen positiven Einfluss auf die Herstellungskosten des Systems.

**[0029]** Eine Reihe von EC-Systemen, die wie in dem oben genannten Beispiel hergestellt wurden, wurde durch Durchführen von  $10.000$  Zyklen ( $15 \text{ sek}$  bei  $-1,00 \text{ V}$  und  $15 \text{ sek}$  bei  $+1,0 \text{ V}$  bei Raumtemperatur) getestet. Ein typischer Satz von Testergebnissen ist in [Fig. 4a](#) und [Fig. 4b](#) gezeigt.

**[0030]** Insbesondere sind in [Fig. 4a](#) die Absorptionsspektren im Zustand des niedrigen Durchlässigkeitsgrads (LT) nach  $1$  und  $10.000$  Zyklen gezeigt. Es wird beobachtet, dass dieses Spektrum wie erwartet dem des Radikalkations des Viologenrests des Redox-Chromophors entspricht. Ebenfalls wird festgestellt, dass dies in der Praxis einer intensiven Blaufärbung des EC-Systems entspricht und dass das Ausmaß dieser Färbung nach  $10.000$  Zyklen nicht nachlässt.

**[0031]** Was die Änderung des Durchlässigkeitsgrads angeht, so wird diese herkömmlicherweise wie in [Fig. 4b](#) dargestellt. Insbesondere wird beobachtet, dass der Durchlässigkeitsgrad von etwa  $70\%$  (Punkt a,  $10.000$  Zyklen) auf etwa  $8\%$  (Punkt b,  $10.000$  Zyklen) abnimmt. Bedeutsamerweise hat der Durchlässigkeitsgrad in weniger als  $1 \text{ sek}$  auf weniger als  $20\%$  seines anfänglichen Werts abgenommen. Ein ähnliches Verhalten wird beim Umschalten des EC-Systems auf den Zustand des hohen Durchlässigkeitsgrads (HT) beobachtet.

**[0032]** Wie erwähnt, besteht keine bedeutende Leistungsver schlechterung nach 10.000 Zyklen. Dies wird quantitativ in [Fig. 5a](#) und [Fig. 5b](#) gezeigt. Insbesondere ist in [Fig. 5a](#) die Änderung des Durchlässigkeitsgrads gezeigt, die nach 1, 10, 100, 1000 und 10.000 Zyklen gemessen wird. Es wird darauf hingewiesen, dass die beobachtete leichte Leistungsverbesserung ein reproduzierbares Merkmal ist. In [Fig. 5b](#) sind Aufzeichnungen der Schaltzeiten (wie oben definiert) für dasselbe EC-System gezeigt. Diese liegen übereinstimmend zwischen 0,9 sek und 1,1 sek.

**[0033]** Nanostrukturierte  $\text{TiO}_2$ -Filme wurden auf den folgenden leitenden Glassubstraten aufgetragen: Indiumzinnoxidglas und fluordotiertes Zinnoxidglas. Es wurde kein bedeutender Leistungsunterschied bei dem resultierenden EC-System bemerkt. Die Zeit, für die ein Film gebrannt wird, ist aus folgenden Gründen von Bedeutung:

Wenn ein Film 1 Std. lang gebrannt wird, ist seine Porosität und folglich seine Oberflächenrauigkeit optimal. Unter denselben Bedingungen ist die Filmleitfähigkeit aufgrund von unvollständigem Sintern der Nanokristallite, die die Bestandteile bilden, jedoch weniger als optimal. Umgekehrt sind die Konnektivität und folglich die Leitfähigkeit eines Films, der 168 Std. gebrannt wird, optimal.

**[0034]** Unter denselben Bedingungen ist jedoch die Filmporosität aufgrund eines Zusammenbruchs der Nanostruktur des Films weniger als optimal, wie aus [Fig. 6a](#) und [Fig. 6b](#) ersichtlich ist. In [Fig. 6a](#) sind die Änderungen des Durchlässigkeitsgrads nach 10.000 Zyklen beim Schalten eines EC-Systems gezeigt, bei dem der nanoporös-nanokristalline Film, der einen Bestandteil darstellt, für die angegebene Zeit gebrannt worden ist. Die beste Leistung wird für Systeme erreicht, die Filme enthalten, die 12 Std. lang gebrannt worden sind. Während eine verbesserte Färbung beim Übergang von 6 zu 12 Std. Brenndauer vorliegt, besteht jedoch, wie aus [Fig. 6b](#) ersichtlich ist, keine entsprechende Verkürzung der Färbungs- oder Aufklärungszeit. Die Filmdicke betrug 4  $\mu\text{m}$  oder weniger.

**[0035]** Die Filmbrenntemperatur sollte mehr als  $400^\circ\text{C}$  betragen, um das hinzugefügte Carbowax zu entfernen, dessen Zugabe für die Sicherstellung eines porösen Films wesentlich ist, und sie sollte weniger als  $500^\circ\text{C}$  betragen, um die Umwandlung von Anatas in Rutil zu verhindern, wobei Letzteres ein wesentlich schlechterer Leiter ist. Aus diesen Gründen wurde die Brenntemperatur bei etwa  $450^\circ\text{C}$  festgelegt.

**[0036]** Die Substituentengruppen des Redox-Chromophors werden an  $\text{Ti}^{4+}$ -Stellen an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Nanokristallite, die den nanoporös-nanokristallinen Film bilden, unumkehrbar chemisorbiert. Diese Substituentengruppen, die als Verknüpfgruppen bezeichnet werden, dienen daher dazu, das Redox-Chromophor unumkehrbar mit der Oberfläche des nanoporös-nanokristallinen Films zu verbinden. Die Dichte dieser Zustände (etwa  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) und die Oberflächenrauigkeit (etwa 1000 für einen 4  $\mu\text{m}$  Film) stellen die obere Grenze für die Anzahl molekularer Verstärker dar, die pro geometrischem Einheitsbereich adsorbiert werden können. Es wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu Verknüpfungen des Stands der Technik keine Entfärbung des modifizierten Films aufgrund des Bestehens einer Ladungsübertragungswechselwirkung zwischen den besetzten Molekularumlaufbahnen des Verknüpfers und dem genannten verfügbaren Leitungsband des Halbleitersubstrats vorliegt. In Bezug auf das Redox-Chromophor ist der Viologenrest stabil bei einer großen zugehörigen Änderung der Extinktion für eine Ein-Elektron-Reduktion. Des Weiteren kann das Redox-Chromophor durch die Verwendung der verschiedenen Substituenten, die in der allgemeinen Formel zu R gehören, leicht derart modifiziert werden, dass es seine elektrochemischen und optischen Eigenschaften ändert. Jede Variation besitzt andere formale Potenziale und andere Farben beim Schalten. Des Weiteren kann das Redox-Chromophor leicht mit einer hohen Ergiebigkeit in einer reinen Form hergestellt werden und, was vielleicht das Wichtigste ist, von einer wässrigen Lösung auf das  $\text{TiO}_2$ -Substrat adsorbiert werden.

**[0037]** Ein Parameter, der hinsichtlich des Redox-Chromophors untersucht wurde, war das Ausmaß der Modifikatoradsorption über einen gegebenen Zeitraum. Wie erwartet werden würde, wird das Redox-Chromophor in zunehmendem Ausmaß von konzentrierteren Lösungen in kürzerer Zeit adsorbiert. In der Praxis wird für eine wässrige  $0,02 \text{ mol/dm}^{-3}$  Lösung des Redox-Chromophors eine nahezu maximale Abdeckung nach etwa 6 Std. bei nur geringer nachfolgender Zunahme der Abdeckung während der darauffolgenden Woche beobachtet, siehe [Fig. 7a](#) und [Fig. 7b](#). Eine gewisse Veränderlichkeit dieses Vorgangs wird beobachtet. Die Elektrolytlösung besteht aus  $\text{LiClO}_4$  ( $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$ ) und Ferrocen ( $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$ ) in  $\gamma$ -Butyrolacton (BL) (Schmelzpunkt  $-45^\circ\text{C}$ , Siedepunkt  $204^\circ\text{C}$ ). Die Konzentration von  $\text{LiClO}_4$  und Ferrocen wurde systematisch verändert und die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [Fig. 8a](#), [Fig. 8b](#), [Fig. 9a](#) und [Fig. 9b](#) zusammengefasst.

**[0038]** Die Konzentration von hinzugefügtem  $\text{LiClO}_4$  im Bereich von  $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$  bis  $0,20 \text{ mol/dm}^{-3}$  hat keine Wirkung auf die Größenordnung der Änderung des Durchlässigkeitsgrads oder auf die Färbungs- oder Aufklärungszeiten (siehe [Fig. 8a](#) und [Fig. 8b](#)). Andererseits wird durch Erhöhung der Konzentration von hinzugefüg-

tem Ferrocen im Bereich von  $0,05 \text{ mol/dm}^{-3}$  bis  $0,20 \text{ mol/dm}^{-3}$  die Größe der Änderung des Durchlässigkeitsgrads bedeutend erhöht und die Färbungs- und Aufklärungszeiten werden weniger bedeutend erhöht (siehe [Fig. 9a](#) und [Fig. 9b](#)). Der Nachteil des Letzteren besteht darin, dass das Ferrocen die Epoxiharzdicke an der Zelle angreift, was einen Ausfall der Vorrichtung nach etwa 48 Std. zur Folge hat.

[0039] Die Legenden für **Fig. 4** bis **9** lauten wie folgt:

[0040] **Fig. 4:** (a) Absorptionsspektrum des EC-Systems **10** in niedrigem Durchlässigkeitsgradzustand. (b) Testergebnis des modifizierten EC-Systems **10** von (a) nach 1 und 10.000 Testzyklen.

[0041] **Fig. 5:** (a) Änderung des Durchlässigkeitsgrads bei 600 nm des EC-Systems **10** aus **Fig. 4** während 10.000 Testzyklen. (b) Änderung der Färbungs- und Aufklärungszeiten des EC-Systems **10** von (a) während 10.000 Testzyklen.

[0042] **Fig. 6:** (a) Änderung des Durchlässigkeitsgrads bei 600 nm des modifizierten EC-Systems **10** nach 10.000 Testzyklen in Funktion zur Brennzeit des nanostrukturierten Films. (b) Testergebnisse des modifizierten EC-Systems **10** von (a) nach 10.000 Testzyklen.

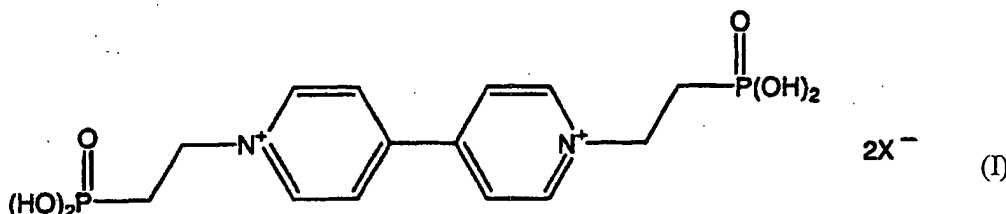
[0043] **Fig. 7:** (a) Änderung des Durchlässigkeitsgrads bei 600 nm des modifizierten EC-Systems **10** nach 10.000 Testzyklen in Funktion zur Färbzeit des nanostrukturierten Films. (b) Testergebnisse des modifizierten EC-Systems **10** von (a) nach 10.000 Testzyklen.

[0044] **Fig. 8:** (a) Änderung des Durchlässigkeitsgrads bei 600 nm des modifizierten EC-Systems **10**, das  $0,20 \text{ mol/dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4$  enthielt, während 10.000 Testzyklen. (b) Veränderung der Färbungs- und Aufklärungszeiten des modifizierten EC-Systems **10** von (a) während 10.000 Testzyklen.

[0045] **Fig. 9:** (a) Änderung des Durchlässigkeitsgrads bei 600 nm des modifizierten EC-Systems **10**, das  $0,05$ ,  $0,10$  und  $0,20 \text{ mol/dm}^{-3}$  Ferrocen enthielt, während 10.000 Testzyklen. (b) Veränderung der Färbungs- und Aufklärungszeiten des modifizierten EC-Systems **10** von (a) während 10.000 Testzyklen.

### Patentansprüche

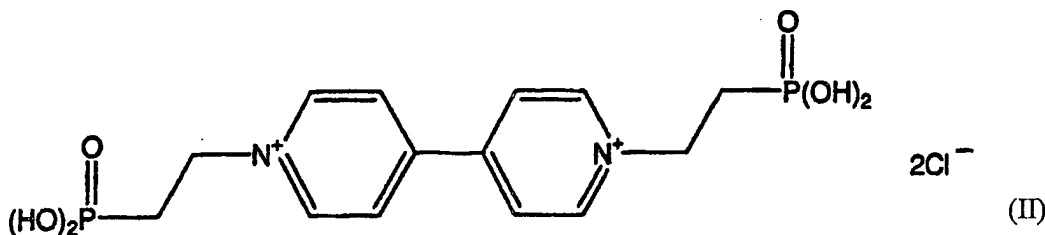
1. Nanoporös-nanokristalliner Film umfassend ein halbleitendes Metalloxid mit einem Redox-Chromophor daran adsorbiert, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Redox-Chromophor eine Verbindung der Formel I



darstellt, worin X ein ladungsausgleichendes Ion darstellt.

2. Film nach Anspruch 1, worin X ein Halogenid darstellt.

3. Film nach Anspruch 1 oder 2, worin das Redox-Chromophor eine Verbindung der Formel II, nämlich Bis-(2-phosphono-ethyl)-4,4'-bipyridinium-dichlorid



darstellt.

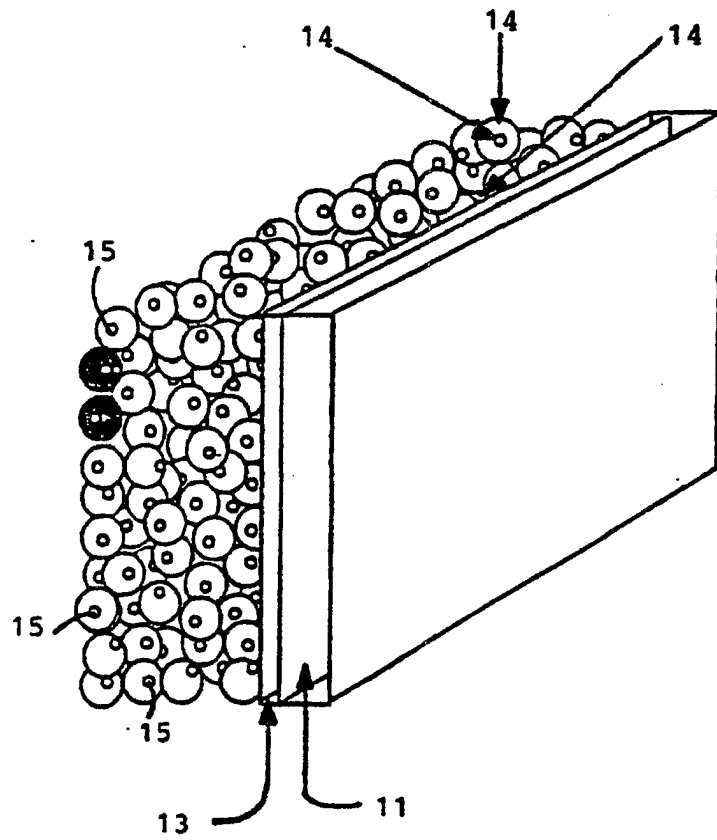
4. Film nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Metalloxid ein Oxid aus einem Metall darstellt, das

aus Titan, Zirconium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Silber, Zink, Strontium, Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) und Nickel und Perovskiten davon ausgewählt ist.

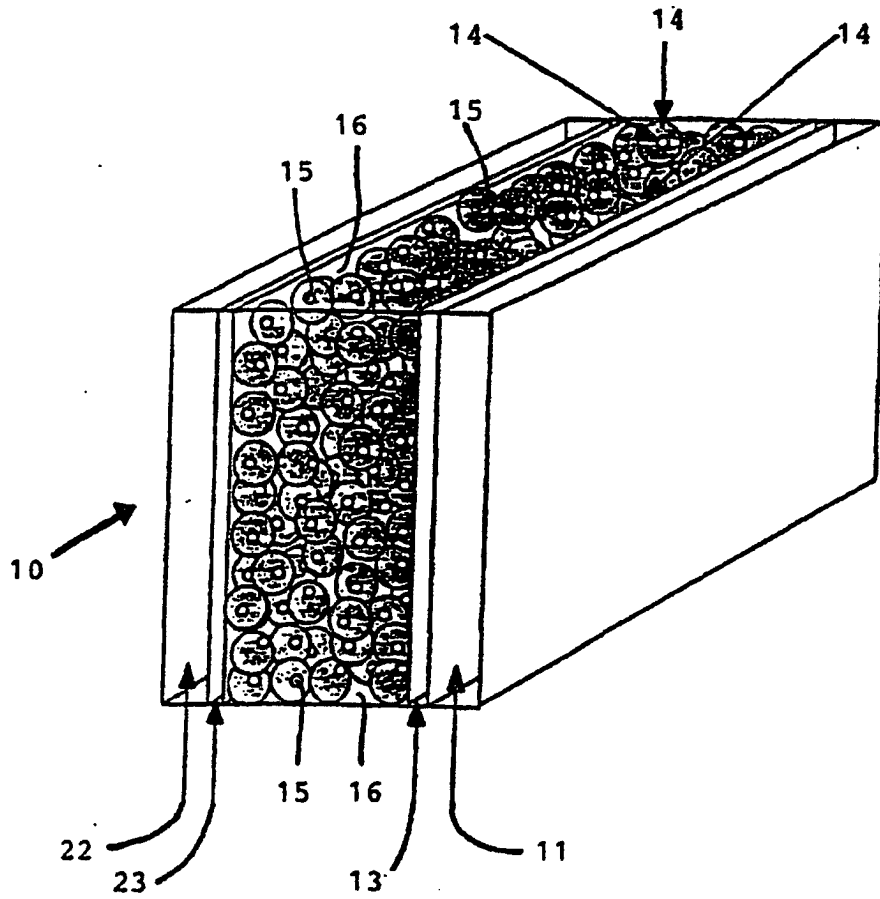
5. Film nach Anspruch 4, worin das Metalloxid aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{SnO}_2$  ausgewählt ist.
6. Verwendung eines Films nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei der Herstellung eines elektrochromen Systems.
7. Elektrochromes System, umfassend: eine erste Elektrode, die auf einem transparenten oder transluzenten Substrat angeordnet ist; eine zweite Elektrode, einen Elektrolyt; einen Elektronen-Donator und einen Film nach einem der Ansprüche 1 bis 5, der zwischen der ersten und zweiten Elektrode liegt.
8. Elektrochromes System nach Anspruch 7, worin der Elektrolyt in flüssiger Form vorliegt.
9. Elektrochromes System nach Anspruch 7 oder 8, worin der Elektrolyt mindestens ein elektrochemisch inertes Salz, optional in geschmolzener Form oder in Lösung in einem Lösungsmittel umfasst.
10. Elektrochromes System nach Anspruch 9, worin das Salz ausgewählt ist aus: Hexafluorphosphat, Bis-trifluormethansulfonat, Bis-trifluormethyl-sulfonylimid, Tetraalkylammonium, Dialkyl-1,3-imidazolium und Lithiumperchlorat oder einem Gemisch davon und/oder ein Salz in geschmolzener Form darstellt, das aus Trifluormethansulfonat, 1-Ethyl,3-methyl-imidazolium-bis-trifluormethyl-sulfonylimid und 1-Propyldimethylimidazolium-bis-trifluormethyl-sulfonylimid oder einem Gemisch davon ausgewählt ist; und/oder das Lösungsmittel aus Acetonitril, Butyronitril, Glutaronitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyloxazolidinon, Dimethyltetrahydropyrimidinon und  $\gamma$ -Butyrolacton oder einem Gemisch davon ausgewählt ist.
11. Elektrochromes System nach Anspruch 10, worin das Salz Lithiumperchlorat darstellt.
12. Elektrochromes System nach einem der Ansprüche 7 bis 11, worin der Elektronendonator ein Metallocen oder ein Derivat davon ist.
13. Elektrochromes System nach Anspruch 12, worin das Metallocen Ferrocen darstellt.
14. Elektrochromes System nach Anspruch 13, worin sich das Ferrocen in Lösung im elektrolytischen Lösungsmittel befindet.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

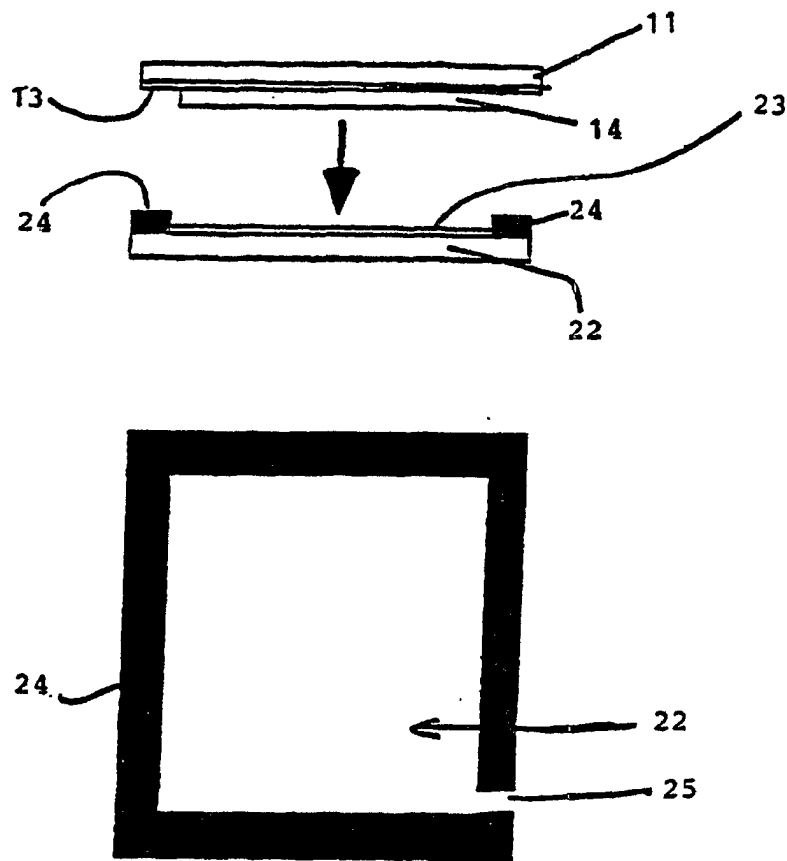




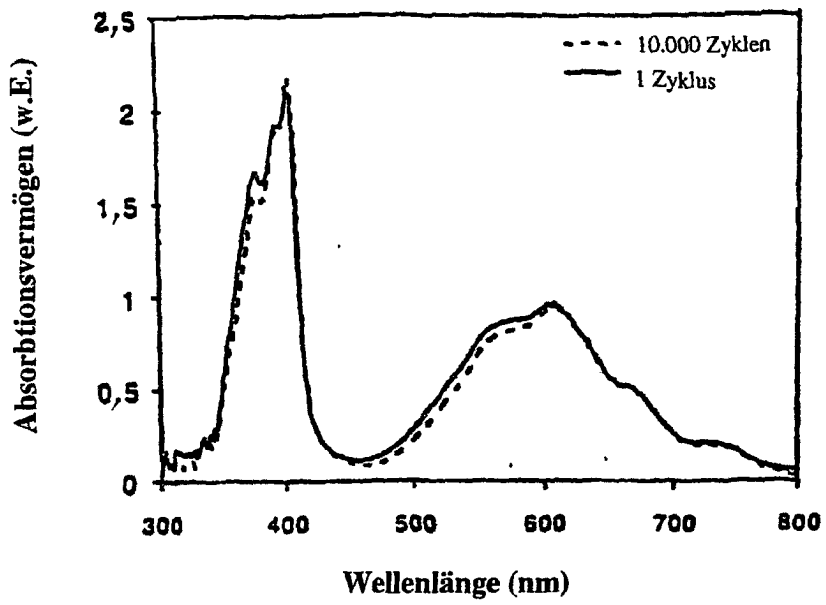
**FIG. 1**



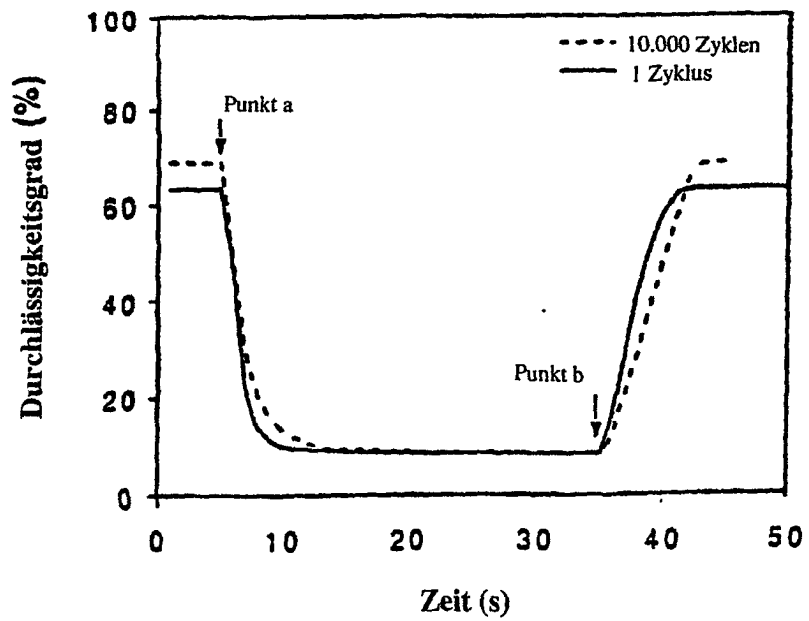
**FIG. 2**



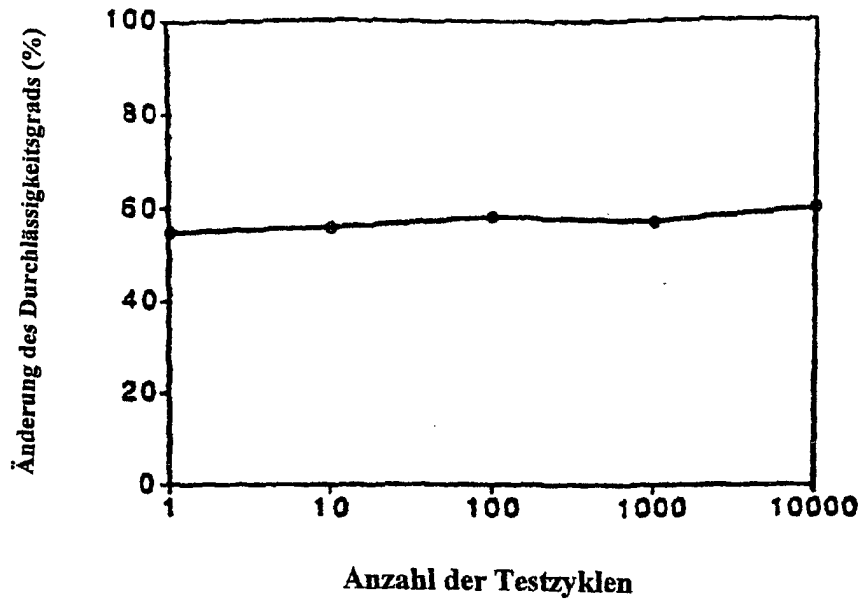
**FIG. 3**



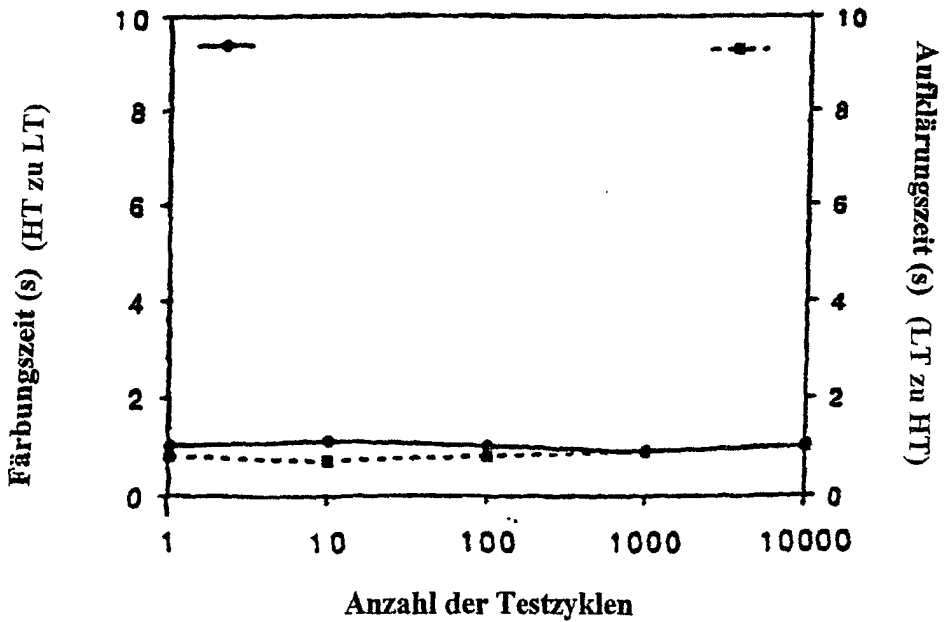
**FIG. 4a**



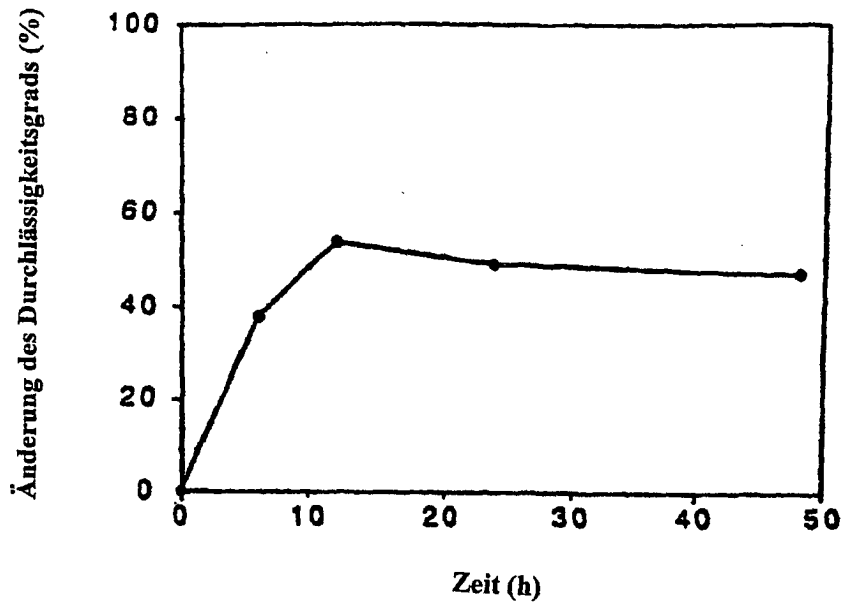
**FIG. 4b**



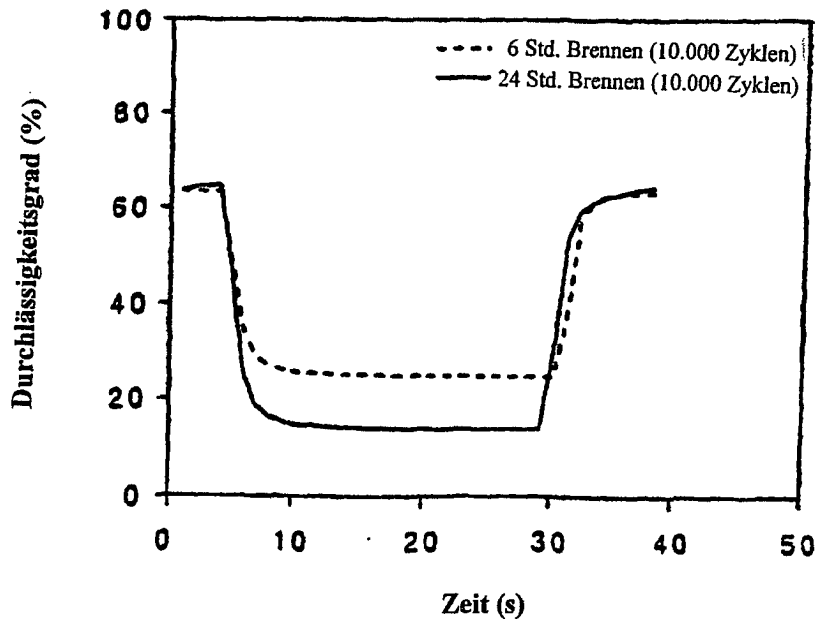
**FIG. 5a**



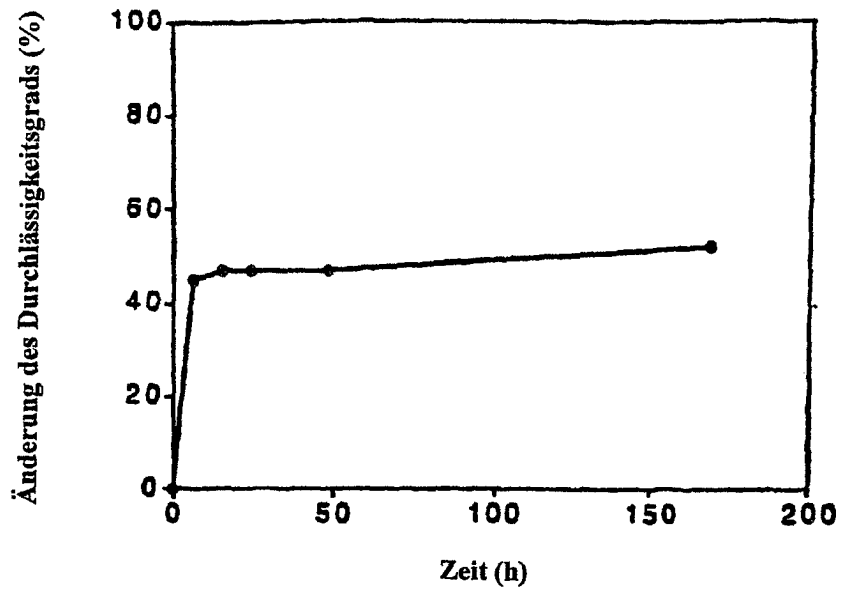
**FIG. 5b**



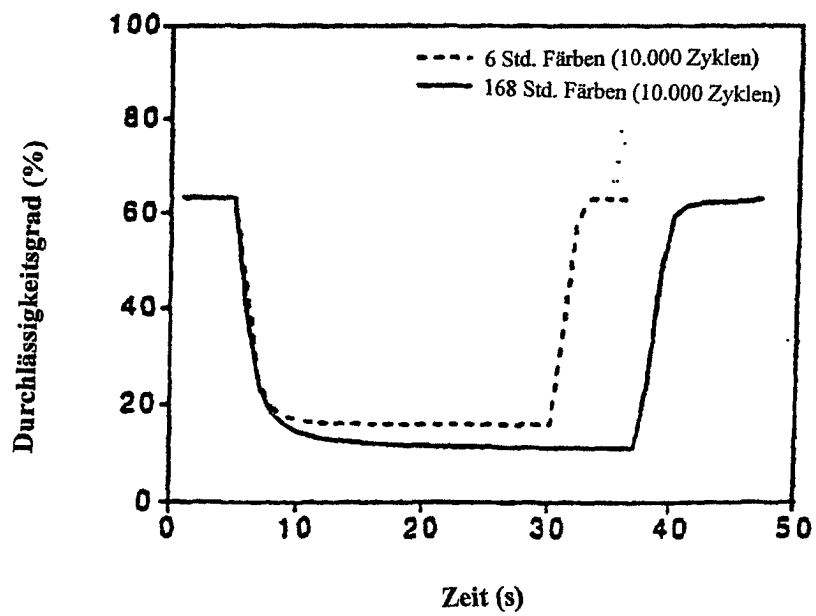
**FIG. 6a**



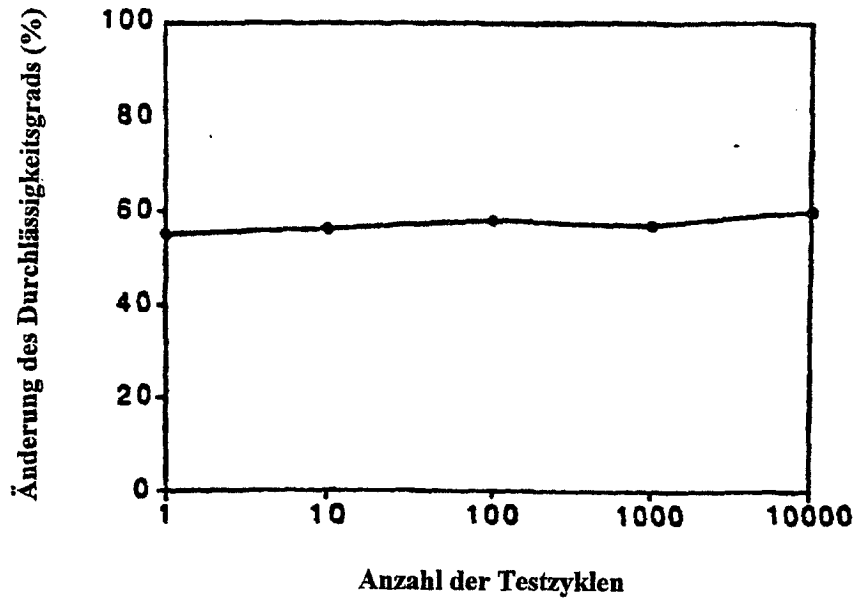
**FIG. 6b**



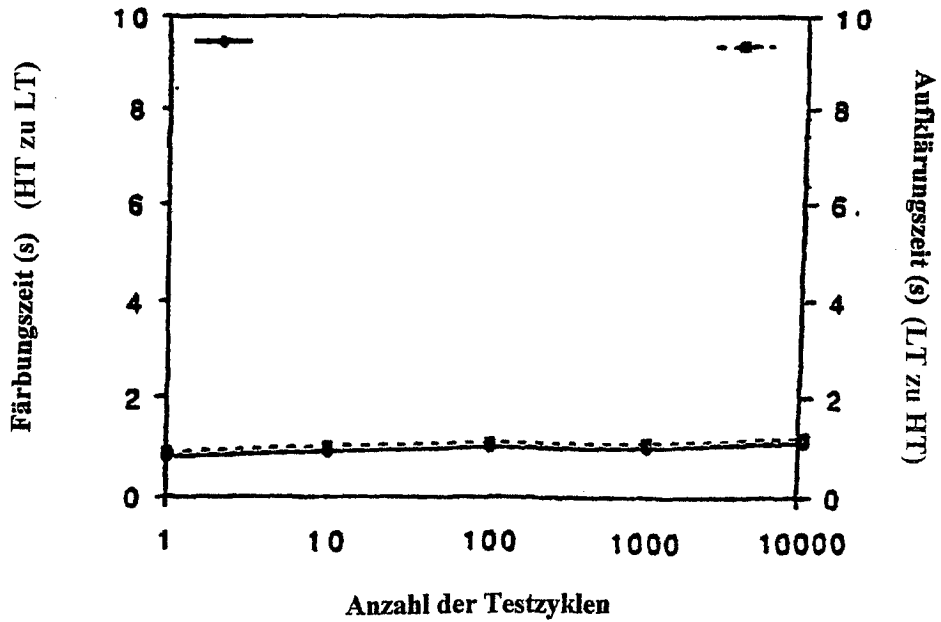
**FIG. 7a**



**FIG. 7b**

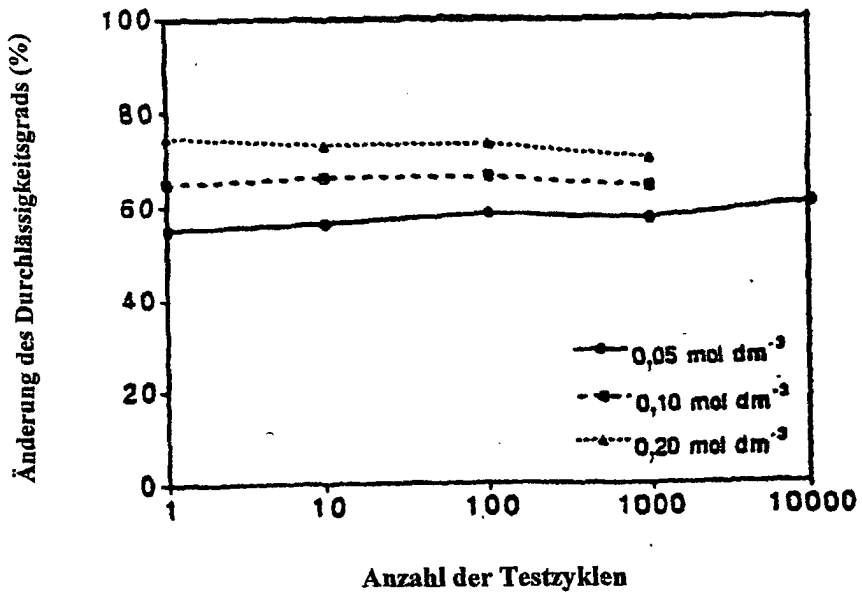


**FIG. 8a**

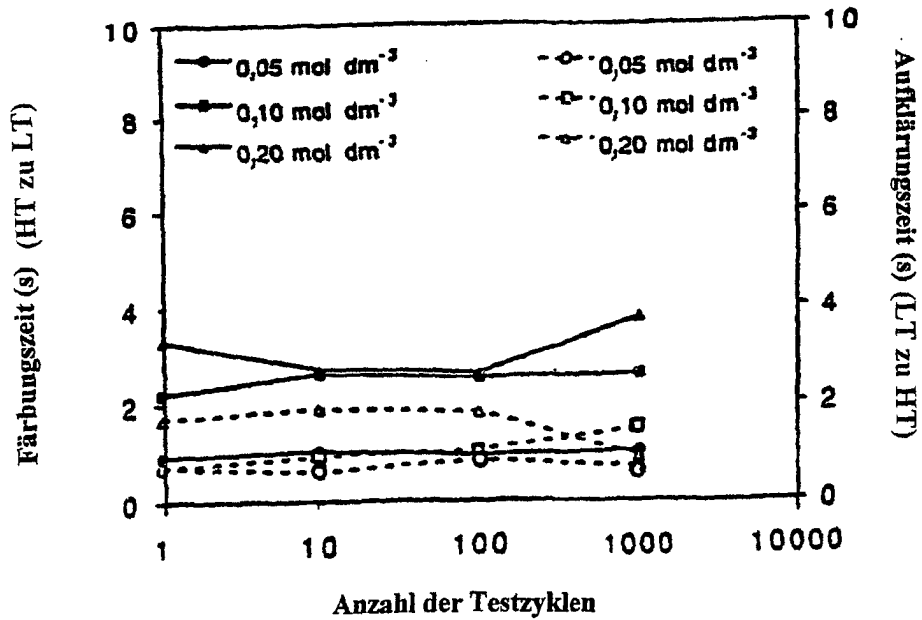


**FIG. 8b**





**FIG. 9a**



**FIG. 9b**