

**Optimierte Präparation von Nickeloxid und
Analyse des Ionentransports an der Grenzfläche von
Wolframoxid und Lithiumphosphorschwefeloxynitrid für
komplett festphasige elektrochrome Zellen**

**Optimized preparation of nickel oxide and
analysis of the ion transport at the interface of
tungsten oxide and lithium phosphor sulfur oxynitride
for all-solid-state electrochromic cells**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Christian Lupó

dem Fachbereich 07
der Justus-Liebig-Universität Gießen

April 2023

Gutachter:
Prof. Dr. Derck Schlettwein
und Dr. Angelika Polity

Eigenständigkeitsversicherung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Christian Lupó

Wörth am Main, den _____

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, Materialien für den Aufbau komplett festphasiger elektrochromer Systeme zu erforschen und eine geeignete Zelle aufzubauen. Solche Systeme wären geeignet, die bei Verwendung derzeit üblicher flüssiger Elektrolyte auftretenden technischen Schwierigkeiten und Zusatzkosten zu umgehen und so vielleicht einen wichtigen Beitrag zur Steuerung des Energieeintrags in Gebäude zu leisten. Die Schwerpunkte der Arbeit liegen auf der Untersuchung der Kontakteinstellung des Festelektrolyten zum elektrochromen Material und auf der Etablierung einer zum Festelektrolyten kompatiblen Präparationsmethode für ein geeignetes Gegenelektrodenmaterial. Als Substrat für den Festelektrolyten kommt elektrochromes Wolframoxid der Firma EControl-Glas zum Einsatz, das sich industriell bereits bewährt hat. Für den Festelektrolyten stellte sich Lithiumphosphorschwefeloxynitrid als besonders geeignetes Material heraus. Neben den guten ionenleitenden Eigenschaften und der hohen Transparenz zeigt das Material attraktive Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit. Aufgrund der zu Wolframoxid komplementär färbenden Eigenschaften sowie wegen seiner guten Herstellbar- und Verfügbarkeit wurde Nickeloxid als Gegenelektrodenmaterial erforscht. Im parallel entwickelten komplett festphasigen Prototypen mit Vanadiumtitanoxid als Gegenelektrode konnten über 1000 Zyklen ohne nennenswerte Degeneration erreicht werden. Des Weiteren zeigten die Zellen eine Belastbarkeit von ± 10 V, also eine hohe Stabilität und Kurzschlussfestigkeit, sowie eine Schaltgeschwindigkeit von unter 60 s, was sie für Anwendungen im Bereich elektrochromer Verglasungen als geeignet erscheinen lässt.

Abstract

The aim of this work is to explore materials for the construction of all-solid-state electrochromic systems and to construct an appropriate cell. Such systems would be suitable for circumventing the technical difficulties and additional costs that occur when using liquid electrolytes that are currently customary, and thus perhaps make an important contribution to controlling the energy input into buildings. The focus of the work is on investigating the interface between the solid electrolyte and the electrochromic material and on establishing a preparation method of a counter electrode material compatible with the solid electrolyte. Electrochromic tungsten oxide from EControl-Glas, which has already proven itself in industry, is used as the base substrate for the solid electrolyte. Lithium phosphorus sulfur oxynitride turned out to be particularly suitable as a solid-state electrolyte. In addition to the well ion-conducting properties and the high level of transparency, the material shows attractive stability against humidity. And as an alternative counter-electrode material, nickel oxide was chosen due to its complementary coloring properties to tungsten oxide, good availability and the high variety of existing manufacturing processes as a starting point for further research.

In the all-solid-state prototype developed in parallel with vanadium titanium oxide as the counter-electrode, more than 1000 cycles could be achieved without significant degeneration. Furthermore, the cells showed a robustness of ± 10 V, thus a high stability and short-circuit strength, as well as a switching speed of less than 60 s, which makes them appear suitable for applications in the field of electrochromic glazing.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	11
2	Schaltbare Verglasungen	15
2.1	Grundlegende Typen.....	15
2.2	Der elektrochrome Effekt.....	16
2.3	Elektrochrome Systeme	17
2.4	Konzept der Spektroelektrochemie	20
2.5	Optimierungsmöglichkeiten und Herausforderungen.....	21
2.5.1	Einsatz von LiPSON als festphasigem Elektrolyt.....	21
2.5.2	„Combustion synthesis“ als Alternative zu Vakuumprozessen.....	22
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Niedrigtemperatursynthese von Nickeloxid aus Lösung	25
3.1.1	Voruntersuchungen zur „combustion synthesis“ von NiO	25
3.1.2	Publikation I: „Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices“	29
3.1.3	Einordnung der Ergebnisse.....	45
3.2	Untersuchung von aufgesputterten dünnen Schichten von Lithium-Phosphor-Schwefel-Oxynitrid (LiPSON)	47
3.2.1	Einfluss von Umgebungsbedingungen auf LiPSON und daraus abgeleitete Versuchsführung.....	47
3.2.2	Publikation II: „Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices“	51
3.2.3	Einordnung der Ergebnisse.....	65
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	67
5	Ausblick.....	69
6	Literaturverzeichnis	73
	Danksagungen	79
	Anhang zur Publikation I	81
	Anhang zur Publikation II	91

1 Einleitung und Motivation

Mehr denn je sind Energiebedarf und Energieeinsparung zentrale Themen unserer modernen Gesellschaft und umfassen sowohl den privaten als auch den gewerblichen oder industriellen Sektor [1–3]. In der europäischen Union fallen z. B. 40 % des Gesamtenergieverbrauchs auf Gebäude [4, 5]. Kein Wunder also, dass diese Bereiche zuerst aufgerufen werden, wenn es gilt Energie einzusparen. Um den Energiebedarf nachhaltig zu senken hat die europäische Union 2010 die Richtlinie 2010/31/EU verabschiedet, in der Vorgaben zur Steigerung der Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden formuliert wurden. 2018 wurde diese nochmal aufgegriffen und mittels der Richtlinie 2018/844 angepasst [5]. Dadurch sind aufgrund des enormen Einsparpotentials unter anderem die Themen Raumheizung und -kühlung, Beleuchtung und insgesamt das Konzept von Niedrigstenergiegebäuden stärker in den Fokus gerückt worden [6]. Intelligente Automatisierungs- und Steuerungstechnologien wurden mit aufgenommen, um mit Hilfe modernster Methoden verschiedene Komponenten in einem Gebäude so zu vernetzen, dass beispielsweise eine energieeffiziente Regulierung der Raumlufttemperatur möglich wird [5]. Dabei kann eine Verglasung mit stufenlos einstellbarer Transmission eine Schlüsselkomponente zur Realisierung eines intelligenten adaptiven Systems zur Optimierung des Energieeintrags in ein Gebäude sein. Durch Anpassung des Lichteintrags in ein Gebäude ist es möglich sowohl den Kühlungsbedarf im Sommer als auch den Heizbedarf im Winter zu mindern [7]. Herkömmliche Systeme, die auf mechanisch verstellbaren Verschattungen basieren, haben den Nachteil, dass sie stark auf die Lichtverhältnisse im Inneren des Gebäudes einwirken. Insbesondere bei großen Gebäuden mit hauptsächlich verglasten Fassaden erzeugen sie ein störendes Bild.

Switch2Save, ein mit über 5 Millionen Euro gefördertes Forschungsprojekt der EU, startete am 1. Oktober 2019 um speziell für solche Gegebenheiten Lösungen mithilfe schaltbarer Verglasungen zu finden [8]. Dennoch sind elektrochrome Scheiben oder *Smart-Windows* im Allgemeinen nicht weit verbreitet und finden sich überwiegend in öffentlichen Bauten oder Prestigeobjekten (vgl. [9, 10]). Einer der Gründe hierfür stellt sicherlich der hohe Preis dar, der mit ca. 1000 €/m² mehr als dreimal so hoch ist wie der für reguläre Fensterverglasung [11, 12]. So findet man auch 2022 noch Aussagen von

Energieberatern (Stephan Günther, Energieheld) zu elektrochromer Verglasung wie „Generell ist dies aber sehr teuer und noch nicht wirklich am Markt aufzufinden.“ [13]. Der Versuch der Firma EControl-Glas aus Plauen, neben SageGlass einer der beiden großen Anbieter solcher Systeme für den europäischen Raum, über eine Produktinnovation schaltbare Gläser attraktiver für den kommerziellen Vertrieb zu machen, endete unglücklicherweise in der Insolvenz des Unternehmens. Dies zeigt die Notwendigkeit auch bereits bestehende kommerzielle Systeme einer grundlegenden Optimierung zu unterziehen und detailliert die Schwachstellen sowie Verbesserungspotentiale zu identifizieren und wissenschaftliche Lösungen dafür zu erarbeiten. Einen Aspekt stellt hierbei die bislang unumgängliche Verwendung eines flüssigen oder polymeren Elektrolyten dar. Allein durch die Notwendigkeit einer langzeitstabilen und hochdichten Versiegelung gegen Eindringen von Feuchtigkeit oder Auslaufen des Elektrolyten über viele Jahre hinweg entstehen erhöhte Kosten in der Produktion. Zudem kommen noch Einschränkungen beim Zellaufbau hinzu, da flüssige Komponenten und Polymere viele Verfahren für das direkte Aufbringen weiterer Schichten ausschließen. Des Weiteren ist der maximale Potentialbereich, der für Schaltvorgänge genutzt werden kann, durch die oftmals geringe Spannungsfestigkeit und elektrochemische Stabilität von flüssigen oder polymeren Elektrolyten eingeschränkt, was wiederum die Materialauswahl für Elektroden reduziert [14]. Nickeloxid (NiO) ist beispielsweise ein elektrochromes Material, das aktuell in *Smart-Windows* keine Verwendung findet, sie aber durch seine elektrochromen Eigenschaften wesentlich verbessern könnte. Wie in der Publikation zu Nickeloxid zu sehen ist, zeigt sich die höchste Transmissionsänderung bei einem Potentialwechsel zwischen ± 2 V [Publikation I]. Dies liegt bereits sehr nahe oder sogar schon außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters vieler Elektrolytlösungen [14], was ein Grund sein könnte, warum sich Nickeloxid noch nicht als Gegenelektrode etabliert hat. Durch den Einsatz eines festphasigen Lithiumionenleiters könnten sowohl die technischen Hindernisse, als auch die elektrochemischen Einschränkungen überwunden werden.

Ziel dieser Arbeit ist es einen geeigneten Festelektrolyten zu etablieren und zudem Nickeloxid als Gegenelektrodenmaterial für den Einsatz in einer „all-solid-state“ Zelle vorzubereiten. Sowohl die Präparationsbedingungen als auch die Materialien selbst

müssen zueinander kompatibel sein. Es gilt nach erfolgreicher Deposition des Festelektrolyten die Schalteigenschaften im Zusammenspiel mit den typischerweise verwendeten elektrochromen Elektroden aus Wolframoxid zu charakterisieren, auftretende Hindernisse zu analysieren und Lösungen dafür zu erarbeiten. Ebenso muss die Präparation von Nickeloxid mit dem Schichtaufbau verträglich sein und die aus der Herstellung resultierenden Eigenschaften müssen sich passend in das elektrochrome System eingliedern.

2 Schaltbare Verglasungen

2.1 Grundlegende Typen

Grundsätzlich unterscheidet man schaltbare Verglasungen in passive und aktive Systeme. Zu den bekanntesten Technologien bei den passiven Systemen zählen photochrome und thermochrome Schichten, die oft auf Vanadiumdioxid bzw. auf Wolframoxid (WO_x) basieren. Passive Systeme haben aus technischer Sicht den inhärenten Nachteil, nicht in ein gesteuertes intelligentes Gesamtkonzept z. B. bei einem Niedrigstenergiehaus eingebunden werden zu können und bieten keine individuellen Anpassungsmöglichkeiten. Sie finden sich eher im mobilen Bereich in Form von selbsttönenden Sonnenbrillen oder als Folien zur Temperaturmessung an schwierigen Stellen. Bei den aktiven Systemen kann hingegen im Rahmen der Spezifikation ein beliebiger Schaltzustand eingestellt werden. Bei Scheiben oder Folien mit Flüssigkristallen richten sich die Moleküle durch Anlegen einer Spannung entsprechend der elektrischen Feldstärke mehr oder weniger stark aus. Die im Grundzustand diffuse Anordnung erscheint optisch milchig und je höher der Anteil ausgerichteter Moleküle ist, desto klarer wird der Durchblick. Bei anderen Systemen wird dies durch Zufuhr von Gas oder einer Flüssigkeit erreicht. Die gasochromen Systeme basieren dabei wiederum oft auf WO_x , welches mit einem anderen Material beschichtet wurde. Die flüssigkeitsbasierten Verglasungen nutzen hingegen den Effekt der Lichtstreuung bei rauen unebenen oder funktional strukturierten Oberflächen um – ähnlich zu den Flüssigkristallen – im Grundzustand undurchsichtig zu sein. Durch Einlassen von Gas oder Flüssigkeit mit passendem Brechungsindex wird die Lücke zwischen der streuenden Oberfläche und einer glatten Scheibe geschlossen, die Streuung an der Oberfläche wird verringert und die Transmission erhöht sich. Die aber wohl etablierteste Art unter den aktiven Systemen findet sich in elektrochromen Gläsern. Durch Anlegen einer Spannung werden – ähnlich wie in einer wiederaufladbaren Batterie – Ionen zwischen zwei Elektroden ausgetauscht, die durch einen Elektrolyten voneinander separiert sind. Dabei hat bzw. haben entweder eine oder beide Elektroden die Eigenschaft sich je nach Interkalationsgrad zu ver- oder entfärben. Die inaktiven Schichten der elektrochromen Scheibe bleiben dabei idealerweise in jedem Schaltzustand der Zelle möglichst transparent.

2.2 Der elektrochrome Effekt

Elektrochrome Gläser können ihren Transmissionswert abhängig von einer angelegten Spannung durch Interkalation oder Deinterkalation von Ionen in ein elektrochrom aktives Material stufenlos ändern. Die Gegenelektrode (oder zweite Ionenspeicherschicht) kann dabei ebenso elektrochrom aktiv sein wie die erste, muss jedoch ihre Transmission komplementär ändern. Sie ist aber auch als stets farbneutrales durchsichtiges Element implementierbar.

Grundsätzlich ist der elektrochrome Effekt auf eine Änderung der Energiezustände in Molekülen oder Festkörpern zurückzuführen. Durch eine extern induzierte Ladung, z. B. in Form von Elektronen mittels Stromfluss, oder durch Ladungsverschiebungen, z. B. mittels elektrischen Feldes, können Lage und Besetzung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO^1) bzw. des Valenzbandes (VB^1) in einem Festkörper oder Lage und Besetzung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO^1) bzw. des Leitungsbandes (CB^1) im Sinne einer Redoxreaktion verändert werden. Dabei kommt es auf eine veränderte relative Lage zueinander, also auf den Energieunterschied E an. Liegen die jeweiligen Übergänge so, dass diese energetisch nach der Planck-Relation $E = hc/\lambda$, mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Planck-Konstanten h , Wellenlängen λ entsprechen, die zunächst außerhalb und nach Redoxreaktion innerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegen, so zeigt sich ein elektrochromer Effekt [15].

Die Ladungsaufnahme durch externen Stromfluss muss durch An- oder Einlagerung von Ionen zur Ladungskompensation einher gehen. Das heißt, nach außen hin bewahren die Moleküle oder der Festkörper

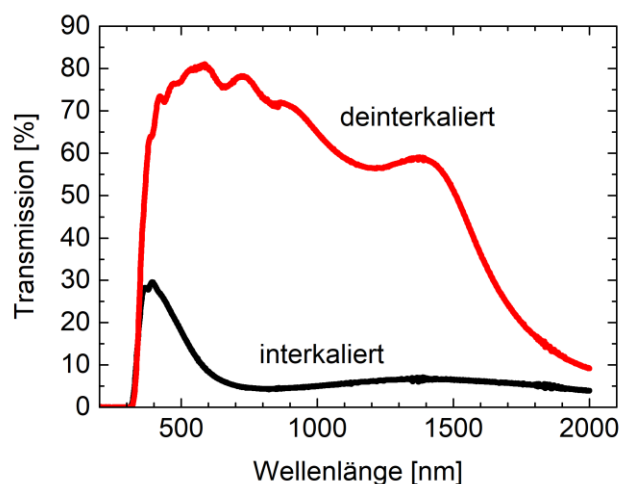


Abbildung 1: Transmissionsspektren von WO_x im interkalierten (schwarz) und deinterkalierten (rot) Zustand für den UV-vis und nahen IR-Bereich.

¹ Aus dem englischen: highest occupied molecule orbital (HOMO), lowest unoccupied molecule orbital (LUMO), valence band (VB), conduction band (CB)

elektrische Neutralität, indem sie Fremdatome mit entgegengesetzter Ladung einbauen. Dadurch können auch neue Energieniveaus entstehen, die zum elektrochromen Effekt beitragen, indem Zustände oberhalb oder unterhalb des HOMOs respektive LUMOs bzw. in der Bandlücke generiert werden. Für die Ladungskompensation im Inneren eines Festkörpers müssen die Ionen durch das starre Gitter zu weiter entfernt liegenden Ladungszentren wandern. Folglich sind kleinere Ionen hierfür besser geeignet als größere Ionen. Der kleinste Vertreter ist das Wasserstoffion (H^+), das aufgrund der hohen Diffusivität oft schwierig in der Handhabung ist, so dass sich das Lithiumion (Li^+) für die meisten Anwendungen etabliert hat. Findet der elektrochrome Effekt, wie beim NiO , an der Grenzfläche des Festkörpers statt, spielt die Größe der Ionen eine geringere Rolle, weshalb für NiO auch der Einsatz von Hydroxidionen (OH^-) geläufig ist.

2.3 Elektrochrome Systeme

Das wohl meist untersuchte und in aktuell kommerziell erhältlichen Produkten am häufigsten verwendete elektrochrome Material ist WO_x in Kombination mit Li^+ als Interkalationspartner. Ist die Stöchiometrie richtig eingestellt, verändert es je nach Interkalationsgrad seine Energieniveaus so, dass sich die Transmission für den UV-vis und nahen IR-Bereich stark beeinflussen lassen (siehe Transmissionsspektren in *Abbildung 1*) und der visuelle Eindruck von weitgehend transparent bis zu tiefblau verändert werden kann [16, 17]. In *Abbildung 2* ist dieser Übergang grafisch für eine Deinterkalation der verwendeten Schichten von der Firma EControl-Glas zu sehen. Die Berechnung erfolgt nach den Methoden aus Publikation II. Für eine vergrößerte Darstellung des

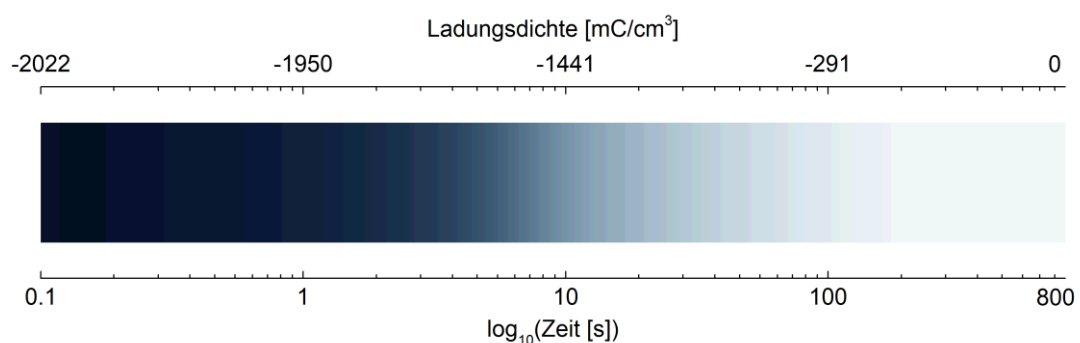


Abbildung 2: Logarithmische Darstellung des optischen Eindrucks, berechnet nach dem Verfahren aus [16], von WO_x beim Durchlaufen einer vollständigen Deinterkalation. Auf der unteren x-Achse findet sich die zugehörige Zeitskala und auf der oberen x-Achse die geflossene Ladungsmenge bezogen auf eine Volumeneinheit.

Übergangsbereichs von tiefblau zu transparent ist die Zeit bzw. die Ladungsdichte logarithmisch aufgetragen.

Gut erforscht ist auch die gemeinsame Verwendung mit NiO als Gegenelektrode, welches sich von einer gelbbraunen Farbe zu nahezu transparent entfärben kann oder Vanadiumtitanoxid (VTi_yO_z), das weitestgehend unabhängig von der Beladung mit Lithiumionen farbneutral bleibt bzw. einen gelblichen Ton aufweist. Analog zur Abbildung 2 zeigt *Abbildung 3* die visuelle Änderung bei einer Deinterkalation von NiO (hergestellt nach dem acetonbasierten Verfahren aus Publikation I).

Alle drei Materialien sind in großen Mengen verfügbar, was eine wichtige Voraussetzung für großflächige Anwendungen ist. WO_x und NiO bilden zudem eine sich gut ergänzende Kombination in Hinblick auf die elektrochromen Eigenschaften. Die Überlagerung aus dem gelbbraunen zu transparenten Farbverlauf mit dem transparent zu tiefblauen Farbverlauf erzeugt unabhängig vom Schaltzustand einen zwar unterschiedlich hellen aber weitgehend farbneutralen Eindruck beim Hindurchsehen. [18, 19]

Eine wichtige Kenngröße im Kontext der elektrochromen Systeme, die den optischen Farbeindruck widerspiegelt, ist die Transmission des visuellen Spektralbereichs T_v oder auch T_{vis} nach DIN EN 410 [8]. Sie unterscheidet sich von der Angabe eines Transmissionswertes bei einer bestimmten Wellenlänge $T(\lambda)$ nicht nur darin, dass sie einen Bereich zusammenfasst, sondern auch darin, dass sie die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)$ berücksichtigt. Die Referenzen wurden von der internationalen Beleuchtungskommission CIE (Commission Internationale de l'Éclairage)

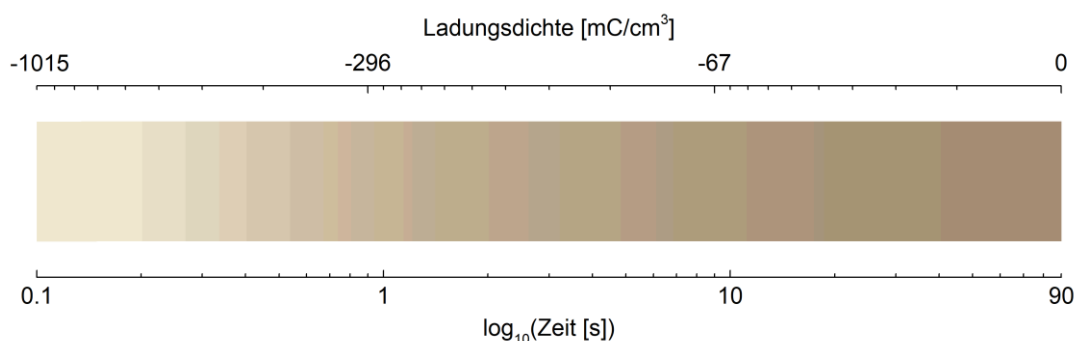


Abbildung 3: Logarithmische Darstellung des optischen Eindrucks, berechnet nach dem Verfahren aus [16], von NiO beim Durchlaufen einer vollständigen Deinterkalation. Auf der unteren x-Achse findet sich die zugehörige Zeitskala und auf der oberen x-Achse die geflossene Ladungsmenge bezogen auf eine Volumeneinheit.

definiert. Für den mitteleuropäischen Raum ist die D65 Normbeleuchtung (die mittlere Sonneneinstrahlung auf ein Nordfenster an einem wolkenlosen Tag) ein gängiger Standard, der auch hier vorausgesetzt wird.

Für die Berechnung von T_{vis} gilt:

$$T_{\text{vis}} = \frac{\sum_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} T(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot D65(\lambda)}{\sum_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} V(\lambda) \cdot D65(\lambda)} \quad (2.1)$$

Das Maß für die Effizienz eines elektrochromen Systems seine Farbe zu ändern („coloration efficiency“) CE ist über die geflossene Ladungsmenge beim Schaltvorgang ΔQ und dem Quotienten aus der Transmission im deinterkalierten (Index d) und interkalierten (Index i) Zustand definiert:

$$CE = \frac{\log\left(\frac{T_d}{T_i}\right)}{\Delta Q} \quad (2.2)$$

Daran anknüpfend lässt sich die Einfärbefizienz CE_{vis} für den visuellen Spektralbereich wie folgt angeben:

$$CE_{\text{vis}} = \frac{\log\left(\frac{T_{\text{vis,d}}}{T_{\text{vis,i}}}\right)}{\Delta Q} \quad (2.3)$$

Wie direkt ersichtlich, ist die Einfärbefizienz mit der geflossenen Ladungsmenge indirekt proportional verknüpft. D. h. der Stromfluss, der beim Schaltvorgang nicht zur Farbänderung beiträgt, setzt die Einfärbefizienz herunter. Dies muss aber nicht zwangsläufig die Faraday'sche Effizienz betreffen. Wird die Ladung gespeichert und kann bei Umkehr der Polung reversibel genutzt werden, verbraucht das System in Summe keine zusätzliche Energie. Zeigt sich wiederum beim Zyklisieren, dass die ins elektrochrome System geflossene Ladung nicht vollständig zwischen Elektrode und Gegenelektrode bzw. im Falle eines Elektrolyten dem Reservoir ausgetauscht werden kann, sondern ein Anteil verloren geht, findet ein irreversibler Stromfluss statt, der sowohl die Einfärbefizienz als auch die Faraday'sche Effizienz herabsetzt. Die Gründe für einen irreversiblen Stromfluss können von einem simplen Stromfluss durch die elektrische Leitfähigkeit der Materialien über degenerative Prozesse in den Materialien bis hin zu komplexen Reaktionen vielfältig sein und müssen bei Auftreten individuell im Detail analysiert und identifiziert werden.

2.4 Konzept der Spektroelektrochemie

Zwar sind in den jeweiligen Publikationen zu der vorliegenden Dissertation alle Vorbehandlungs-, Präparations- und Charakterisierungsschritte im Detail beschrieben, trotzdem soll im Folgenden ein kurzer etwas allgemeiner gehaltener Überblick zu den angewendeten Standardprozeduren und der Analyse der elektrochromen Eigenschaften erfolgen, um die einleitenden Kapitel zu 3.1 und 3.2 vorzubereiten.

Für die Erfassung der elektrochromen Kenngrößen kam ein experimenteller Aufbau aus einer Koppelung eines IviumStat (Ivium Technologies) Potentiostaten und einem Evaluation Line (tec5) Spektrometer an einer verdunkelten Messkammer für die Probenaufnahme zum Einsatz. Dies ermöglichte die gleichzeitige Erfassung der Veränderungen in der Transmission und des Stromflusses bei Anlegen einer Spannung und lieferte alle Daten, die für die Bestimmung von T_{vis} oder CE bzw. CE_{vis} maßgeblich sind. Abgesehen von der komplett festphasigen elektrochromen Zelle erfolgten die Analysen in einer würfelförmigen Küvette mit $35 \times 35 \times 35 \text{ mm}^3$ in einem elektrochemischen 3-Elektrodenaufbau mit einer leckfreien Ag/AgCl Referenzelektrode (Harvard Apparatus), einem Platindraht als Gegenelektrode und 1 M Lithiumperchlorat (95%, Sigma-Aldrich) in Propylencarbonat (wasserfrei, Sigma-Aldrich) als Elektrolyt. Sollten die Experimente unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit stattfinden, wurde der 3-Elektrodenaufbau in einer Zahner PECC2-Zelle realisiert. Die Proben wurden sowohl mittels Chronoamperometrie als auch per Zyklovoltammetrie charakterisiert, wobei der Standardpotentialbereich für WO_x von -1 V bis +1 V und für NiO von -1,2 V bis 1,5 V gewählt wurde. Die komplett festphasige Zelle konnte nach schrittweiser Steigerung des Potentialbereichs beim Zyklisieren final von -10 V bis 10 V gemessen werden.

In Vorbereitung für den Sputterprozess des festphasigen Elektrolyten (siehe Kapitel 2.5.1) wurden die WO_x -Substrate bei -1 V für 300 s interkaliert. Nach der Präparation liegen die frisch hergestellten elektrochromen Halbzellen somit im interkalierten also gefärbten Zustand vor. Die Dauer eines Potentialschritts bei der Chronoamperometrie und die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials bei der Zyklovoltammetrie wurden auf Basis von Erfahrungswerten aus Vorversuchen gewählt.

2.5 Optimierungsmöglichkeiten und Herausforderungen

2.5.1 Einsatz von LiPSON als festphasigem Elektrolyt

Für ein effektiv funktionierendes System ist eine ionenleitende aber für Elektronen isolierende Zwischenschicht von Nöten, die eine hohe, fast vollständige Transparenz aufweist. Diese kann sowohl aus einem flüssigen Elektrolyten als auch aus einem Polymer oder einem festphasigen Material bestehen. Festkörper haben den Vorteil nicht auslaufen zu können und reduzieren den sicherheitstechnischen Aufwand, der während der Herstellung und bei der Versiegelung betrieben werden muss. In einem Schichtaufbau trägt ein festphasiger Elektrolyt zur mechanischen Stabilität des Gesamtsystems bei und ist resistent gegen Veränderungen durch die Schwerkraft oder andere Krafteinwirkungen. Im Herstellungsprozess entfällt des Weiteren die Gefahr der bei Flüssigkeiten häufig auftretenden Gasblasenbildung beim Zusammenfügen in einen Verbund. Ein festphasiger Elektrolyt hat somit nicht nur das Potential, das Schichtsystem als solches zu optimieren, sondern auch den Produktionsprozess zu vereinfachen sowie weniger fehleranfällig zu machen und infolgedessen die Produktionskosten zu senken [20].

Für die Verwendung in einer schaltbaren Verglasung muss der Elektrolyt konstant transparent sein. Genau in diesem Punkt unterscheiden sich die Anforderungen an den Elektrolyten beim Einsatz in einem elektrochromen Aufbau von der geläufigeren Anwendung in einer Batterie und schließen viele aus diesem Gebiet bekannte und teils etablierte Materialien aus. Eine Materialklasse, die sich sowohl bei Batterien als auch im Bereich elektrochromer Zellen etabliert hat, ist Lithiumphosphoroxynitrid kurz LiPON [21–28]. Die anorganische Verbindung vereint die inhärenten Vorteile festphasiger Materialien mit einer guten ionischen Leitfähigkeit für Lithium [21, 29]. Allerdings zeigt LiPON eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit, was der Reduzierung der Aufwände bei der Herstellung einer elektrochromen Scheibe entgegensteht und somit die Vorteile des Einsatzes einer festphasigen Verbindung schmälert [30]. Die mit Schwefel versetzte Variation von LiPON (LiPSON) zeigt – bei ähnlicher Transparenz und je nach Präparationsbedingungen sogar erhöhter ionischer Leitfähigkeit – eine bessere Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und ist somit ein äußerst interessanter Kandidat für den Aufbau komplett festphasiger elektrochromer Systeme [31–33]. In Verbindung mit

metallischem Lithium wurde jedoch ein Zerfall von LiPSON zu Li_2O und Li_2S innerhalb des Festkörper-Elektrolyt-Übergangsbereichs (SEI, aus dem englischen „solid electrolyte interface“) festgestellt [34]. Beide Spezies sind schlechte Lithium-Ionen-Leiter und disqualifizieren damit LiPSON für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien mit metallischem Lithium als Elektrode. Als Teil der vorliegenden Arbeit kommt Publikation II (Kapitel 3.2) für die Kombination WO_x -LiPSON zum Ergebnis, dass solch parasitäre Reaktionen im komplett festphasigen Verbund nicht auftauchen, während sich im Kontakt mit dem als Hilfsmittel zur Charakterisierung eingesetzten flüssigen Elektrolyten ebenfalls eine blockierende SEI ausbildet.

2.5.2 „Combustion synthesis“ als Alternative zu Vakuumprozessen

Ziel der Dissertation war der Aufbau eines funktionsfähigen vollständig festphasigen Prototyps einer elektrochromen Zelle. Nach Berücksichtigung der oben genannten Aspekte wurde ein Schichtsystem nach dem Schema $\text{TCO} \mid \text{WO}_x \mid \text{LiPSON} \mid \text{NiO}$ oder $\text{VTi}_y\text{O}_z \mid \text{TCO}$ gewählt.

Um ein komplett festphasiges Schichtsystem erfolgreich aufbauen zu können, müssen die Präparationsmethoden und -bedingungen der aufzubringenden Schichten auf die vorher abgeschiedenen Schichten abgestimmt sein. Während viele Einflüsse, wie chemisch reaktive Spezies oder Plasmakontakt, sich zumeist nur auf die zuletzt aufgebrachte – also zu dem Zeitpunkt oberste Schicht – auswirken, beeinflusst ein Temperaturschritt in einer Synthese oder das Temperieren des Substrats das gesamte bereits existierende System. So hat sich bei dem Versuch LiPSON mittels Magnetron-Sputtern auf industriell hergestelltem und sehr hochwertigem WO_x zu deponieren gezeigt, dass eine zu hohe Leistung und der damit verbundene zu hohe Wärmeeintrag das WO_x nachhaltig in seiner Funktionalität beschädigen kann. Die Analyse der LiPSON-Schichten auf ihre Eignung im Zusammenspiel mit elektrochromen Materialien stellt einen der Hauptaspekte dieser Arbeit dar. Aus den Daten abgeleitet, ist in Kooperation mit der AG Polity nach geeigneten Sputterparametern für LiPSON gesucht worden, die ein Optimum aus hoher ionischer Leitfähigkeit und hoher Transparenz bei gleichzeitigem Erhalt der elektrochromen Eigenschaften des WO_x garantieren. Basierend auf der Erkenntnis, dass eine zu hohe Leistung im Sputterprozess schädlich für das WO_x ist und auf der Schlussfolgerung, dass

für VTi_yO_z und NiO ebenfalls völlig neue Sputterparameter gefunden werden müssen, weil etablierte Methoden eine zu hohe Plasmaleistung und/oder einen zu hohen Temperaturschritt erfordern, wurde eine neue Niedrigtemperatursynthesemethode für NiO entwickelt [Publikation I]. Das Verfahren benötigt keine Vakuumprozesse und komplexe Apparaturen für die Synthese und sollte gut skalierbar sein. Der Herstellungsprozess von schaltbaren Verglasungen wird so einfacher und rentabler. Wie eingangs bereits erwähnt, wird NiO eingesetzt, weil es in Kombination mit seinem zu WO_x komplementären elektrochromen Verhalten die Schalteigenschaften des Gesamtsystems verbessern kann.

Die verwendete Methode basiert auf der „solution combustion synthesis“ (SCS), bei der die benötigte Energie für die Umsetzung ins gewünschte Produkt aus einer internen Verbrennung gewonnen wird. Da die eigentliche Reaktion nach der Modifikation der Synthese allerdings im trockenen Zustand der Edukte stattfindet, wird das Verfahren infolgedessen als „combustion synthesis“ (CS) betitelt (weitere Details in Publikation I). In der SCS und CS kann unter anderem über das Verhältnis der eingesetzten Materialien zueinander eingestellt werden, ob zusätzlicher Sauerstoff aus der Umgebungsluft für die Reaktion benötigt wird oder nicht. Für größtmögliche Flexibilität wurden die Mengen so gewählt, dass kein zusätzlicher Sauerstoff benötigt wird, d. h. die Synthese auch in inerter Atmosphäre durchgeführt werden kann. Die eingesetzten Lösungsmittel, Aceton und Ethanol, sind kompatibel mit LiPSON und stehen einer direkten Präparation des NiO auf LiPSON nicht entgegen. Lediglich der Einfluss des im Lösungsmittel und den restlichen Materialien befindlichen, sowie bei der Reaktion entstehenden Wassers ist noch unklar (siehe Kapitel 3.2.1). Mit einem Wasseranteil von $\leq 0,5 \%$ für Aceton und $\leq 0,1 \%$ für Ethanol kämen durch die Lösungsmittel aber nur geringe Mengen in Kontakt mit LiPSON und dies nur für kurze Zeit bis zur Trocknung der Schicht nach der Deposition. Das bei der Reaktion entstehende Wasser liegt aufgrund der hohen lokalen Temperaturen direkt im gasförmigen Zustand vor, so dass nur noch die Frage offen bleibt, inwieweit das Nickelnitrathexahydrat sein Wasser in der Lösung abgibt und dadurch Einfluss auf den festphasigen Elektrolyten nehmen kann, bevor es beim Trocknen oder später durch die hohe Reaktionswärme in den gasförmigen Zustand versetzt wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Niedrigtemperatursynthese von Nickeloxid aus Lösung

3.1.1 Voruntersuchungen zur „combustion synthesis“ von NiO

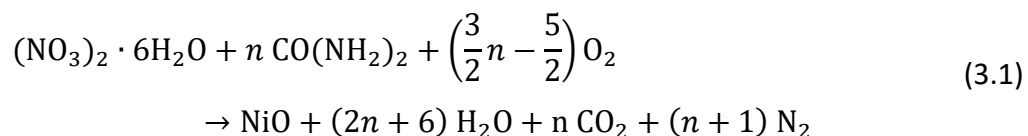
Um eine industriell gut adaptierbare, aktiv schaltende Gegenelektrode zu erarbeiten sollte NiO als Film aus Lösung präpariert werden. Im Labor sind Depositionen aus Lösungen besonders einfach mittels Rotationsbeschichtung möglich. Bei erfolgreicher Etablierung von Syntheseparametern können solche Verfahren relativ leicht z. B. durch Tauchbeschichtung, Aufsprühen, Rakeln oder Siebdruck, in industrielle Prozesse transformiert werden, da es in der Umsetzung nur darauf ankommt, einen Flüssigkeitsfilm in vergleichbarer Dicke wie bei der Rotationsbeschichtung im Labor aufzubringen [35, 36].

Damit das Gesamtkonzept aus NiO als Gegenelektrode im Zusammenspiel mit WO_x funktionieren kann, müssen NiO und WO_x wechselseitig jeweils die gleiche Menge an Lithiumionen aufnehmen können. Basierend auf der bekannten Lithiumionenkapazität von chemisch abgeschiedenem NiO [37] von 53–180 C/cm³ und der WO_x-Schichten von EControl-Glas als Referenz² mit 147 C/cm³ und Schichtdicken zwischen 350 nm und 700 nm folgt, dass eine NiO-Schichtdicke im gleichen Bereich benötigt wird.

Zu Beginn des Projekts wurde versucht bestehende Vorschriften zur SCS so zu skalieren, dass das finale NiO diese Schichtdicken erreichen kann. Dazu wurde z. B. die Konzentration der Brennstoffkomponente und des Oxidationsmittels bis zur Löslichkeitsgrenze variiert oder die Rotationsgeschwindigkeit für das Rotationsbeschichtungsverfahren herabgesetzt, oder im einfachsten Fall die Deposition mehrfach wiederholt. Dies wurde für verschiedene Kombinationen von Vorstufen, wie Nickelnitrat mit Glyzin oder Acetylaceton [38], eine adaptierte Zinkoxid-Synthese mit Acetylaceton [39] oder eine bekannte auf Harnstoff basierende Methode [40], getestet.

² Berechnet aus den Angaben im technischen Datenblatt für die benötigte Leistung beim Schaltvorgang von 2 W/m², der Schaltspannung von 24 V und der Umschaltzeit von ca. 20 min. Die Schichtdicke von 680 nm des WO_x wurde mittels Profilometer bestimmt. Die im Labor gemessene maximale Aufnahmekapazität liegt mit ca. 2000 C/cm³ weit höher als die technisch genutzte. Begründet liegt dies zum einen darin, dass für die Funktionalität nicht die maximal mögliche Transmissionsänderung nötig ist. Zum anderen wird durch die Vermeidung des extremen Beladungszustands mit Lithiumionen die Lebensdauer von WO_x über 20 Jahren gesichert. (Informationen aus verbalem Austausch mit Matthias Büschel von EControl-Glas)

Letztendlich sind die Versuche aufgrund von schlecht am Substrat anhaftenden Schichten und/oder Blasenbildungen wie in *Abbildung 4* zu sehen, gescheitert. Bei SCS können eine ganze Reihe an gasförmigen Reaktionsprodukten entstehen. Für eine SCS mit Harnstoff beispielsweise, sind neben NiO als weitere Reaktionsprodukte Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasser anzunehmen, welches bei der vorherrschenden Temperatur während der Umsetzung ebenfalls gasförmig vorliegt. Allgemein kann die Gleichung für die SCS mit Nickelnitrathexahydrat und Harnstoff wie folgt formuliert werden [41]:



Aus der Gleichung ist auch ersichtlich, dass je nach Wahl an n Mol an Harnstoff das Gleichgewicht so verschoben werden kann, dass kein zusätzlicher Sauerstoff notwendig ist, sondern auf der Produktseite zu finden ist, was es ermöglicht die Synthese auch innerhalb einer inerten Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Durch Trocknung der aufgeschleuderten Schicht vor der Verbrennungsreaktion wurde versucht eine Blasenbildung zu vermeiden. Um das Lösungsmittel möglichst effektiv zu entfernen ist es wichtig eine Temperatur nahe oder über dem Siedepunkt zu wählen. Diese darf aber nicht über der Zersetzungstemperatur des Brennstoffs liegen. Aufgrund der Limitierung durch Nickelnitrathexahydrat wurde die Trocknung bei einer Temperatur von 100 °C für 24 Stunden durchgeführt (vgl. Tabelle 1).

Allerdings haben sich trotz dieser Vortrocknung die in *Abbildung 4* zu sehenden Blasen gebildet. Basierend auf der Hypothese, dass das Wasser verstärkt an das

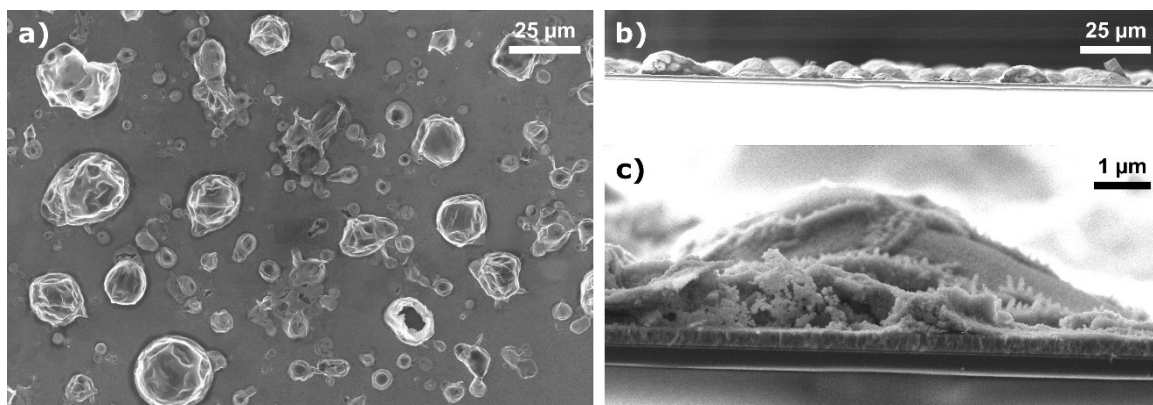


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von Gasblasen, die sich im NiO gebildet haben. a) Draufsicht und b) sowie c) Querschnittsbilder bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Nickelnitrathexahydrat anbindet und somit ein erhöhter Anteil in der getrockneten Schicht verbleibt, wurden alternative Lösungsmittel getestet. Mit 1-Propanol und Dimethylsulfoxid konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, da die Schichten nicht hafteten bzw. sich erst gar nicht auf dem Substrat bildeten. Mit Ethanol und Aceton in Verbindung mit der Vortrocknung wurden homogene Schichten erreicht, so dass die Filmpräparation für diese beiden Lösungsmittel optimiert wurde.

Tabelle 1: Zersetzungstemperaturen ausgewählter chemischer Verbindungen.

Name	Chemische Formel	Zersetzungstemperatur	Quelle
Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	138 °C	[42]
Glycin	$C_2H_5NO_2$	232 °C	[43]
Harnstoff	$C_2H_6N_4O$	133 °C	[42]
Nickelnitrathexahydrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	105 °C	[43]

3.1.2 Publikation I: „Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices“

Definition der Einzelleistungen:

Nachdem ich durch Vorversuche die grundlegenden Bedingungen für die neue Präparationsmethode ausgearbeitet hatte, hat Florian Eberheim im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit, die unter meiner Mitbetreuung durchgeführt wurde, die finalen Parameter für die Deposition optimiert und die Schichten präpariert. Die Planungen, die Analysen, die Programmierung der Datenaufnahme und -auswertung der spektroelektrochemischen Messungen sowie die Interpretation der in der Veröffentlichung dargestellten Daten wurden zum Großteil von mir durchgeführt. Ich habe den ersten Entwurf des vorliegenden Manuskripts verfasst, das ich dann mit allen genannten Autoren diskutiert, finalisiert und nach Gutachterkommentaren überarbeitet habe.

Im Folgenden findet sich eine Kopie der genannten Publikation und unten die DOI als Link zur Seite des Verlags, sowie die direkten Links zu den Dokumenten

DOI:

[10.1007/s10853-020-04995-8](https://doi.org/10.1007/s10853-020-04995-8)

Direkter Link:

<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10853-020-04995-8.pdf>

Direkter Link zum Anhang der Publikation:

https://static-content.springer.com/esm/art%3A10.1007%2Fs10853-020-04995-8/MediaObjects/10853_2020_4995_MOESM1_ESM.docx



Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices

Christian Lupo¹, Florian Eberheim¹, and Derck Schlettwein^{1,*} 

¹Institute of Applied Physics and Center of Materials Research (ZfM), Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

Received: 17 October 2019

Accepted: 18 June 2020

Published online:

13 July 2020

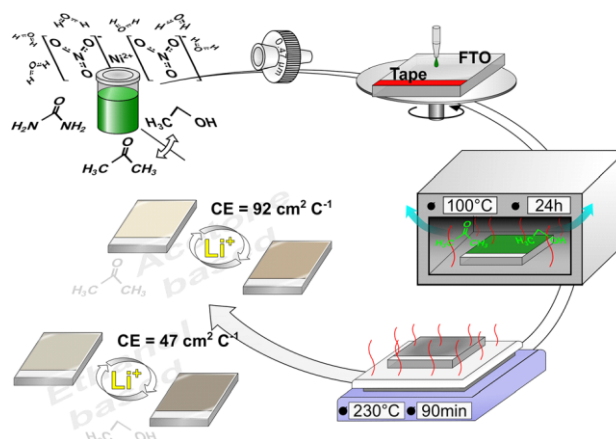
© The Author(s) 2020

ABSTRACT

Electrochromic nickel oxide ion storage anodes compatible to tungsten oxide as cathode layer are prepared by a combustion reaction with urea as fuel and nickel nitrate as oxidizer at temperatures not higher than 230 °C to stay well within the temperature range in which thermally sensitive intercalated tungsten oxide layers are still stable. The precursors for nickel oxide are well available materials and the preparation of the layers can be performed at low energy input by spin-coating onto the substrate and moderate heating on a hot-plate. Ethanol and acetone were used as solvents and reveal large differences in the resulting film morphologies, electric and electrochromic characteristics. Cyclic voltammetry measurements in contact to lithium perchlorate (LiClO₄) in propylene carbonate show remarkable colouration efficiencies at 550 nm of 47 cm² C⁻¹ for NiO prepared from ethanol solution and 92 cm² C⁻¹ for NiO prepared from acetone solution, which are, to the best of our knowledge, among the highest reported values for Li⁺-intercalation into NiO prepared at moderate substrate temperature reported so far.

Address correspondence to E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

GRAPHIC ABSTRACT



Introduction

Energy saving is one of the relevant strategies to ensure sustainable modern societies [1]. Housing as one important sector offers great opportunities [2, 3]. Combinations of low-energy houses with green power generation units are already able to produce more power than they use (energy-plus houses) [4]. One of the key factors of this concept is the proper management of incoming and emitted heat [5, 6]. Aside from appropriate thermal insulation of walls, roofs and windows, the control of incoming solar radiation is important [7]. While in winter, incoming heat is mainly beneficial, in summer the benefits of room lighting have to be balanced against overheating of rooms which in many cases might then require energy-consuming air-conditioning by refrigeration [4]. Smart windows represent an efficient way to control the incoming heat by solar radiation [8]. Electrochromic devices, in which the transmission of light can be tuned electrically can form a relevant part of smart windows. They can easily be integrated into central building control systems to optimize the energy management. Commercial systems are available that can control the transmission of visible light between 9 and 51% with a solar heat gain coefficient between 8 and 36% [9]. Despite the fact that electrochromic windows are still quite expensive, they can be found in commercial and public buildings as well as

in the form of rear-view mirrors in automobiles, sunglasses or windows in the Boeing 787 Dreamliner [10–15]. Typical electrochromic devices consist of a tungsten oxide (WO_3) colouring cathode, and an anodic counterpart of vanadium titanium oxide (almost not colouring) or nickel oxide (colouring) with Li^+ as intercalating ions and an ion exchange layer in between, typically an organic liquid or polymer gel electrolyte [16–19]. Nickel oxide (NiO) has a great potential to improve the overall characteristics of the devices due the brown colouration upon oxidation and excalation of Li^+ , which perfectly fits to the blue colouration of reduced WO_3 upon intercalation of Li^+ to get a gradual and deeper darkening in a stack with minor changes in colour [16, 20, 21]. NiO is a well-known material to serve as counterpart for tungsten oxide and, because of the large number of possible manufacturing processes and precursor materials for its preparation, NiO offers great potential to meet the necessary technical requirements. As an inorganic material, e.g. used in combination with a transparent inorganic solid electrolyte such as lithium phosphorous oxynitride (LiPON) in an all-solid-state device, it preserves the high mechanical and thermal stability which can be of particular advantage when used with large-area electrochromic windows [22, 23]. When prepared to an equal thickness, e.g., it can store an identical amount of Li^+ as WO_3 [16, 24–28]. To improve the Li^+ -capacity and/or the diffusion coefficient of Li^+ in NiO mixed oxides with rare earth metals can be used

at, however, reduced electrochromic effect [29, 30]. On the way to an all-solid-state device, a solid Li^+ -conductor should replace the liquid or polymeric component [31]. To prepare such stacks it is mandatory that the preparation methods of the individual layers have to be compatible with already deposited materials. Therefore, the preparation for NiO has to fit, e.g., to the well-established WO_3 and a transparent solid electrolyte like LiPON. Tungsten oxide loses its excellent electrochromic characteristics at about 250 °C due to a phase transition [32]. LiPON can be prepared at moderate temperatures via sputtering deposition but shows high instability against water [33–36].

Nickel oxide is well available, of rather low toxicity and can be prepared by a variety of methods like electrochemical deposition [37–39], chemical bath deposition [40–43], flame/aerosol-assisted chemical-vapour-deposition [44–46] or sputtering [47–49]. Low processing temperatures are attractive to protect underlying layers in a given stack and to widen the range of applicable substrates. To reach sufficient NiO layer quality, however, a high substrate temperature of 300 °C or above is often needed during preparation or subsequent annealing as seen in a comparison across different methods of preparing NiO films (see Table 1 and Table S1). Among low temperature techniques like sputtering, electrochemical deposition, deposition of pre-formed nanoparticles [50] or pulsed laser

deposition which can even be performed with the substrate at room temperature [37], acceptable coloration efficiency could only be reached by electrodeposition or by spin-coating of pre-formed nanoparticles [50]. Sol-gel processes offer great possibilities to produce thin layers at moderate temperature, too, but with increasing film thickness the preparation becomes less reliable [51, 52]. All methods offer different advantages and disadvantages and must be selected depending on the needs and conditions in a given device structure. Therefore, a selection from a large variety of methods is important. By use of solution combustion synthesis (SCS), moderate process temperatures for NiO thin films with several nanometer thickness have also been reported [53–55]. Such layers, however, do not show sufficient lithium capacity to serve as counterpart to tungsten oxide in a smart window. To provide a beneficial electrochromic effect and to store an adequate amount of charge, a thickness of several hundred nanometers is mandatory.

In this work, we present an economic way to prepare NiO films with such increased thickness prepared below 250 °C. Some approaches to such films do exist in the literature. Zhang and Li reported a method in which they used nickel nitrate and urea as oxidizer and fuel to prepare thin films of approximately 65 nm at a temperature around 225 °C [54]. In

Table 1 Coloration efficiency CE at the given wavelength λ

EC active electrode layer	Method of film preparation	CE $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ (λ /nm)	$QA^{-1} \text{mC}$ cm^{-2}	$QV^{-1*}/$ C cm^{-3}	$Q_{\text{max}}V^{-1}$ C cm^{-3}	d/nm	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Ref
NiLiO	Spray deposition	33 (670)	np	np	np	np	np	[56]
NiO	Hydrothermal method	89 (550)	7.95 ^a	53	180 ^a	1500	400	[57]
NiO, LiNiO, NiO-PEG, LiNiO-PEG	Spray pyrolysis	41 (550)	16.6 ^b	698	np	240	350	[58]
Li–NiO	Sol–gel	34 (500)	2.4 ^a	240	690 ^a	100	300	[51]
NiO	Sputtering	38 (550)	8.49 ^a	283	np	300	~ 25	[47]
NiO	Spin-coating	115 (550)	1.34	89	np	150	150	[50]
LiNiO (gel-polymer not PC)	Sputtering	32 (550)	11.9	597	np	200	~ 25	[59]
NiO	Internal combustion (ethanol)	47 (550)	5.53	158	3260	350	230	tw
NiO	Internal combustion (acetone)	92 (550)	2.84	63	1020	450	230	tw

Corresponding charge per area Q/A and charge per volume Q/V as well as the achieved maximum volume charge density Q_{max}/V for LiClO_4 -PC based devices, film thickness d and highest temperature T_{max} applied during processing of nickel oxide on the substrate prepared by different techniques. For publications referring to more than one material, the sample with the highest CE value is listed. See Table S1 (Supplemental Information) for an extended comparison to OH^- based devices

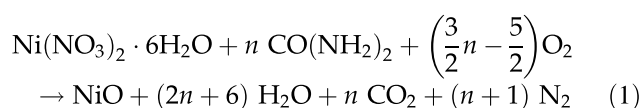
np not provided, tw this work

^{a,b}Value not explicitly provided but extracted/calculated from ^agraphical data; ^bCE and ΔOD

*Calculated from Q/A and d

a series of experiments we did not manage to scale up this method towards several hundred nanometers of NiO.

Aside from the selection of fuel and oxidizer, the ratio of the two serves to optimize the combustion synthesis. By varying this ratio the reaction can be directed to different products, as shown by Bai et al., where the combustion of nickel nitrate with acetyl acetone or glycine leads to metallic nickel or nickel oxide or a mixture of both [55]. According to González-Cortés and Imbert [60], the overall reaction in a combustion synthesis with nickel nitrate and n mole urea, with a fuel to oxidizer ratio corresponding to the ratio of total valences of $3/5 n$, can be written as:



In the present method, however, organic solvents were used instead of water, the precursor concentration was higher and thicker films were achieved than in typical SCSs [21, 61]. In addition, the combustion reaction is based on precipitated precursors in the form of dried films. Because of these substantial differences to SCS, we just use the term combustion synthesis (CS) for this method.

In the following, we present a facile method to prepare thin films of nickel oxide of several hundred nanometres thickness which can be used as anodic electrochromic layers. The components are readily available, no vacuum process is necessary and routine lab equipment suffices. The method yields sufficient film thickness at low preparation temperatures, which provides full compatibility to other components in electrochromic cells. We, therefore, believe that this new preparation method can contribute to develop efficient electrochromic windows that are well affordable, and that may lead to widespread commercialization and significant contributions to energy-saving in modern architecture.

Experimental

For all experiments we approached the solubility limit of nickel nitrate. Therefore, 8.00 mg or 7.12 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar) were completely dissolved in 5.1 ml ethanol ($\geq 99.9\%$, Roth) or 8.0 ml acetone ($\geq 99.5\%$, Roth), respectively, and were allowed to rest overnight, before 0.5508 g or

0.4902 mg urea ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) were added, respectively, to establish a molar ratio of 1/3 between the nickel and urea and were allowed to rest overnight, again. Finally, the solutions were filtered by a $0.47 \mu\text{m}$ Teflon filter and were observed to be stable for months. As substrate, fluorine doped tin oxide glass (FTO) (Zhuhai Kaivo, $< 15 \Omega \text{ sq}^{-1}$) was used, which had been cut and cleaned by RBS® 35 solution containing sodium hydroxide, tetrapotassium diphosphate, sodium carbonate, sodium hypochlorite and surfactants (Roth), acetone (Roth, $\geq 99.5\%$) and isopropanol (Roth, $\geq 99.8\%$) in an ultrasonic bath for 15 min each. Directly before the spin-coating process the FTO substrates were UV-ozone-treated for 10 to 15 min. The NiO films were prepared by spin-coating with 4000 rpm for the ethanol (ethNiO) or 3500 rpm for the acetone (aceNiO) based solution for 30 s. The optimum rotation speed to reach a homogenous coverage and a uniform film thickness for the different solutions had been determined in separate experiments before. The samples were then dried at 100°C for at least 20 h in an oven and finally annealed at 230°C for 90 min on a heat plate. Figure 1 shows a schematic representation of the procedure.

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were performed on a Setsys Evolution 16/18 system under argon atmosphere. Samples for the TGA/DTA analysis were prepared as the films on FTO, but directly in the ceramic crucible. The resulting masses of the intermediate products in the crucibles, which were initially completely filled with solution, after drying for 24 h, were 23.3 mg and

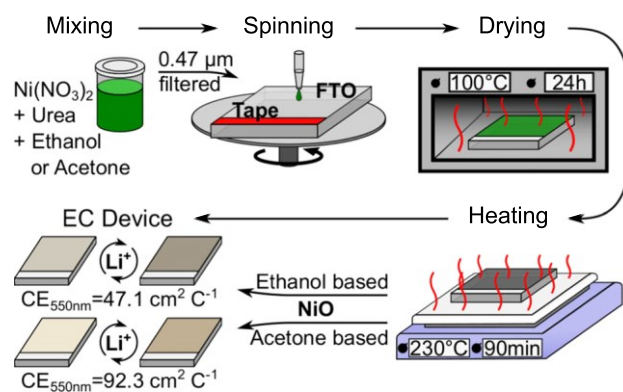


Figure 1 Schematic representation of the facile combustion synthesis procedure of nickel oxide optimized for electrochromic applications. The colours of the EC devices represent the real optical impression measured by a spectrometer and calculated to RGB values by use of the D65 standard illumination (see S1).

15.6 mg for ethNiO and aceNiO, respectively. Samples were heated from room temperature to 230 °C at 24 K h⁻¹ and kept at this temperature for 2 h. X-ray diffraction (XRD) was performed on a Siemens D5000 using Cu K α for samples prepared as described for the TGA/DTA but in a ceramic vessel and from 10 ml of solution. Up to 20 h at 230 °C annealing were needed for a complete conversion from the green precursor to the black final product for the XRD analysis. High resolution scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss MERLIN with an acceleration voltage of 5 kV, an emission current of 120 pA and charge compensation with ionized N₂. Cyclic voltammetry experiments were performed by use of an IviumStat (Ivium Technologies) with a scan rate of 50 mV s⁻¹ and vertex potentials of -1.2 V and 1.5 V vs Ag/AgCl, if not otherwise noted. Spectroelectrochemical characteristics were determined with the cell placed in a light-tight box by simultaneous use of an Evaluation Line (tec5) optical spectrometer with a spectral range of 310–1100 nm (specified range 360–900 nm). Reference spectra were obtained by use of the empty box. A three electrode setup was used with a platinum wire as counter electrode and a leak-free Ag/AgCl (242 mV vs SCE, Harvard Apparatus) as reference electrode. 1 mol L⁻¹ lithium perchlorate ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) in propylene carbonate (anhydrous, Sigma-Aldrich) was used as an electrolyte.

The colouration efficiency CE was calculated by use of the wavelength dependent transmission T for the intercalated and the de-intercalated case (denoted by indices i and d) and the observed charge density ΔQ :

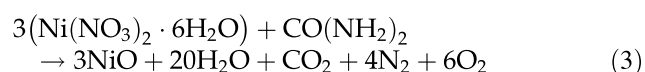
$$CE = \frac{\log_{10} \left[\frac{T_i}{T_d} \right]}{\Delta Q} \quad (2)$$

Additionally, we use a calculated visual representation of the colour of films. The calculations were performed according to CIE (International Commission on Illumination) standards by use of an algorithm from the NVIDIA cooperation (more details in the Supplemental Information). In short, the transmission spectra of the sample, D65 illumination and the sensitivity of a typical human eye are used to calculate XYZ colour coordinates, which are converted to the corresponding RGB values. Superior to photographs, such calculated colours are independent of any camera and its position, any contrast and

brightness settings, background and ambient light, etc. Furthermore, they can directly be generated from spectra collected during spectroelectrochemical measurements which would not have been possible by use of a camera.

Results and discussion

Films of NiO were prepared (Fig. 1) from mixed solutions of Ni (NO₃)₂ and urea with ethanol (eth-NiO) or acetone (aceNiO) as solvent. Other solvents were also tested but with ethanol and acetone the best film quality was obtained. Precursor films also formed from 1-propanol, but films peeled off from the substrate during the combustion reaction (CR). With dimethyl sulfoxide the whole material was spun off the substrate in the coating step. When using highly concentrated water-based solutions (essential to reach high films thickness), too much gaseous products were generated during the CR, leading to large bumps in the film. For ethanol and acetone, the spinning rate, drying time and temperature were varied in a wider range and the optimum conditions were chosen as indicated above. 230 °C was determined as the minimum temperature for ignition of the CR by observing a dried film on a hot plate which was slowly heated from room temperature under detailed monitoring of the surface temperature. With $n = 1/3$ according to the ratio of reactants and according to (1), after rearrangement and multiplication by three, the reaction equation of the present combustion reaction reads:



Using the present ratio $n = 1/3$ ambient oxygen is not needed for the combustion. The end of the conversion to NiO during the heating process can be observed by a change from the complete transparent state to a yellowish/brownish colour, which occurs after approximately 1.5 h. A delayed ignition of the CR is thereby indicated which can be caused by a chain breaking mechanism [62] as directly proven by the TGA analysis of a powder sample (Fig. 2).

In Fig. 2a the mass loss in percentage (line connected circles), the heat flow in μV (lines) for ethNiO (black) and aceNiO (red) and the applied temperature (green line) are plotted against the time. From 0 min (room temperature) up to 525 min (230 °C) a

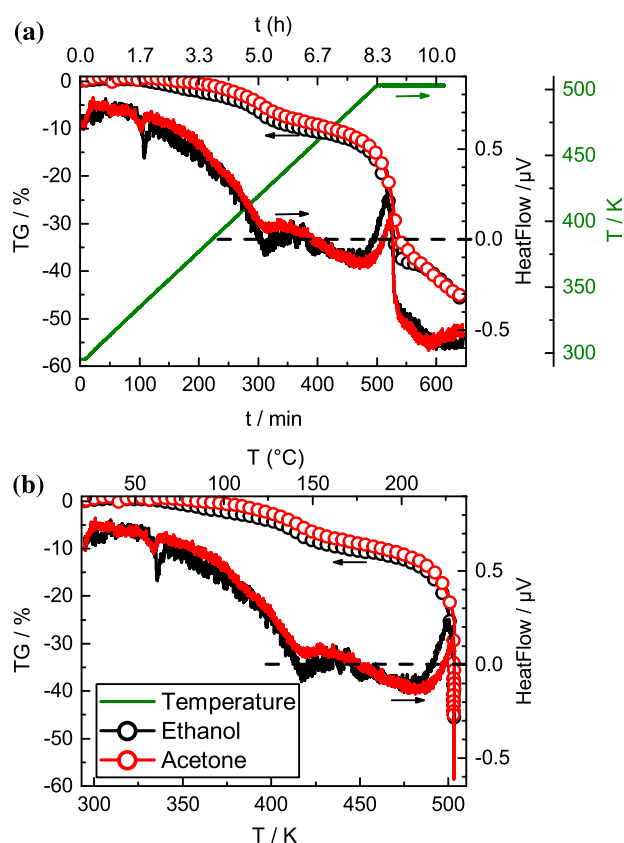


Figure 2 Thermogravimetric (TG) and differential thermal (HeatFlow) analysis of the combustion synthesis of NiO from an ethanol based (black circles and lines) and an acetone based (red circles and lines) precursor. In **a** the percentage mass change, the heat-flow and the temperature (green line) against the time is plotted. In **b** the graphical representation of TG and the HeatFlow values against the applied temperature are shown.

constant heating rate of 24 K h^{-1} was applied. In Fig. 2b the same data for ethNiO and aceNiO are shown with respect to the applied temperature. In the beginning of the analysis at approximately 60°C a little but ongoing loss in mass can be detected, which comes along with a sudden but short decrease in the heat flow for both ethNiO and aceNiO. This is surprising since the materials had been dried for at least 20 h at 373 K (100°C) before the TGA/DTA analysis. Melting of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ is known to occur around 56°C [63], indicating that some water had re-adsorbed before the TGA/DTA analysis leading to the re-formation of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ and gets released at around 60°C again.

The heat flow then decreases for both precursors up to ca. 140°C —the temperature where urea starts to decompose [63]—from where on it stays around

zero. In parallel, the rate of mass loss decreases. Chain breaking is thereby shown and obviously has reached a level, where as much heat is produced by the CR as consumed by further drying. While for ethNiO the heat flow crosses the zero line several times between 140 and 175°C the heat flow stays slightly positive for aceNiO throughout this regime. Beyond 175°C the heat flows get negative showing the exothermic character of the reactions still, however, without a significant increase in the rate of mass loss. Only at an applied temperature around 210°C , the rates of mass loss increase and around 215°C for ethNiO and 225°C for aceNiO the ignition is reached indicated by a rapid mass loss and significant changes in heat flow. Following an intermediate rise to the positive region presumably related to phase transitions into the gaseous products of Eq. (3) the heat flow shows a strongly exothermic reaction characteristic for the reaction enthalpy of (1). Consistently, this temperature had also turned out as the optimum reaction temperature of film formation (Fig. 1). The highly exothermic character of (1) is consistent with the reported temperatures up to 973 K (700°C) for the nickel nitrate urea combustion when performed under adiabatic conditions [60].

The XRD analysis in Fig. 3 clearly shows the complete conversion to NiO for both precursors. The ethNiO and the aceNiO diffraction pattern in black and red, respectively, perfectly fit to the cubic fcc structure measured for powder of NiO (ICSD 98-064-6098) depicted in green. Quite comparable relative peak intensities obtained for the films and the powder show the formation of crystalline films with random crystal orientation. Rather broad peaks are observed for the films and by applying the Scherrer equation to the peaks at approximately 37° we calculate an average crystal size of 22.9 nm for ethNiO and 23.4 nm for aceNiO, indicating crystals of quite similar size in the films prepared from both solvents.

The resulting film morphologies characterized by SEM are shown in Fig. 4. The cross-sections and the top views of the films show the high homogeneity of both NiO layers. They have a thickness of approximately 350 nm for the ethNiO and 450 nm for the aceNiO. This trend was also confirmed when the spin-coating was done with the same rotation speed despite higher precursor concentration in ethanol than acetone based solution. A closer look to (a) and (c) reveals, that the aceNiO layer seems to be more porous. Especially close to the FTO layer larger

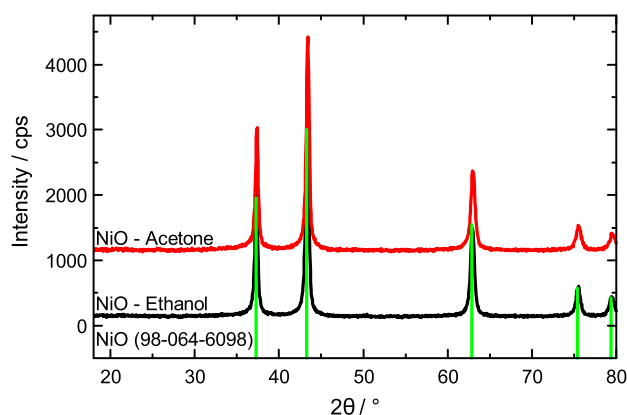


Figure 3 XRD analysis of powder samples prepared by the combustion synthesis of nickel nitrate with urea and ethanol (black) and acetone (red) as solvent, respectively. In green the NiO reference from ICSD 98-064-6098 is shown.

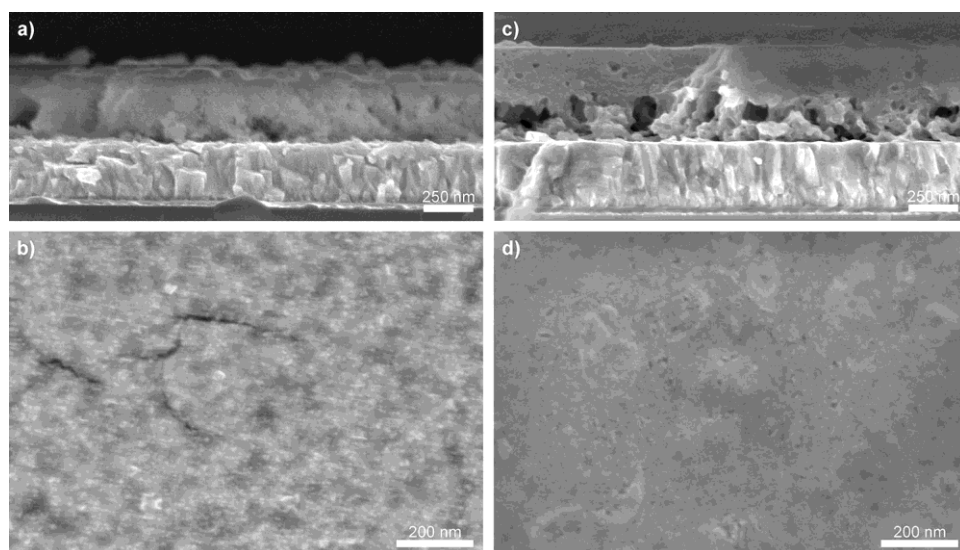
cavities can be found, which would explain the higher thickness for a given amount of material. Corresponding inhomogeneities can also be seen on top of the surface in (d). Small holes between 1 and 10 nm can be identified. The ethNiO layer, on the other hand, shows more grains but a widely closed structure aside from a few little cracks distributed over the layer.

The cyclic voltammograms for the first 10 cycles in Fig. 5 look qualitatively similar for ethNiO and aceNiO but show an almost doubled current density for the layer obtained from the ethanol-based precursor solution in contrast to the lower film thickness, indicating more efficient charging. For both samples, the initial cycle is consistently measured at slightly

different current density indicating a slight conditioning toward Li^+ -intercalation. For subsequent cycles, however, a steady state is reached within about four cycles. Even the positions of the cathodic peaks at 0.0 V (I red) and 0.5 V (II red) and the anodic peak at 0.3 V (I ox) are quite fixed from the beginning. Just the second anodic peak (II ox) with 0.9 V for the aceNiO is a little bit shifted to a more positive value from 1.0 V for the ethNiO. The cycling behaviour of the spectroelectrochemical response of the ethNiO and aceNiO layers, also shown in Fig. 5, are in accordance to the observations of Granqvist et al. [48]. The transmittance of the initial state is found close to the average of the coloured and bleached states. Although the ethNiO is thinner than the aceNiO layer the overall transmittance of ethNiO is lower. Granqvist et al. showed that the transparency of NiO relates to a non-stoichiometric content of oxygen. They observed decreasing transparency for NiO_x layers with increasing x . It is thereby indicated that ethNiO is characterized by higher x in NiO_x than aceNiO.

A closer look to the peak current densities of I and II plotted in Fig. 6 reveals more differences. Compared to ethNiO, aceNiO shows much less variation in the peak current densities during cycling. Especially the second oxidation/reduction process (II) at aceNiO quickly establishes a steady state. Generally, a quite parallel increase of absolute current densities is observed for all peaks. The observed changes seem to refer to an identical underlying process. In the context of the results of Granqvist et al. [48] and

Figure 4 Cross-section (a, c) and top-view (b, d) SEM images of the combustion-synthesised NiO films from an ethanol-based (a, b) and an acetone-based precursor solution (c, d).



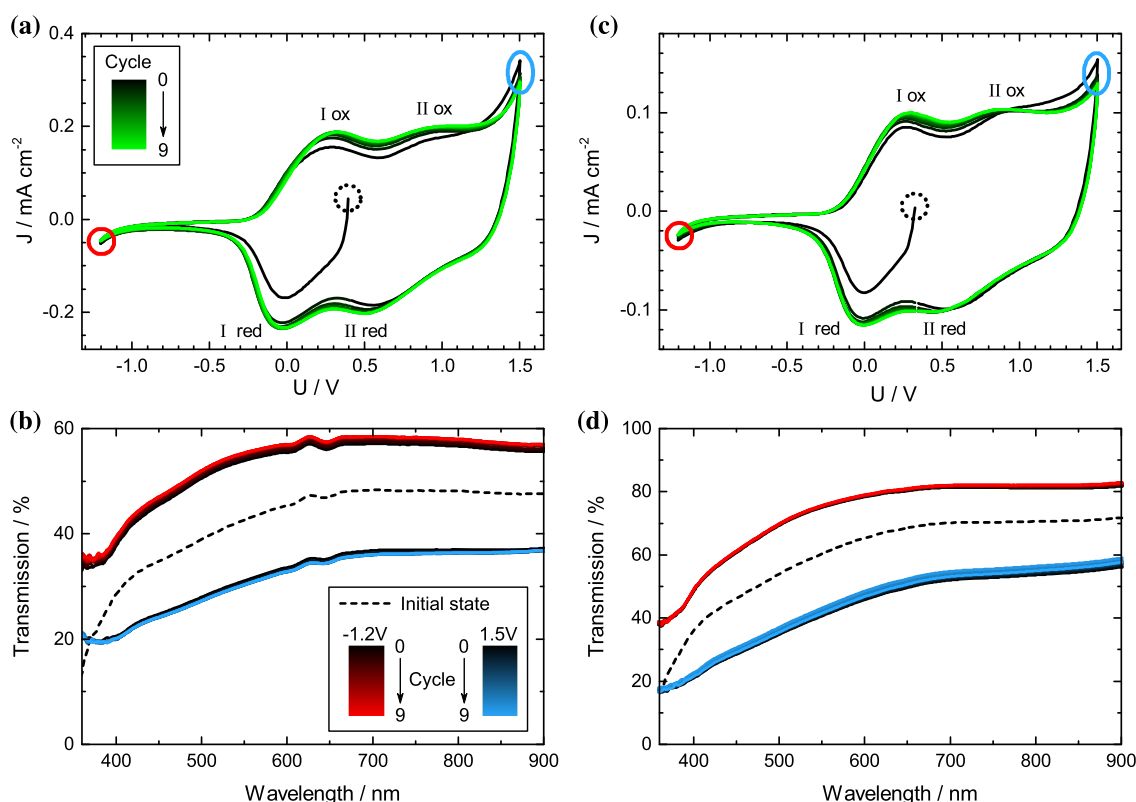


Figure 5 Initial and subsequent nine cyclic voltammograms (a, c) and transmission spectra measured at the vertex potentials (b, d) of an ethNiO layer (a, b) and an aceNiO layer (c, d) starting

with the black lines and proceeding to the coloured line with the initial transmission spectra shown as dashed line.

Rougier et al. [64] this could indicate irreversible surface reactions of NiO with the anions and cations of the electrolyte upon cycling. In Fig. 7, the charge density for each cycle is plotted for the two kinds of films ethNiO and aceNiO. The initial cycle now appears significantly shifted from all subsequent cycles for both materials and a charge density unlike zero can be observed at the end of all cycles, in particular for the first cycles and for cycles of ethNiO whereby an ongoing modification might be indicated.

Clear electrochromic switching was observed for ethNiO and aceNiO. The ethNiO film changes its transparency at 550 nm by $\Delta T = 25\%$ from 30.4 to 55.3% and the aceNiO sample by $\Delta T = 34\%$ from 41.5 to 75.7% despite smaller charge exchanged by aceNiO compared with ethNiO (Fig. 5). A colouration efficiency of $47.1 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 550 nm is calculated for ethNiO and of $92.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ for aceNiO upon cycling between 1.5 V and -1.2 V which is one of the highest values for NiO in LiClO_4/PC reported (see Table 1). The scan rate of 50 mV s^{-1} results in a corresponding switching time of 54 s, considerably shorter than

10 min which are typical for use in smart windows [65, 66]. To explore the maximum accessible switching range, potential steps of -2 V and $+2 \text{ V}$ were applied for 90 s (Fig. 8) each. ethNiO shows a change from 23.4 to 56.8% and the aceNiO sample a change from 26.5 to 81.1% in transmission at 550 nm. This corresponds to changes of $\Delta T = 33\%$ and $\Delta T = 55\%$ for the two materials, respectively, and can be considered technically attractive. Whereas, the derived parameters differ significantly from the cyclic voltammogram to the double potential step measurement, this is not the case for the colour impression, as can be seen by comparing the top and bottom part of Fig. 8. The colours surrounding the data points are calculated from the collected spectra (as described in the supplementary information) and represent the visual colour impression very well. The cycle in Fig. 8a shows a CE of $92 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ for the sweep from -1.2 V to 1.5 V but the last potential step in Fig. 8b provides a CE of only $20 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, without significant differences in the optical impression. The switching time of 2.3 s to reach 90% of maximum

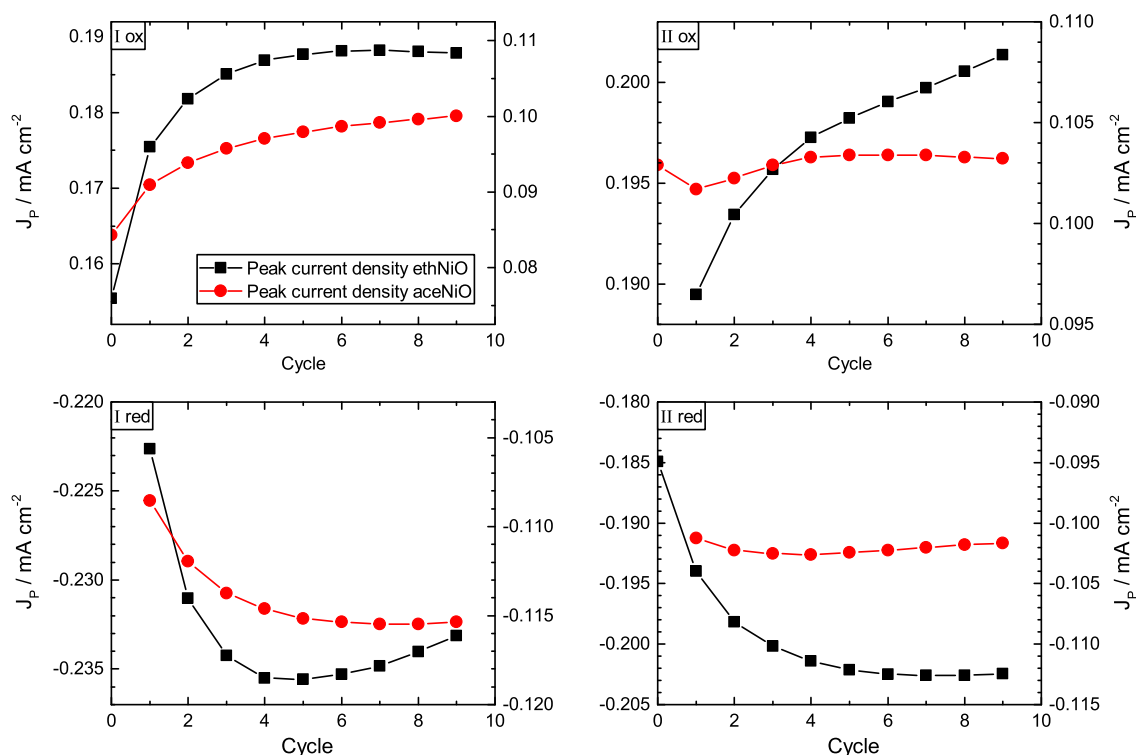


Figure 6 Extracted peak current densities from the reduction and oxidation peaks for each cycle for ethNiO (black squares, left axes) and aceNiO (red circles, right axes) with identical step sizes but different current ranges for the axes of a given peak.

transparency and of 16.9 s to reach 90% of the maximum absorbance at 550 nm are in a typical range for NiO [50, 51, 56–58]. However, both materials suffer from chemical instability even within the first 5 cycles under the present conditions. This problem was stated also earlier, albeit at higher cycle numbers but less intense changes in transmission [48].

In order to discuss the efficiency of a material as an electrochromic layer, the observed change in transmission of a layer in contact to a given electrolyte should be compared to the charge exchanged. From Eq. (2) it directly follows that a high coloration efficiency is achieved for large changes in transmission at small charge uptake. The values of Q/V in Table 1 can be used to discuss the level of charging of the films at which this change in transmission was observed. Among the low-temperature, solution-based films, ethNiO provided most complete charging of the film (158 C cm^{-3}) at the given CE, slightly higher than aceNiO (63 C cm^{-3}) or NiO prepared from nanoparticles (89 C cm^{-3}) [50]. As another relevant criterion, significantly high charge uptake in a given film area Q/A is needed in order to qualify as an anode for, e.g., WO_3 as electrochromic cathode, for

which 4 mC cm^{-2} to 50 mC cm^{-2} are desirable [67–70]. NiO-layers characterised in OH^- -based electrolytes often show a higher charge density (see Table S1) but this electrolyte is incompatible to electrochromic switching of WO_3 and, therefore, the present films are compared to those in Table 1. Q/A in Table 1 represents the charge uptake for which CE was determined and is of interest to discuss the methods regarding a good combination of high CE and high Q/A . NiO layers from the spray pyrolysis technique offer the highest Q/A in this comparison at, however, rather high temperatures during processing and moderate CE. Low-temperature NiO-layers with a high CE like the nanoparticle NiO show rather small Q/A . In comparison, the present ethNiO and aceNiO may offer a good compromise of a decent CE at moderate Q/A . An optimum has to be established because CE of NiO across methods of film preparation typically drops with increased Q/A or Q/V . This was also seen in chronoamperometric experiments (Fig. 8) with ethNiO- and aceNiO-layers, for which Q_{max}/A values of 114 mC cm^{-2} and 46 mC cm^{-2} were achieved at, however, decreased CE around $4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ and $10 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, respectively. The

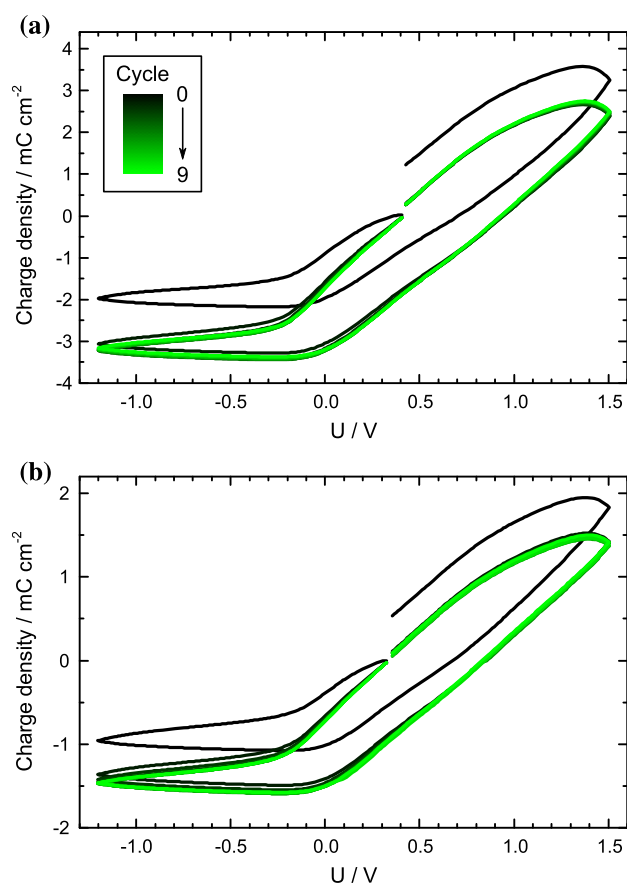


Figure 7 Charge densities calculated from the measured current densities during cyclic voltammetry of ethNiO (a) and aceNiO (b) films.

corresponding maximum achieved volume charge densities ($Q_{\max}/V$) of 3260 C cm^{-3} and 1020 C cm^{-3} compare favourably to values of 180 C cm^{-3} and 690 C cm^{-3} calculated from published values (Table 1). Optimum working conditions considering both parameters CE and Q/A , therefore, have to be established for each given type of device and application. The values of CE, Q/A and Q/V in Table 1 (and Table S1) can serve as benchmark values for choosing an appropriate preparation method for an envisaged device.

Conclusions

We have demonstrated that the preparation of NiO layers by a combustion reaction of urea and nickel nitrate as fuel and oxidizer leads to very attractive film formation even at low processing temperatures. It is strongly influenced by the solvent used in the

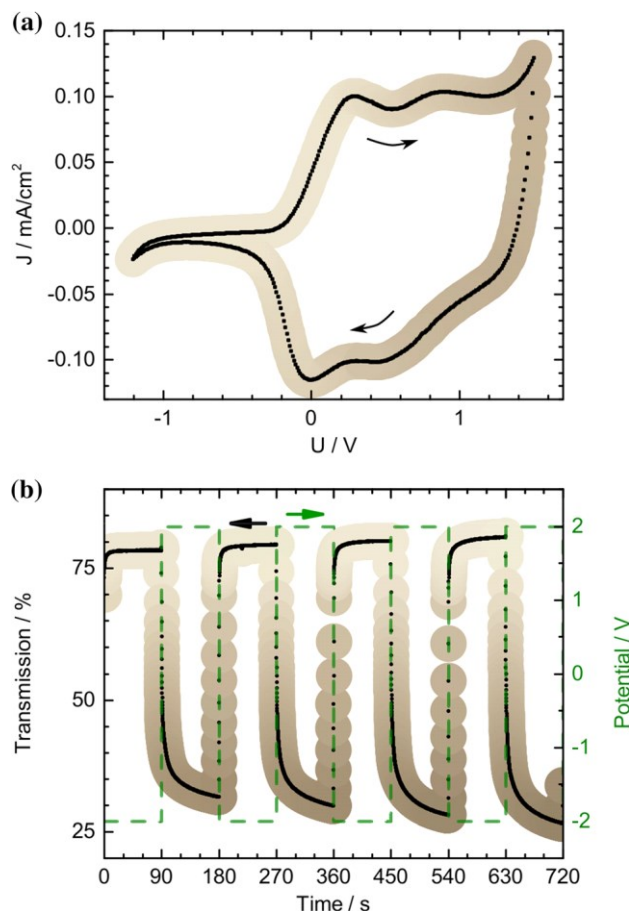


Figure 8 Optical impression of aceNiO for a) the 9th cycle of a cyclic voltammogram and b) together with the transmission at 550 nm (black, left scale) at applied potential steps of -2 V and 2 V each for 90 s (green, right scale). In both graphs the black points represents the data points, which are surrounded by the corresponding colours calculated from the collected spectra and calculated by the method described in the supplemental.

precursor solution. Such impact of the solvent indicates that the mechanism for the combustion reaction of nickel nitrate and urea as depicted in Eq. (1) is not complete for the presently presented reaction in dried layers but may show an additional input from solvent or film texture. Ethanol as solvent leads to more compact grainy films with a thickness of approximately 350 nm and a low general transparency. On the contrary, NiO layers prepared from acetone-based precursor solutions are porous and show a high transparency despite a thickness of approximately 450 nm . Both films have the necessary thickness to serve as a counter electrode for typical electrochromic tungsten oxide films and can be prepared below 250°C . The transmission could be

reversibly changed by about 25 and 34% at 550 nm for the ethNiO and aceNiO samples, respectively. This leads to a colouration efficiency of $47.1 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ for ethNiO and a remarkable high efficiency of $92.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ for aceNiO during cycling, which belong to the highest CE values reported in the literature for NiO in contact to LiClO_4/PC so far. These changes in colouration can be considered attractive for an addition of a counter anode to the $55 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ typically reached when switching WO_3 cathodically. In addition, the blue characteristics of coloured WO_3 devices might be spectrally broadened by the use of these NiO layers as counter electrodes to WO_3 . The method presented here, therefore, shows the usefulness of solvents in a combustion reaction for NiO film preparation and their potential application in electrochromic devices. It may, therefore, help to reduce the production costs of electrochromic windows and glasses, broaden their commercial application and contribute to energy-saving solutions in architecture.

Supplementary information

Extended information about the calculation of the colors for the graphical representation of the samples from the recorded spectra can be found in the supplementary information as well as a table with a comparison of the presently achieved characteristics (in analogy to Table 1) with reported data on different NiO films in contact to OH^- based electrolytes.

Acknowledgements

Open Access funding provided by Projekt DEAL. The authors are grateful for financial support by the Federal State of Hesse (via “STORE-E” as part of the LOEWE program of excellence) as well as by Deutsche Forschungsgemeinschaft (via the project “SCHL340/19-1” and via the GRK 2204 “Substitute Materials for sustainable Energy Technologies”), for experimental support by the MiNa laboratory of LaMa/ZfM (Univ. Giessen) and for technical support by the machine-shop of the Physics Department (Univ. Giessen). We also thank Omeir Khalid (Inst. of Physical Chemistry, Univ. Giessen) for the TGA and DTA measurements.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest There are no conflict to declare.

Electronic supplementary material: The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04995-8>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- [1] Commission E (2011) Energy 2020: a strategy for competitive, sustainable, and secure energy. Publications Office, Luxembourg
- [2] Persson U, Werner S (2015) Stratego enhanced heating & cooling plans: quantifying the heating and cooling demand in Europe. Work Package 2, Background Report 4, Halmstad, Sweden
- [3] Commission E (2010) Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings. OJEU 53(L 153):13–35
- [4] Kazanci OB, Olesen BW (2014) Sustainable plus-energy houses: final report
- [5] Jiang Y, Liu X, Zhang L, Zhang T (2015) High temperature cooling and low temperature heating in buildings of EBC annex 59. Energy Build 78:2433–2438
- [6] Kk G, Saboor S, Kumar V, Kim K-H, Babu TPA (2018) Experimental and theoretical studies of various solar control window glasses for the reduction of cooling and heating loads in buildings across different climatic regions. Energy Build 173:326–336

- [7] Aguilar-Santana JL, Jarimi H, Velasco-Carrasco M, Riffat S (2020) Review on window-glazing technologies and future prospects. *Int J Low-Carbon Tec* 15(1):112–120
- [8] Oh M, Tae S, Hwang S (2018) Analysis of heating and cooling loads of electrochromic glazing in high-rise residential buildings in South Korea. *Sustainability* 10(4):1121
- [9] Prüfbericht: MD-15/527/GL-K (2016) Kiwa GmbH, Magdeburg. https://www.econtrol-glas.de/fileadmin/econtrol-glas/dateien/technische_dokumente/DB_15527-K_Econtrol_smart_3fach_ISO.PDF. Accessed 16 Apr 2020
- [10] Lee ES, Selkowitz SE, Clear RD, DiBartolomeo DL, Klems JH, Fernandes LL, Ward GJ, Inkarojrit V, Yazdani M (2006) Advancement of electrochromic windows, Berkeley, CA
- [11] Applications for buildings around the globe (2020) Compagnie de Saint-Gobain. <https://www.sageglass.com/eu/applications>. Accessed 10 May 2020
- [12] EControl - Referenzen (2020) EControl-Glas GmbH & Co. KG. <https://www.econtrol-glas.de/referenzen/objektgalerie/>. Accessed 10 May 2020
- [13] Dimmable Glass (2020) Gentex Corporation. <https://www.gentex.com/products-technology/automotive/dimmable-glass/>. Accessed 10 May 2020
- [14] Barratt J, Dowd K (2006) A New Airplane for a New World: The Boeing 787 Dreamliner. *Design Management Review* 17(4):25–30
- [15] FADES® Sunglasses (2020) AshChromics. <https://ashchromics.com/products/fades-sunglasses?variant=31640172429391>. Accessed 20 May 2020
- [16] Niklasson GA, Granqvist CG (2007) Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J Mater Chem* 17(2):127–156
- [17] Mortimer RJ (2011) Electrochromic Materials. *Annu Rev Mater Res* 41(1):241–268
- [18] Green S, Backholm J, Georén P, Granqvist CG, Niklasson GA (2009) Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films: ion intercalation from different electrolytes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93(12):2050–2055
- [19] Sequeira CAC, Santos DMF (2010) Tungsten Oxide Electrochromic Windows with Lithium Polymer Electrolytes. *J Electrochem Soc* 157(6):J202–J207
- [20] Gillaspie DT, Tenent RC, Dillon AC (2010) Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *J Mater Chem* 20(43):9585–9592
- [21] Granqvist CG (2014) Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films* 564:1–38
- [22] Zheng F, Kotobuki M, Song S, Lai MO, Lu L (2018) Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J Power Sources* 389:198–213
- [23] Sbar N, Badding M, Budziak R, Cortez K, Laby L, Michalski L, Ngo T, Schulz S, Urbanik K (1999) Progress toward durable, cost effective electrochromic window glazings. *Sol Energy Mater Sol Cells* 56(3–4):321–341
- [24] Dong D, Wang W, Rougier A, Barnabé A, Dong G, Zhang F, Diao X (2018) Lithium trapping as a degradation mechanism of the electrochromic properties of all-solid-state WO₃/NiO devices. *J Mater Chem C* 6(37):9875–9889
- [25] Song X, Dong G, Gao F, Xiao Y, Liu Q, Diao X (2015) Properties of NiO_x and its influence upon all-thin-film ITO/NiO_x/LiTaO₃/WO₃/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering. *Vacuum* 111:48–54
- [26] Wang J-Y, Wang M-C, Jan D-J (2015) A Flexible Quasi-solid-state electrochromic device with polymeric electrolyte and WO₃/NiO complementary system. *J Mater Sci Chem Eng* 03(07):136–141
- [27] Zhang J, Tu JP, Xia XH, Qiao Y, Lu Y (2009) An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO₃ complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93(10):1840–1845
- [28] Lee SJ, Lee T-G, Nahm S, Kim DH, Yang DJ, Han SH (2020) Investigation of all-solid-state electrochromic devices with durability enhanced tungsten-doped nickel oxide as a counter electrode. *J Alloy Compd* 815:152399
- [29] Meng Z, Huang Y, Fang Y, Wang X, Guo Y, Liu Z, Xi M, Su W, Wang L (2019) Facile preparation of praseodymium oxide coated peanut-like lithium nickel cobalt manganese oxide microspheres for lithium ion batteries with high voltage capabilities. *J Alloy Compd* 784:620–627
- [30] Wei Z, Zhao T, Zhu X, An L, Tan P (2015) Integrated porous cathode made of pure perovskite lanthanum nickel oxide for nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Energy Technol* 3(11):1093–1100
- [31] Patel KJ, Bhatt GG, Ray JR, Suryavanshi P, Panchal CJ (2017) All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review. *J Solid State Electr* 21(2):337–347
- [32] Zhao B, Zhang X, Dong G, Wang H, Yan H (2015) Efficient electrochromic device based on sol–gel prepared WO₃ films. *Ionics* 21(10):2879–2887
- [33] Su Y, Zhang J, Shokhovets S, Polity A, Meyer BK (2017) Spectroscopic ellipsometry and optical transmission study of LiPON thin films prepared by RF sputtering. *Phys Status Solid B* 254(4):1600424
- [34] Su Y, Falgenhauer J, Polity A, Leichtweiß T, Kronenberger A, Obel J, Zhou S, Schlettwein D, Janek J, Meyer BK (2015) LiPON thin films with high nitrogen content for application

- in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ion* 282:63–69
- [35] Le Van-Jodin L, Ducroquet F, Sabary F, Chevalier I (2013) Dielectric properties, conductivity and Li^+ ion motion in LiPON thin films. *Solid State Ionics* 253:151–156
- [36] Ribeiro JF, Sousa R, Carmo JP, Gonçalves LM, Silva MF, Silva MM, Correia JH (2012) Enhanced solid-state electrolytes made of lithium phosphorous oxynitride films. *Thin Solid Films* 522:85–89
- [37] Browne MP (2016) Electrochromic nickel oxide films for smart window applications. *Int J Electrochem Sci* 11:6636–6647
- [38] Azaceta E, Tuyen NT, Pickup DF, Rogero C, Ortega JE, Miguel O, Grande H-J, Tena-Zaera R (2013) One-step wet chemical deposition of NiO from the electrochemical reduction of nitrates in ionic liquid based electrolytes. *Electrochim Acta* 96:261–267
- [39] Wu M-S, Huang Y-A, Jow J-J, Yang W-D, Hsieh C-Y, Tsai H-M (2008) Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances. *Int J Hydrogen Energy* 33(12):2921–2926
- [40] Chayasombat B, Yordsri V, Oikawa T, Thanachayanont C (2015) Microstructural characterization of nickel hydroxide films deposited using an ammonia-induced method and subsequently calcined nickel oxide films. *Mat Sci Semicon Proc* 34:224–229
- [41] Zhang X, Zhang Y, Zhao B, Lu S, Wang H, Liu J, Yan H (2015) Improvement on optical modulation and stability of the NiO based electrochromic devices by nanocrystalline modified nanocomb hybrid structure. *RSC Adv* 5(123):101487–101493
- [42] Huang H, Tian J, Zhang WK, Gan YP, Tao XY, Xia XH, Tu JP (2011) Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/ WO_3 complementary electrochromic window. *Electrochim Acta* 56(11):4281–4286
- [43] Xia XH, Tu JP, Zhang J, Wang XL, Zhang WK, Huang H (2008) Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92(6):628–633
- [44] Yates HM, Hodgkinson JL, Meroni SMP, Richards D, Watson TM (2020) Flame Assisted Chemical Vapour Deposition of NiO hole transport layers for planar perovskite cells. *Surf Coat Technol* 385:125423
- [45] Yates HM, Meroni SMP, Raptis D, Hodgkinson JL, Watson TM (2019) Flame assisted chemical vapour deposition NiO hole transport layers for mesoporous carbon perovskite cells. *J Mater Chem C* 7(42):13235–13242
- [46] Sialvi MZ, Mortimer RJ, Wilcox GD, Teridi AM, Varley TS, Wijayantha KG, Upul KCA (2013) Electrochromic and colorimetric properties of nickel(II) oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 5(12):5675–5682
- [47] Liu Q, Chen Q, Zhang Q, Xiao Y, Zhong X, Dong G, Delplancke-Ogletree M-P, Terryn H, Baert K, Reniers F, Diao X (2018) In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation. *J Mater Chem C* 6(3):646–653
- [48] Wen R-T, Granqvist CG, Niklasson GA (2015) Anodic electrochromism for energy-efficient windows: cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films. *Adv Funct Mater* 25(22):3359–3370
- [49] Wen R-T, Niklasson GA, Granqvist CG (2014) Electrochromic nickel oxide films and their compatibility with potassium hydroxide and lithium perchlorate in propylene carbonate: optical, electrochemical and stress-related properties. *Thin Solid Films* 565:128–135
- [50] Xie Z, Liu Q, Lu B, Zhai J, Diao X (2019) Large coloration efficiency and fast response NiO electrochromic thin film electrode based on NiO nanocrystals. *Mater Today Commun* 21:100635
- [51] Zhou J, Luo G, Wei Y, Zheng J, Xu C (2015) Enhanced electrochromic performances and cycle stability of NiO-based thin films via Li–Ti co-doping prepared by sol–gel method. *Electrochim Acta* 186:182–191
- [52] Cerc Korošec R, Felicijan M, Žener B, Pompe M, Dražić G, Padežnik Gomilšek J, Pihlar B, Bukovec P (2017) The role of thermal analysis in optimization of electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: part III. *Thermochim Acta* 655:344–350
- [53] Liu A, Zhu H, Guo Z, Meng Y, Liu G, Fortunato E, Martins R, Shan F (2017) Solution Combustion Synthesis: low-temperature processing for p-Type Cu:NiO thin films for transparent electronics. *Adv Mater.* 29:1701599
- [54] Zhang Y, Li Z (2016) Low-temperature fabrication of sol–gel NiO film for optoelectronic devices based on the ‘fuel’ of urea. *Ceram Int* 42(5):6360–6368
- [55] Bai S, Cao M, Jin Y, Dai X, Liang X, Ye Z, Li M, Cheng J, Xiao X, Wu Z, Xia Z, Sun B, Wang E, Mo Y, Gao F, Zhang F (2014) Low-temperature combustion-synthesized nickel oxide thin films as hole-transport interlayers for solution-processed optoelectronic devices. *Adv Energy Mater.* 4:1301460
- [56] Tenent RC, Gillaspie DT, Miedaner A, Parilla PA, Curtis CJ, Dillon AC (2010) Fast-switching electrochromic Li^+ -doped NiO films by ultrasonic spray deposition. *J Electrochem Soc* 157(3):H318–H322
- [57] Ma D, Shi G, Wang H, Zhang Q, Li Y (2013) Hierarchical NiO microflake films with high coloration efficiency, cyclic stability and low power consumption for applications in a

- complementary electrochromic device. *Nanoscale* 5(11):4808–4815
- [58] Denayer J, Bister G, Simonis P, Colson P, Maho A, Aubry P, Vertruyen B, Henrist C, Lardot V, Cambier F, Cloots R (2014) Surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide thin films, toward electrochromic applications. *Appl Surf Sci* 321:61–69
- [59] Chang J-Y, Chen Y-C, Wang C-M, Chen Y-W (2020) Electrochromic properties of Li-doped NiO films prepared by RF magnetron sputtering. *Coatings* 10(1):87
- [60] González-Cortés SL, Imbert FE (2013) Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Appl Catal A-Gen* 452:117–131
- [61] Varma A, Mukasyan AS, Rogachev AS, Manukyan KV (2016) Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chem Rev* 116(23):14493–14586
- [62] Kim M-G, Hennek JW, Kim HS, Kanatzidis MG, Facchetti A, Marks TJ (2012) Delayed ignition of autocatalytic combustion precursors: low-temperature nanomaterial binder approach to electronically functional oxide films. *J Am Chem Soc* 134(28):11583–11593
- [63] Lide DR (ed) (2010) CRC handbook of chemistry and physics on CD-ROM, 2010th edn. CRC Press, Boca Raton
- [64] Mihelčič M, Šurca Vuk A, Jerman I, Orel B, Švegl F, Moulki H, Faure C, Campet G, Rougier A (2014) Comparison of electrochromic properties of Ni_{1-x}O in lithium and lithium-free aprotic electrolytes: from Ni_{1-x}O pigment coatings to flexible electrochromic devices. *Sol Energ Mat Sol C* 120:116–130
- [65] ECONTROL®—Switching behaviour of the dimmable glazing EControl-Glas GmbH & Co. KG. <https://www.econtrol-glas.de/en/knowledge-center/technology/switching-behaviour/>. Accessed 2 Apr 2020
- [66] SAGEGLASS® PRODUCT GUIDE: dynamic glass for a changing world (2016) SAGE Electrochromics I. https://www.sageglass.com/sites/default/files/productguide_mkt_48.pdf. Accessed 13 Apr 2020
- [67] Wen-Cheun AuB, Chan K-Y, Knipp D (2019) Effect of film thickness on electrochromic performance of sol–gel deposited tungsten oxide (WO_3). *Opt Mater* 94:387–392
- [68] Evecan D, Kaplan ŞS, Sönmez MŞ, Yıldırım S, Okutan M, Deligöz H, Zayim E (2019) Smart glass electrochromic device fabrication of uniform tungsten oxide films from its powder synthesized by solution combustion method. *Microelectron Eng* 215:110989
- [69] Pan J, Wang Y, Zheng R, Wang M, Wan Z, Jia C, Weng X, Xie J, Deng L (2019) Directly grown high-performance WO_3 films by a novel one-step hydrothermal method with significantly improved stability for electrochromic applications. *J Mater Chem A* 7(23):13956–13967
- [70] Arvizu MA, Qu H-Y, Cindemir U, Qiu Z, Rojas-González EA, Primetzhofers D, Granqvist CG, Österlund L, Niklasson GA (2019) Electrochromic WO_3 thin films attain unprecedented durability by potentiostatic pretreatment. *J Mater Chem A* 7(6):2908–2918

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

3.1.3 Einordnung der Ergebnisse

Mit der Etablierung einer neuen Synthesemethode auf der Basis einer CS wurde ein Verfahren geschaffen, das in mehreren Aspekten für den Aufbau elektrochromer Systeme vorteilhaft ist. Die verringerten Aufwände für die Herstellung, z. B. im Vergleich zu komplexen Sol-Gel- oder Vakuumprozessen, die oft kostspielige Chemikalien und/oder Apparaturen benötigen, erhöhen die Attraktivität von NiO als Material. Daraus resultierende, evtl. geringere Herstellungskosten könnten an Verbraucher weitergegeben werden, was einer Verbreitung elektrochromer Gläser, beispielsweise in Form von *Smart-Windows*, und der Etablierung als Energieeinsparotechnik im privaten Wohnbausektor förderlich wäre. Für die Präparation komplett festphasiger Systeme ist die neue Synthese aufgrund der geringeren Kreuzeinflüsse von besonderem Vorteil. Die typischerweise erforderlichen hohen Temperaturen für die Ausbildung von NiO entstehen nur lokal in der Präkursorsschicht und wirken sich kaum auf die bereits vorhandenen Schichten aus. Wie bereits erwähnt, entsteht allerdings bei der Reaktion Wasser und die Umsetzung fand bisher nur an Umgebungsluft statt, was es insbesondere bei einer Präparation auf LiPSON zu berücksichtigen gilt. Weitere Aspekte und eine vertiefte Diskussion finden sich in Kapitel 4, nach der Zusammenfassung der Ergebnisse zur LiPSON Studie. Des Weiteren bietet die hohe Einfärbeeffizienz von $92 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 550 nm und einer CE_{vis} von $103 \text{ cm}^2/\text{C}$ eine gute Basis um die Schichten im Gesamtsystem mit WO_x optimal aufeinander abstimmen zu können und somit mit minimalen Schichtdicken, also minimalem Materialeinsatz, maximale Effizienzen zu erzielen.

Die entwickelte Synthesemethode hebt zudem den bislang kaum betrachteten Zusammenhang zwischen dem verwendeten Lösungsmittel der Präkursorlösung und dem erzielten Ergebnis hervor. Obwohl die Verbrennungsreaktion bei getrockneten Schichten initiiert wurde und somit das Lösungsmittel eigentlich keinen Einfluss zeigen sollte, ist sowohl morphologisch als auch anhand der elektrochromen Kenngrößen eindeutig zu erkennen, ob Aceton oder Ethanol zum Einsatz kam. Aus der thermogravimetrischen Analyse in Publikation I geht hervor, dass trotz der Vortrocknung bei 100°C während der Synthese ein Gewichtsverlust bei ca. 60°C stattfindet. Beim acetonbasierten NiO kommt es dabei zu einem deutlich geringeren Gewichtsverlust von ca. 5% im Vergleich zum ethanolbasierten NiO mit ca. 10%. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass

Ethanol oder Aceton während der Trocknungsphase nach Überschreiten der Schmelztemperatur des Nickelnitrathexahydrats bei ca. 56 °C teilweise an das Nickelnitrat adsorbiert [42]. Da Aceton bei genau der gleichen Temperatur seinen Siedepunkt hat, während der von Ethanol mit 78 °C deutlich höher liegt, kann temporär von einer größeren Verfügbarkeit an Ethanolmolekülen in der trocknenden Lösung ausgegangen werden und somit auch von einer höheren Wahrscheinlichkeit einer Adsorption an das Nickelnitrat. Beim Abkühlen stünden den Wassermolekülen weniger Plätze zur Verfügung und es würde zu einer geringeren Re-Adsorption von Wasser aus der Luft kommen. Allerdings gibt es keine spezifische Temperatur in der thermogravimetrischen Analyse, die auf eine definierte Desorption des verbleibenden Ethanols oder Acetons hindeutet, was eine direkte Bestätigung dieser Annahme verhindert und weiteren Forschungsbedarf aufzeigt.

Die Unterschiede in den elektrischen und elektrochromen Eigenschaften der erhaltenen Schichten sind ein weiterer Indikator für eine veränderte Zusammensetzung des getrockneten Ausgangsmaterials. Eine mikrostrukturelle Modifikation in der getrockneten Schicht kann dabei ebenso zu den veränderten Eigenschaften führen wie eine Änderung im Ablauf der Kettenreaktion bei der Synthese [39], die die elektronische Struktur direkt beeinflussen könnte. Denkbar wären hier vor allem andere Korngrenzen sowie unterschiedliche Verteilungen von Fallenzuständen in der Bandstruktur.

3.2 Untersuchung von aufgesputterten dünnen Schichten von Lithium-Phosphor-Schwefel-Oxynitrid (LiPSON)

3.2.1 Einfluss von Umgebungsbedingungen auf LiPSON und daraus abgeleitete Versuchsführung

Wie in Publikation II dargelegt, zeigt LiPSON im Vergleich zu anderen Li^+ -Leitern eine erhöhte Resistenz gegenüber Luftfeuchtigkeit. Trotzdem wurde im Rahmen der Forschungsarbeit darauf geachtet, den Kontakt zur Umgebungsluft zu vermeiden. Vorversuche mit elektrochromen Halbzellen zeigten, dass eine Exposition der Proben an Luftfeuchtigkeit zu einem erhöhten irreversiblen Stromfluss beim Zyklisieren führt. Im direkten Vergleich des zeitlichen Verlaufs von aufgenommener und wieder abgegebener Ladungsdichte zweier identisch hergestellter Schichten wird dies besonders deutlich (*Abbildung 5 a*). Während bei der wasserfreien Probe (durchgängige Linie) zunächst eine gewisse Ladungsmenge in den Schichten verbleibt und mit zunehmender Zyklenzahl sukzessive wieder freigegeben wird, entfernt sich die Ladungskurve bei der exponierten Probe (gestrichelte Linie) im Mittel immer weiter von Null. In beiden Fällen nimmt die Amplitude von Minimum und Maximum eines Potentialwechsels zu Beginn von Zyklus zu Zyklus ab, nimmt aber am Ende der Serie nach 20 Stunden einen festen Abstand zueinander ein. Nachdem die ursprünglich wasserfreie Probe ebenfalls für einen Tag der Umgebungsluft ausgesetzt wurde, zeigt die Ladungskurve (zur besseren Übersichtlichkeit als grau schattierter Bereich mit gepunkteter Hüllkurve dargestellt) ein ähnliches Verhalten wie die direkt exponierte Probe (gestrichelte Linie). Die zugehörigen Spektren (eingeschränkt auf den ersten und die beiden letzten Zyklen, in *Abbildung 5 b*) zeigen, dass nach der Initialisierungsphase ein stabiler Zustand erreicht wird.

Die exponierte Probe (gestrichelte Linien) zeigt im entfärbten Zustand von Anfang an eine niedrigere Transparenz als die wasserfrei gehaltene Probe (durchgängige Linien). Obwohl dies auf präparationsbedingte Schwankungen zurückzuführen sein könnte, hat es sich eher als ein durch das Wasser ausgelöster Effekt erwiesen, da diese Beobachtung systematisch für alle Proben im direkten Vergleich zutrifft. Zudem zeigt die zunächst wasserfrei gehaltene Probe nach einem Tag an der Umgebungsluft eine reduzierte Transmission im entfärbten Zustand, die im Bereich der Transmission der direkt

exponierten Probe liegt (blau gepunktete Linie in Abbildung 5 b) bzw. blaue Linie in Abbildung 5 c)). Ein detaillierter Vergleich des letzten wasserfreien Spektrums im entfärbten Zustand mit dem ersten entfärbten Spektrum nach der Exposition (Abbildung 5 c), lässt keine wellenlängenabhängigen Veränderungen erkennen. Da die Abnahme der Transmission aber im sichtbaren Spektralbereich stattfindet, ist dies eher ein Indikator für eine morphologische Veränderung als eine molekulare Restrukturierung des LiPON. Nimisha et al. haben bei der Untersuchung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit von LiPON eine Erhöhung des quadratischen Mittelwerts der Rauheit (R_q) von ca. 30 nm auf über 600 nm festgestellt, wodurch auch eine erhöhte optische Streuung zu erwarten wäre [30]. Die Ursache hierfür war die Ausbildung von Blasen oder trichterförmigen Öffnungen aus Li_2O_3 an der Oberfläche, aus denen gasförmige Zersetzungsprodukte, wie PH_3 und NH_3 , ausgetreten sind. Zwar konnte dies im Rahmen dieser Arbeit am Rasterelektronenmikroskop für LiPON ebenfalls beobachtet werden, für LiPON jedoch nicht. Aufgrund der

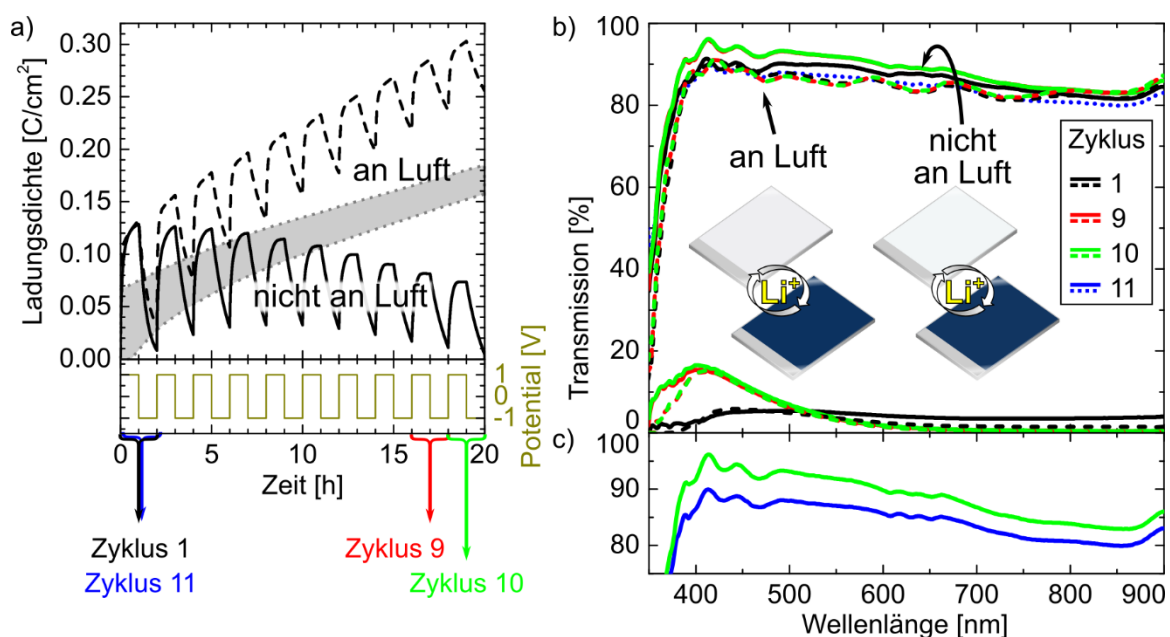


Abbildung 5: a) Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte während der Chronoamperometrie mit $\pm 1\text{V}$ (braun) einer komplett wasserfrei gehaltenen (durchgängige Linie), einer direkt der Umgebungsluft exponierten Halbzelle (gestrichelt) und der anfänglich wasserfreien Probe nach Exposition an Umgebungsluft (graue Fläche mit gepunkteten Hüllkurven). b) UV-vis Spektren zu den Proben aus a) (durchgängig, gestrichelt und gepunktet haben die gleiche Zuordnung). Gezeigt sind die Spektren des ersten (schwarz), neunten (rot) und zehnten Zyklus (grün), sowie das Spektrum nachdem die wasserfreie Probe der Umgebungsluft ausgesetzt wurde in blau (als Zyklus 11 benannt). c) Nur letztes und erstes Spektrum der wasserfreien Probe bevor (grün) bzw. nachdem (blau) sie der Umgebungsluft ausgesetzt wurde.

geringen elektrischen Leitfähigkeit der Ionenleiter ist die maximal erzielbare Qualität und Auflösung eingeschränkt und kleinere morphologische Veränderungen können unentdeckt bleiben. Somit können im geringen Maße auftretende Modifikationen der Oberfläche von LiPSON durch Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden und wären eine mögliche Ursache für die geringeren Transmissionswerte der exponierten Proben. Die Spektren von Zyklus 9 (rot) und 10 (grün) für die Proben sind jeweils nahezu deckungsgleich und zeigen den stabilen Zustand nach der Initialisierungsphase. Die nach dem in Publikation I bereits vorgestellten Verfahren berechneten optischen Farbeindrücke aus dem letzten und ersten Zyklus vor und nach Exposition sind als Substrat-Skizzen in Abbildung 5 b) zu finden und lassen im gefärbten Zustand ebenfalls keinen Unterschied erkennen. Obwohl die generelle Unempfindlichkeit von LiPSON gegenüber Luftfeuchtigkeit bestätigt wurde, konnte der irreversible Stromfluss bei den exponierten Proben nicht abschließend geklärt werden. Aus diesem Grund wurden die Synthesen, das Handling und die Charakterisierungen vorsorglich wie in Publikation II beschrieben gänzlich wasserfrei durchgeführt.

3.2.2 Publikation II: „Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices“

Definition der Einzelleistungen:

Die in dieser Publikation erzielten Ergebnisse wurden in Kooperation erarbeitet. Ich habe die Planung, Vorbereitung und Analyse, sowie die Interpretation und Darstellung der Ergebnisse durchgeführt. Den integrierten Experimentieraufbau aus Multiplexer, Temperaturregelung und Zahner IM6 Workstation habe ich geplant, programmiert und in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt FB07 realisiert. Die Schichtdeposition von LiPSON, VTi_xO_z und AZO, sowie die Anfertigung von Proben für die (temperaturabhängige) elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde von den KooperationspartnerInnen durchgeführt. Alle elektrochemischen, spektroelektrochemischen und impedanzspektroskopischen Messungen wurden von mir durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Die XPS-Messungen wurden von Dr. Thomas Leichtweiß ausgeführt und von mir in Zusammenarbeit mit ihm ausgewertet. Ich habe das ursprüngliche Manuskript erstellt, mit allen KoautorInnen diskutiert, finalisiert und nach vorliegenden Gutachten überarbeitet.

Im Folgenden findet sich eine Kopie der genannten Publikation und unten die DOI als Link zur Seite des Verlags, sowie die direkten Links zu den Dokumenten

DOI:

[10.1002/pssb.202100032](https://doi.org/10.1002/pssb.202100032)

Direkter Link:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pssb.202100032>

Direkter Link zum Anhang der Publikation:

<https://onlinelibrary.wiley.com/action/downloadSupplement?doi=10.1002%2Fpssb.202100032&file=pssb202100032-sup-0001-SuppData-S1.pdf>

Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices

Christian Lupo, Fabian Michel, Florian Kuhl, Yurong Su, Martin Becker, Angelika Polity, and Derck Schlettwein*

Lithium phosphorus sulfuric oxide nitride (LiPSON) prepared by radio frequency sputtering is investigated as a transparent solid lithium-ion conductor for use in all-solid-state electrochromic (EC) devices. The LiPSON layers are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and their electrical characteristics are studied by temperature-dependent impedance spectroscopy. Half-cells of LiPSON deposited on tungsten oxide (WO_x) in contact with 1 M LiClO_4 in propylene carbonate are studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and spectroelectrochemical measurements by cyclic voltammetry and chronoamperometry. A significant influence of LiPSON deposition conditions on the EC characteristics of WO_x is observed in the achievable transparency change, as well as the color impression in the bleached and colored state. Formation of a solid–electrolyte interface (SEI) is indicated that leads to poor EC performance with long switching times of 20–60 min. Appropriate deposition conditions for LiPSON are established that maintain a good EC activity of WO_x . An all-solid-state EC device is assembled of WO_x /LiPSON with vanadium titanium oxide as counter electrode and aluminum-doped zinc oxide as back contact. Temperature-dependent EIS and spectroelectrochemical measurements show that in such an all-solid-state stack, the detrimental contact resistance could be avoided and switching times of less than 60 s are achieved.

1. Introduction

Established electrochromic (EC) devices consist of a cathodically coloring material (mostly tungsten oxide, WO_x), a liquid or polymeric gel electrolyte, and an anodically coloring or noncoloring counter layer, all sandwiched between transparent conducting oxide (TCO) layers and glass.^[1] The electrolyte is a crucial component for functionality and safety, a short circuit by a conducting path through it, for example, can damage the whole device. The current standard polymeric gel electrolyte in commercial smart windows based on WO_x can lead to long-term instability by delamination and shrinkage.^[2–4] As an alternative, solid electrolytes already have reached considerable attention in the research and development of all-solid-state thin-film batteries because of significant advantages compared with liquid or polymer-based electrolytes.^[5,6] Without a liquid component, elaborate device sealing is not needed and packaging can be simplified.^[7,8]

Furthermore, solid inorganic electrolytes provide a high mechanical and thermal stability, which can be of considerable advantage also when used in large-area EC windows.^[6,9] Another benefit is provided by an improved electrochemical stability under conditions of changing temperatures from day to night and from summer to winter in combination with altered solar radiation.^[9]

Among appropriate inorganic solid electrolytes, lithium phosphorous oxynitride (LiPON) can be considered a well-established material for use in batteries and EC devices.^[10–17] LiPON-based electrolytes show great potential to improve several characteristics of devices because of the inherent safety, fast charge transport, good thermal, and outstanding mechanical stability.^[10,18] Modifications of LiPON with different additional elements were tested to improve specific characteristics of pure LiPON thin films.^[19] Recently, modified versions of LiPON containing silicon (LiSiPON) or sulfur (LiPSON) with improved electronic characteristics were introduced.^[20,21] In LiSiPON, ionic conductivity increased with increasing silicon content but the transparency in the range of visible light decreased significantly. Therefore, LiSiPON appears disadvantageous for EC devices. In LiPSON,

C. Lupo, D. Schlettwein
Institute for Applied Physics and Center for Materials Research (ZfM/LaMa)
Justus-Liebig-University Giessen
35392 Giessen, Germany
E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

F. Michel, F. Kuhl, Y. Su, M. Becker, A. Polity
Institute of Experimental Physics I and Center for Materials Research (ZfM/LaMa)
Justus-Liebig-University Giessen
35392 Giessen, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202100032>.

© 2021 The Authors. physica status solidi (b) basic solid state physics published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/pssb.202100032

an increasing sulfur content led to an increase in ionic conductivity without losing transparency. Unfortunately, it was shown that LiPSON partly decomposed to ion-insulating Li_2S and Li_2O phases when forming a solid–electrolyte interphase (SEI) in contact with metallic lithium. Therefore, it cannot be applied in lithium-based batteries.^[22] For other applications based on large-scale fabrication processes, however, LiPSON could be of great advantage because of attractive conductivity at acceptable chemical stability. In some studies it was even claimed that it can be manipulated in air, and showed acceptable function even after 2 years.^[23,24] Therefore, based on a reasonable stability against ambient air in combination with good ionic conductivity and transmittance characteristics, LiPSON might serve as a promising candidate for use in all-solid-state EC windows. As metallic lithium is not present in such EC devices, the detrimental SEI formation that disqualified LiPSON for battery use should not occur.

In the present study, LiPSON layers were prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering under variations of the preparation conditions on commercially produced standard electrodes of WO_x that were sputter deposited onto fluorine tin oxide (FTO) on glass^[21] to study their applicability as a solid electrolyte in EC devices. The chemical composition of LiPSON was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Impedance spectroscopy served to determine the ionic conductivity and the activation energy. Results from LiPSON layers prepared on top of WO_x to form EC half-cells in contact with a liquid electrolyte (Figure 1a) served to test the integrity and function of the WO_x /LiPSON interface. The EC performance and the interfacial contact characteristics were studied by spectroelectrochemical measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) dependent on the LiPSON preparation conditions, which were adjusted to yield optimum EC performance. Finally, an all-solid-state stack was established by depositing a layer of vanadium titanium oxide (VTi_xO_z) as storage layer and aluminum-doped ZnO (AZO) as counter contact on top of FTO/ WO_x /LiPSON (Figure 1b). Such all-solid-state device revealed improved EC performance compared with the half-cells with the liquid electrolyte. The all-solid-state device not only preserved the reversible EC switching characteristics of WO_x but also could be switched faster.

2. Experimental Section

LiPSON thin films were prepared by RF magnetron sputtering in a SLS/TWIN 400/1000 (Pfeiffer Vacuum) deposition system onto WO_x on FTO on glass provided by EControl-Glas or, for impedance measurements, onto a plate of soda lime glass. To transfer samples without contact to air, a nitrogen-filled glovebox was connected to the load lock. The samples were mounted at 5.3 cm distance from the sputter target, which was obtained from Sindhhauser Materials and consisted of 70 wt% Li_3PO_4 and 30 wt% Li_2SO_4 . The base pressure of the chamber was in the range of 10^{-7} mbar. An argon flux of 16 sccm was established for all samples and additional fluxes of O_2 of 0 sccm, 9 sccm, or 10 sccm (A, B, C) and of N_2 of 3.2 sccm, 4.8 sccm, or 6.4 sccm (1, 2, 3) were established. Thin films were deposited at 15 W sputter power for 180 min. Sample nomenclature included the preparation

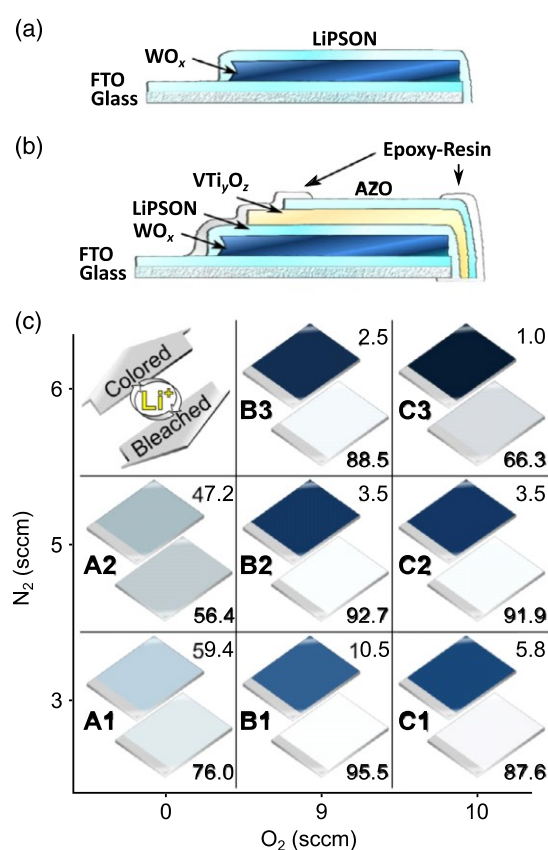


Figure 1. Schematic drawing of the a) EC half-cells and b) the all-solid-state device. c) Influence of the fluxes of O_2 and N_2 during LiPSON preparation (with sample code) on the colors calculated from the recorded spectra at fully colored (-1 V) and bleached states (1 V) observed after 1 h for the EC half-cells in contact to 1 mol L^{-1} LiClO_4 in PC at the respective potential. To the right of each state, the transmittance (in %) at 550 nm is shown.

conditions A, B, C and 1, 2, 3. For the all-solid-state device, a counter electrode layer of VTi_xO_z was prepared from a VTi target (60 wt% vanadium, EControl-Glas) sputtered with 28 sccm argon and 42 sccm O_2 , also at 15 W but for ≈ 15 h on top of a glass/FTO/ WO_x /LiPSON(C2) half-cell. A TCO back contact of AZO directly deposited from an AZO target (2 wt% Al_2O_3 , 98 wt% ZnO, Kurt J. Lesker) with 75 sccm argon at 50 W power for 40 min finalized the stack. The pressure during all depositions was kept in the range from 10^{-3} – 10^{-2} mbar. A summary of all preparation conditions is shown in Table 1.

Before deposition of the LiPSON layer and in case of the all-solid-state device also afterward, additional Li^+ was intercalated into WO_x by use of the three-electrode setup described below. Li^+ was extracted from WO_x during the preparation of the LiPSON layer and during subsequent sputter deposition, directly observed by the loss of blue color during the process. The presence of Li^+ , however, was needed to preserve the functionality of the WO_x layer and ensure overall good performance.^[25] For the all-solid-state device, it is, therefore, mandatory to refill the ion storage before finalizing and sealing the device by VTi_xO_z , AZO, and two-component epoxy resin at

Table 1. Summary of preparation conditions.

Sample	O ₂ [sccm]	N ₂ [sccm]	Ar [sccm]	Target size [inch]	P [W cm ⁻²]	t [min]	d [nm]
A1	0	3.2	16	3	0.33	180	–
A2	0	4.8	16	3	0.33	180	145
B1	9	3.2	16	3	0.33	180	171
B2	9	4.8	16	3	0.33	180	157
B3	9	6.4	16	3	0.33	180	97
C1	10	3.2	16	3	0.33	180	–
C2	10	4.8	16	3	0.33	180	181
C3	10	6.4	16	3	0.33	180	–
VTi ₁ O ₂	42	–	28	4	0.19	900	228
AZO	–	–	75	4	0.62	40	176
LiPSON for all-solid-state device	10	4.8	16	3	0.33	180	197

the open edges (see Figure 1b). To avoid contact with air, subsequent to LiPSON deposition, all samples were transported in hermetically sealed dishes or bags and further handled in a nitrogen-filled glovebox with a water content of less than 0.1 ppm (below detection limit).

To determine the film thicknesses, scanning electron microscopy (SEM) with a Zeiss-Merlin setup with an acceleration voltage of 5 kV, an emission current of 120 pA, and charge compensation with ionized N₂ was used.

Cyclic voltammetric initialization, chronoamperometric measurements, and EC characteristics were determined by an IviumStat (Ivium Technologies) potentiostat coupled with an Evaluation Line (tec5) optical spectrometer system. The EC half-cells were characterized in a three-electrode setup with a platinum wire as counter electrode, a leak-free Ag/AgCl (Harvard Apparatus) as reference electrode, and 1 mol L⁻¹ LiClO₄ (≥ 95%, Sigma-Aldrich) in propylene carbonate (PC, anhydrous, Sigma-Aldrich) as electrolyte. To preserve water-free conditions, the three-electrode setup was mounted in a glovebox into a Zahner PECC-2 cell with a BK7 glass on the one side and the EC half-cell on the other side.^[26] A scan rate of 50 mV s⁻¹ between vertex potentials of -1.2 V and 1.5 V or steps of ± 1 V for 1 h each was used if not otherwise noted. For the all-solid-state device, higher potentials could be used because limitations by the electrochemical stability window of the liquid electrolyte were lifted. We used a potential range of ± 10 V and did not reach the breakthrough voltage of the ion conductor. The spectroelectrochemical measurements were carried out with cells placed in a dark box and reference spectra were obtained by use of the PECC-2 cell filled with electrolyte and a quartz glass instead of the sample for the EC half-cells and an empty box for the all-solid-state cell.

XPS was conducted in a PHI VersaProbe system. X-rays were produced by an Al anode (Al Kα = 1486.6 eV) and the source angle was 45°. During the experiments, charge neutralization on the sample surface was reached by use of an electron gun. The energy scale of the spectra was internally referenced to the carbon 1s signal (C 1s) at 284.8 eV. For bulk analysis

independent of any surface contamination, samples were also measured following in situ argon ion etching with an acceleration voltage of 2 kV.

EIS was carried out by an IM6 workstation (Zahner Elektrik) using a home-made multiplexer and a Eurotherm temperature controller card from room temperature to 368 K in steps of 10 K with an AC voltage of 100 mV amplitude in a frequency range from 0.1 to 8 MHz using 2x2 sandwich structures of 100 nm stainless steel/LiPSON/100 nm stainless steel on soda lime glass substrates deposited by RF sputtering in argon (99.99%), as reported earlier.^[16,27] In the case of the half-cells, the measurements were done in the Zahner PECC-2 cell. The samples were prepared in the same deposition run as the EC samples to ensure identical properties of LiPSON.

The visual representation of the color of the films was calculated from spectra collected during spectroelectrochemical measurements because such calculation was superior to photographs due to the independence on camera type and position, contrast and brightness settings, background, and ambient light, etc. The calculations were carried out according to International Commission on Illumination (CIE) standards by use of an algorithm from the NVIDIA cooperation, in a slightly optimized version based on that previously reported.^[28–30]

3. Results and Discussion

Optimum preparation parameters as established earlier^[20,21] to yield a high ionic conductivity for sputter-deposited LiPSON on glass using a power of 1.1 W cm⁻² and pure N₂ as reactive gas cannot be applied to the present substrates of glass/FTO/WO_x from EControl-Glas without damaging the WO_x top layer. A series of tests revealed that the EC-characteristics of WO_x could only be preserved if the sputtering power was reduced to a maximum of 0.3 W cm⁻². For higher powers, the color of the WO_x layer turned from dark blue to light brown, almost yellow, and lost its otherwise excellent EC switching characteristics, as already observed earlier.^[31,32] The deposition parameters for LiPSON deposited onto WO_x under such softer deposition conditions had to be optimized with respect to the function of LiPSON as ionic conductor at, however, maintained EC activity of WO_x. The LiPSON layers prepared under such modified conditions were characterized by XPS and impedance analysis before spectroelectrochemical characteristics of glass/FTO/WO_x/LiPSON half-cells in contact with a liquid electrolyte (see Figure 1a) and of a glass/FTO/WO_x/LiPSON/VTi₁O₂/AZO (see Figure 1b) EC all-solid-state cell were studied. The different deposition parameters of LiPSON are indicated by a combination of a letter (A, B, and C for 0 sccm, 9 sccm, and 10 sccm O₂, respectively) and a number (1, 2, and 3 for 3.2 sccm, 4.8 sccm, and 6.4 sccm of N₂, respectively).

3.1. Composition of LiPSON Prepared under the Modified Conditions

The chemical composition of LiPSON films was analyzed by XPS. All relevant elements were detected in survey scans. Figure 2 exemplarily shows spectra of C2, conditions that proved to yield good compatibility to WO_x (see below), and of A2,

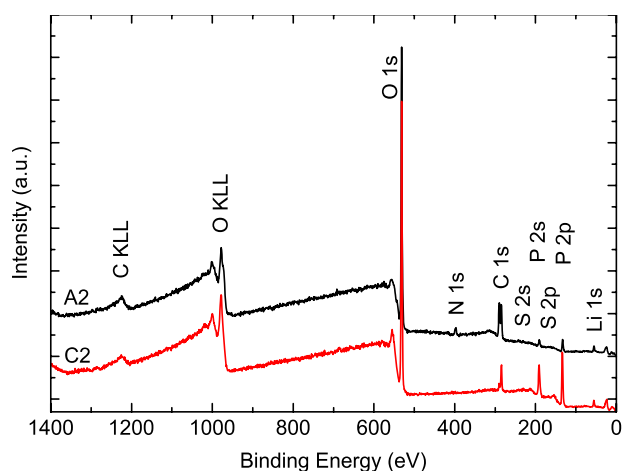


Figure 2. XPS survey spectra for A2 and C2.

conditions close to those established earlier.^[21] Only peaks expected for LiPSON and adventitious carbon were detected. The latter was expected on the sample surface because the samples were briefly exposed to air during transfer from the glovebox to the XPS system and the C 1s signal at 284.8 eV was utilized as reference energy. The N 1s signal for C2 and the sulfur peaks S 2s and S 2p for A1 and C2 can hardly be detected in the survey scan of the surfaces. The atomic concentrations were recorded in the bulk of the films (**Figure 3**) following Ar⁺ sputtering of the films. By adding oxygen to the plasma during preparation of the LiPSON films (samples B and C), the nitrogen content strongly decreased and the oxygen content increased. Within the oxygen series, the nitrogen content increased with the nitrogen flux and decreased with the partial pressure when the oxygen flux increased, whereas the oxygen content consistently showed an opposite trend. The lithium concentration followed the same trend as nitrogen. The sulfur content was, as also reported earlier, generally quite low, showed a similar trend as nitrogen, but,

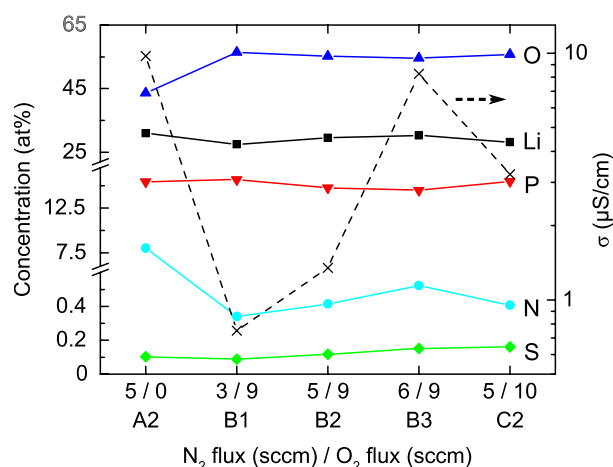


Figure 3. Atomic concentrations for Li, P, S, O, and N from XPS bulk analysis and ionic conductivity derived from temperature-dependent impedance analysis.

in contrast, showed the highest content for the highest fluxes of both, N₂ and O₂.^[21] The concentration of phosphorus followed the same trend as the oxygen content. The elemental composition and the measured ionic conductivity (next paragraph) of A2 as a reference sample are in perfect agreement with published values.^[21,22] The trends within the oxygen series are also in good agreement with the reported correlation between nitrogen content and conductivity.^[33,34] Consistently, the LiPSON films of the B and C series showed a higher oxygen concentration than reported before, as a consequence of the adapted sputtering conditions of an increased oxygen flow. The films covered a range for the ionic conductivity spanning from lower than reported values to the highest values reported for LiPON. The conductivity of B3 with a composition approaching that of LiPSON prepared without an additional flux of O₂ (A2) was found to be within the range of values reported earlier.^[21,35] When LiPON was prepared with a comparably low nitrogen concentration, similarly, differing values of the conductivity were obtained, dependent on sputter conditions.^[36,37] Also, the currently found ratios Li/P and Li/O were quite comparable with results reported earlier.^[38]

3.2. Impedance Spectroscopy of the LiPSON Films Prepared under the Modified Conditions

Fast switching times of EC devices require a high ionic conductivity of the electrolyte. Impedance analysis was conducted to discuss the influence of the adapted sputter conditions on the electrical characteristics of the present LiPSON films. By fitting the Nyquist plots to an appropriate equivalent circuit, the ionic conductivity and the activation energy were extracted. Almost all Nyquist plots of the temperature-dependent impedance of the different LiPSON layers look like those in **Figure 4a,b** and can be fitted well by an equivalent circuit (**Figure 4d**), consisting of a series resistance R_s (cables, connectors, multiplexer), an inductivity L (mainly from the multiplexer, see Experimental Section), R_{LiPSON} and $\text{CPE}_{\text{LiPSON}}$ (resistance and capacitance of the LiPSON bulk), R_{el} (combined interface resistance of the contacts to stainless steel), and CPE_{el1} and CPE_{el2} (capacitance of the contact interfaces). Constant phase elements (CPEs) were chosen instead of regular capacitances to take care of the dispersive frequency response of the ion conductor. Two independent variables CPE_{el1} and CPE_{el2} were chosen for the two interfaces between LiPSON and stainless steel because of the sequential preparation process, which can lead to asymmetries and, hence, to different frequency responses.^[39,40] Their resistances, however, show no difference in the frequency response and were summarized in one R_{el} , generally needed in thin layers and the corresponding finite-length diffusion. By use of this model, excellent accordance to the measured data was achieved, as shown in **Figure 4a,b**. This holds even for cases, in which infinite-length diffusion occurs, as, for example, shown in **Figure 4b** for the sample B1, where R_{el} increases to the MΩ range. The nonblocking behavior seen in **Figure 4a** was presumably caused by a parasitic electron conductivity as a consequence of incorporated stainless steel particles stemming from the sputtering process of the top electrodes because we only saw this for samples with LiPSON layers less than ≈150 nm thick. Furthermore, the second arc increased with temperature, which

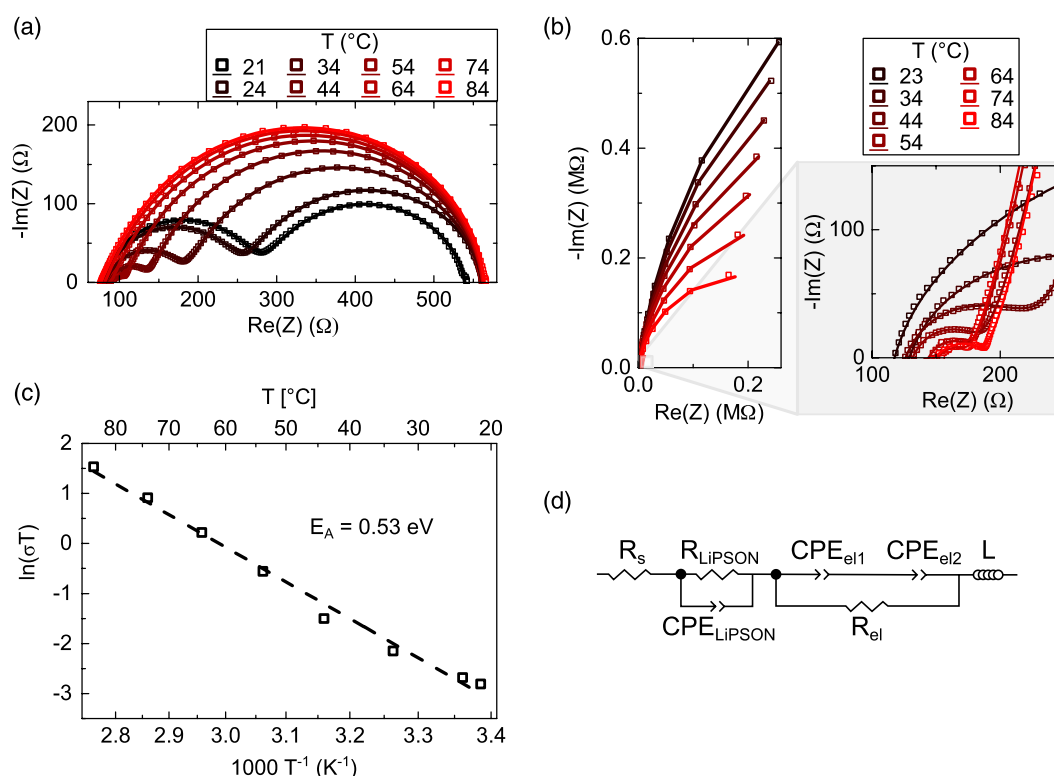


Figure 4. Nyquist plots of the temperature-dependent impedance of samples a) C2 and b) B1. The squares represent measured data points, fits to the data are shown as solid lines. c) Arrhenius plot of the ionic conductivity of sample C2. The dashed line corresponds to a linear fit providing E_A from the slope and σ_{298} by interpolation. d) The equivalent circuit used for fitting the impedance data.

is typical for the conductivity of metals caused by decreasing electron mobility as opposed to a thermally activated ionic conductivity in LiPSON.

The ionic conductivity σ was evaluated by $\sigma = d/(A \cdot R_{\text{LiPSON}})$, where d is the film thickness determined by SEM and A is the area of the metal contact. By use of the Arrhenius-type equation $\ln(\sigma T) = \ln(\sigma_0) - E_A/k_B T$, where σ is the ionic conductivity, σ_0 is a prefactor, T is the absolute temperature, and k_B is Boltzmann constant, the activation energy E_A and the ionic conductivity σ_{298} at room temperature can be extracted (Figure 4c). $E_A = 0.53$ eV was, for example, determined for C2 (other values in Table 2), which falls into the range typically measured for solid electrolytes like LiPON (0.49–0.68 eV), LiSiPON (0.41–0.47 eV), or LiPSON (0.49 eV).^[16,20,21,38,41,42] While E_A seems to increase with increased O₂ flux during deposition ($A < B, C$) and showed unspecific dependence on the flux of N₂, σ_{298} significantly decreased with the O₂ flux ($A > B, C$) and increased with the N₂ flux ($1 < 2 < 3$). The largest ionic conductivity measured in this series with $9.75 \mu\text{S cm}^{-1}$ (A2) was found only slightly lower than the maximum value of $15.8 \mu\text{S cm}^{-1}$ for LiPSON but still higher than that for LiPSON with $3.3 \mu\text{S cm}^{-1}$.^[21,41]

The ionic conductivity of all present layers should be sufficient to serve as solid electrolytes for WO_x EC layers, as can be concluded from a rough estimation. If the device is simplified to a capacitance (WO_x) to be charged over a resistor (LiPSON), the time to load (intercalate) the capacitance up to 90% (τ_{90} , Table 2) can be calculated from $Q(t) = Q_0(1 - \exp(-t/\tau))$ with $\tau = RC$ if the

Table 2. Flux settings for O₂ and N₂ during sputtering of the different LiPSON layers, film thickness d , activation energy E_A , and ionic conductivity σ_{298} at room temperature, the coloration and the bleaching times t_{bc} and t_{cb} in half-cells with a liquid electrolyte, as well as the theoretical time τ_{90} to charge the WO_x layer up to 90% if limited by the resistance of the solid electrolyte.

Sample	O ₂ [sccm]	N ₂ [sccm]	d [nm]	E_A [eV]	σ_{298} [S cm^{-1}]	τ_{90} [s]	t_{bc} [s]	t_{cb} [s]
A2	0	4.8	145	0.23	9.75×10^{-6}	0.47	3235	3069
B1	9	3.2	171	0.51	7.50×10^{-7}	7.2	2431	2361
B2	9	4.8	157	0.66	1.35×10^{-6}	3.7	1554	2090
B3	9	6.4	97	0.29	8.25×10^{-6}	0.38	1156	1808
C2	10	4.8	181	0.53	3.23×10^{-6}	1.8	1527	1416
All solid state	10	4.8	197	0.53 ^{a)}	$3.23 \times 10^{-6a)}$	1.9 ^{a)}	38.0	54.1

^{a)}Based on values obtained from identically prepared C2.

resistance R ($1/\sigma_{298}$) of the LiPSON layer and the capacitance C of WO_x as determined by chronoamperometry are used. In this rough estimation, any resistance of tungsten oxide, interfacial resistances, and capacitances were neglected. It can be seen (Table 2) that $\tau_{90} \ll 10$ s would be realistic for all present samples. The LiPSON layer, therefore, would cause only a subtle limitation of the Li⁺-ion movement, which leads to switching times that are more than acceptable for a smart window.

3.3. Impedance Spectroscopy of EC Half-Cells Glass/FTO/ WO_x /LiPSON in Contact with a Liquid Electrolyte

Impedance spectroscopy was also conducted for cells in contact with LiClO_4 in PC using samples prepared within a focused parameter range (A2, B1–3, C2). As seen earlier, the impedance spectra of the LiPSON layers themselves could be fitted by a parallel R -CPE element and it is expected to find similar semicircle features in contact with WO_x and a supporting electrolyte. The impedance response of WO_x has been quite complex and under investigation since several decades. A full description is beyond the scope of this study and can be found in another study, but it should be noted that the present WO_x layers showed the typical impedance characteristics and could be fit well by the extended Randles circuit (purple lines in **Figure 5**, more details in Figure S2, Supporting Information), which is typically applied for WO_x .^[1,40,43–46] Therefore, two semicircles were expected at high frequencies for the half-cells, the first one for WO_x around $\text{Re}(Z) \approx 35 \Omega$, followed by another one for LiPSON at around $70 \Omega \leq \text{Re}(Z) \leq 100 \Omega$. At low frequencies, starting beyond $\text{Re}(Z) \approx 100 \Omega$, diffusion and bulk transport processes in the electrolyte led to a Warburg or CPE impedance. Just comparing the sizes of the semicircles in the Nyquist plots of the freshly prepared layers in **Figure 5a** with the trend expected by the evaluated conductivities (**Figure 3**, **Table 2**) reveals that sputtering LiPSON on top of WO_x leads to quite different results than expected for the influence of the ionic conductivity measured in the sandwich

structure. The LiPSON layer A2 (highest σ_{298}) should have led to the smallest and B1 (lowest σ_{298}) to the largest semicircle, but in the EC half-cells, A2 showed the largest one and B1 showed (together with B2) the smallest ones. In **Figure 5b**, details of the measured impedance for A2 and B1 together with that measured for WO_x are shown. The typical increasing imaginary part of WO_x toward $\text{Re}(Z) = 0 \Omega$ is preserved for both EC half-cells, followed by the semicircles for WO_x and LiPSON. For B1, the maximum of the second semicircle was found in the same order of magnitude, strongly overlapping at around $\text{Re}(Z) \approx 75 \Omega$, whereas for A2, the second half-circle was found much larger and more separated with a second maximum at around $\text{Re}(Z) \approx 270 \Omega$ (**Figure 5a**). Finally, both impedance spectra rose in a 45° slope as expected for semi-infinite diffusion beyond $\text{Re}(Z) \approx 100 \Omega$ (B1) or $\text{Re}(Z) \approx 500 \Omega$ (A2, **Figure 5c**).

After cycling the EC half-cells ten times between $\pm 1 \text{ V}$, the impedance spectra significantly changed (**Figure 5d**). Semicircles with much higher impedance were observed, indicating a considerably higher charge transfer resistance, which clearly dominated all other contributions. In the initial state (**Figure 5a**), the semicircles for all samples except A2 fell within $\text{Re}(Z) \leq 250 \Omega$, increasing by about a factor 100–25 k Ω after cycling (**Figure 5d**). For A2, this range increased by a factor 2000 from about 500Ω (**Figure 5a**) to $1 \text{ M}\Omega$ (**Figure 5d**). Also, the sequence of charge transfer impedances ($A2 > B3 > C2 > B2, B1$, **Figure 5a**) changed after cycling ($A2 > B1 > B2 > C2 > B3$, **Figure 5d**), but the order still did

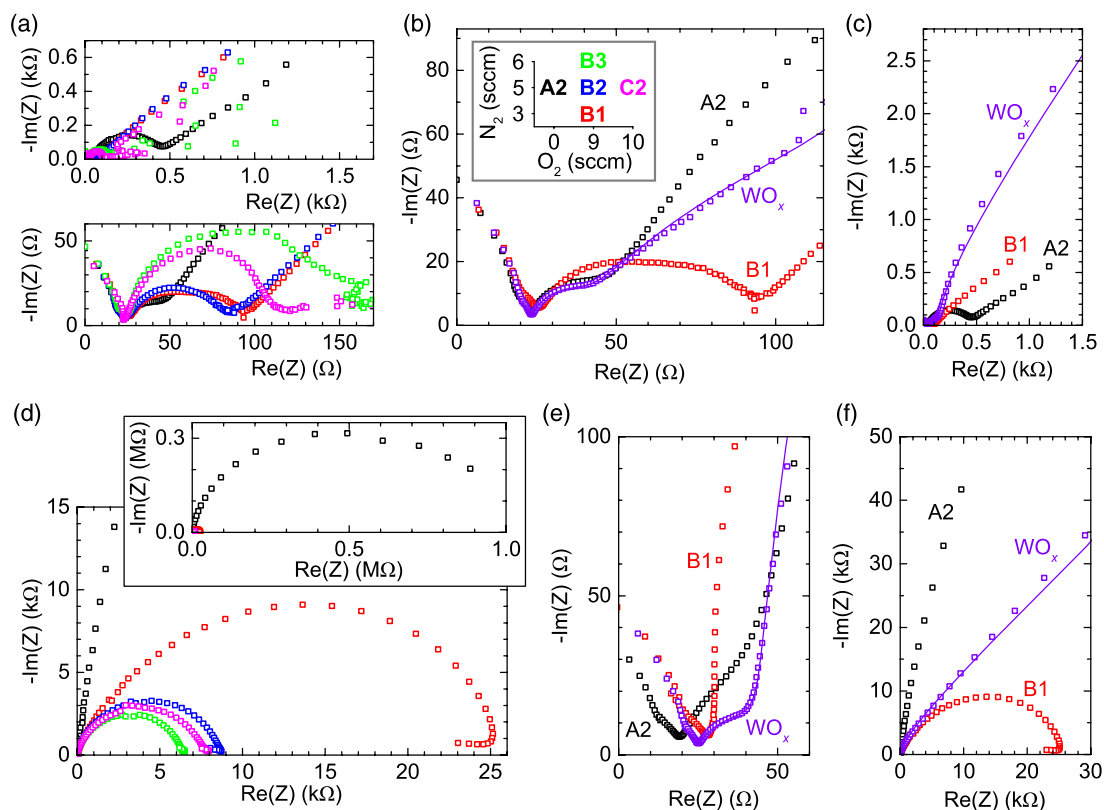


Figure 5. Nyquist plots of the impedance of the a–c) freshly prepared EC half-cells and d–f) after ten cycles at $\pm 1 \text{ V}$. For comparison purposes, the EIS spectra of pure WO_x is also plotted in (b), (c), (e), and (f).

not correlate with the order of LiPSON ionic conductivity ($B1 < B2 < C2 < B3 < A2$, Table 2). The impedance spectra for WO_x equally cycled as the EC half-cells is shown together with the samples with A2 and B1 in Figure 5e,f. The spectra for the cycled pure WO_x did not change much and, in contrast to the spectra for A2 and B1, at $\text{Re}(Z) \geq 40 \Omega$, the bulk transport processes in the electrolyte are still visible.

As no correlation of the observed impedance in half-cells contacted by the liquid electrolyte in Figure 5 was seen with the ionic conductivity measured for the pure LiPSON layers in Figure 3 and Table 2, we conclude that highly resistive interfacial layers must have formed in contact with the liquid electrolyte, in particular during electrochemical cycling. Based on the present experiments alone it could not be decided whether this detrimental interface is located between WO_x and the LiPSON or between the LiPSON and the supporting electrolyte in form of a SEI. From Li^+ -ion batteries, however, it is well known that SEIs play a critical role in the performance of a device and that their influence often changes during cycling.^[22] Therefore, we assign the high resistance and the poor cyclability of the EC half-cells to the formation of an SEI with the liquid electrolyte, which should not come into play in an all-solid-state device.

3.4. Impedance Spectroscopy of the All-Solid-State Device

Impedance spectroscopy of a multilayered all-solid-state device remains a challenging task and an unambiguous assignment of the measured features to physical components of cells is often not possible.^[40] Nevertheless, when compared with the cycled half-cells in contact with a liquid electrolyte (Figure 5d), the temperature-dependent impedance analysis of an all-solid-state device which had been cycled more than 1000 times (Figure 6) allowed a relevant qualitative analysis. The data can be fit by an equivalent circuit similar to that shown in Figure 4d if $(\text{CPE}_{\text{el1}} + \text{CPE}_{\text{el2}})/R_{\text{el}}$ is replaced by an R/CPE group for WO_x and VTi_yO_z each and a CPE element in series for the blocking electrode at lower frequencies. However, the individual contributions are overlapping and cannot be unequivocally assigned to individual physical processes and, therefore, fits

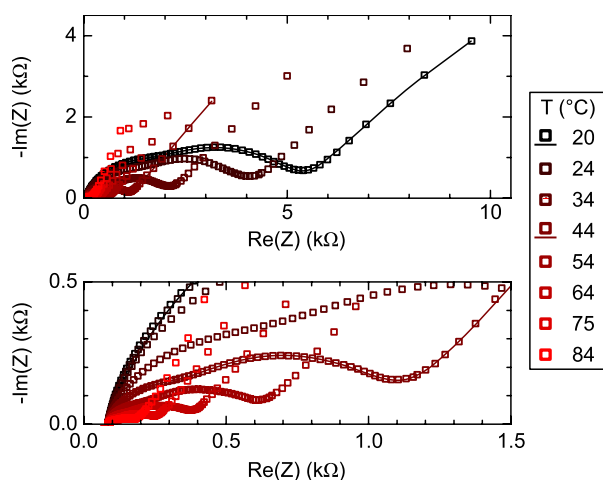


Figure 6. Nyquist plots of the temperature-dependent impedance of an all-solid-state device after more than 1000 cycles.

are only exemplarily shown for 20 and 44 °C. Because all semi-circles become smaller with increasing temperature, it can be concluded that the charge transfer in the device is dominated by ion transport. Despite the fact that the ionic mobility in solids is typically found to be much smaller than in electrolyte solutions, the overall impedance for the all-solid-state device is found equal or even slightly smaller than that of the half-cells in contact with a liquid electrolyte (Figure 5d). Further, in contrast to the cycled half-cells in contact with a liquid electrolyte, the all-solid-state device shows a blocking electrode behavior at lower frequencies, expected for purely ionic transport. A detrimental formation of a resistive interface in the contacts of LiPSON with WO_x or VTi_yO_z does not seem to occur in the all-solid-state case, even not after 1000 cycles.

3.5. Visual Appearance of EC Half-Cells Glass/FTO/ WO_x /LiPSON

The visual appearance in the bleached and the colored state of an EC device is one of the most important characteristics. In the application as smart windows, for example, a high transparency in the bleached state is an indispensable property and a low transparency in the colored state determines the quality of function as a shading device. In Figure 1c, graphical representations of the standard red, green, blue color space (sRGB) values (for numerical data, see Table S1, Supporting Information) calculated from spectra measured in the fully colored and fully bleached state of glass/FTO/ WO_x /LiPSON are shown as schematic representations of the electrodes. As a quantitative measure, the values for the transmittance T_{550} at 550 nm are noted on the right of each sample. Directly apparent is a much smaller EC contrast between the fully colored and bleached states of the devices prepared without O_2 (A) or with high fluxes of both O_2 and N_2 (C3). It is caused by low coloration in the case of A and incomplete bleaching in both cases, A and C3. It represents an unacceptable drawback that these devices cannot be fully colored or bleached even within an hour. The best performance in visual appearance was found for samples prepared in the center of the covered parameter range for 5 sccm flow of N_2 and either 9 sccm (B2) or 10 sccm (C2) flux of O_2 . Half-cells with LiPSON prepared under such conditions have a high optical transparency in the bleached state and a strong dark blue visual appearance in the colored state and, correspondingly, show a high difference in T_{550} . By use of a higher N_2 flux (B3, C3), dark blue of the colored state can be further intensified, but the transparency in the bleached state is reduced, in particular at the higher O_2 flux (C3). In contrast, a decreased N_2 flux leads to a less dark colored state (B1, C1) and a slightly increasing transmittance in the bleached state at higher O_2 flux (C1). It should be emphasized that without any O_2 in the sputtering process (A), the samples show just a small optical change during cycling with low transparency in the bleached state and low coloration in the colored state.

3.6. Transmittance Characteristics of EC Half-Cells Glass/FTO/ WO_x /LiPSON

The transmittance spectra (Figure 7) reveal characteristic differences among the samples. From the bleached state (Figure 7a),

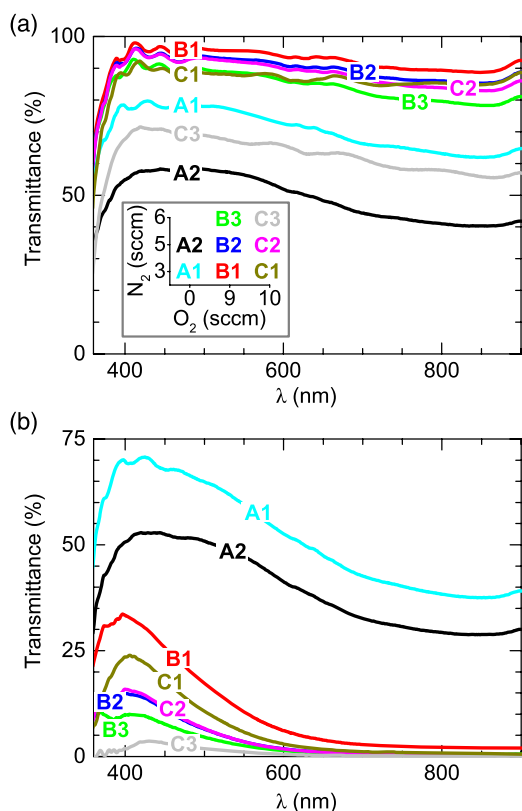


Figure 7. Transmittance spectra of the a) fully bleached and the b) fully colored state of the half-cells under the conditions reported in Table 1.

no apparent spectral differences can be extracted. Spectra of the colored state (Figure 7b), however, indicate a clear influence of the LiPSON deposition conditions (initial states' spectra in SI, Figure S3, Supporting Information). A higher flux of O_2 during preparation leads to significantly more intense coloration $C > B > A$ seen in a decreased transmittance. A higher flux of N_2 during sputter deposition of LiPSON also contributes to increased coloration $3 > 2 > 1$ seen in further reduced transmittance. The decrease in transmittance was particularly strong for wavelengths > 500 nm. A modification of WO_x during the sputter deposition of LiPSON is, thereby, indicated. We assume that the poor performance of type-A half-cells was caused by impact of the LiPSON deposition conditions on the underlying WO_x layer. From a technical point of view, cells are needed with a high transmittance in the bleached state (B1, B2, C1, C2) and a high coloration in the colored state (C3, B3, B2, C2). As an optimum, we find cells B2 and C2, both prepared with a flux of 5 sccm N_2 and 9 sccm or 10 sccm O_2 , respectively.

3.7. Switching Times of EC Half-Cells Glass/FTO/ WO_x /LiPSON

The switching rate of a device is an important parameter. Depending on the area of application, even lower coloration might be acceptable in exchange for higher switching rates. The time-dependent transmittance at 550 nm for potential steps of ± 1 V for 1 h each is shown in Figure 8. Aside from samples A1

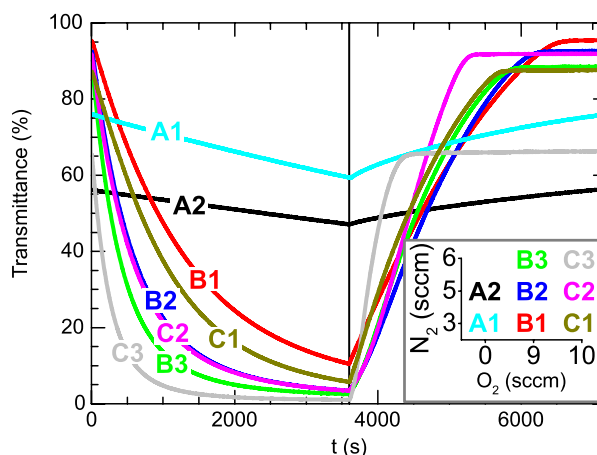


Figure 8. Time-dependent transmittance of EC half-cells at 550 nm for a potential step from 1 V to -1 V on the left and vice versa on the right (the black vertical line denotes the switching point).

and A2, all bleaching processes were finished within 1 h at an applied potential of 1 V, whereas, in the coloration process, most samples show an almost but not quite complete coloration after 1 h at -1 V. Faster bleaching than coloration of WO_x is commonly known and is mainly caused by a barrier at the ion-injecting interface, particularly effective during coloration.^[1] The time needed to reach 90% of the finally achieved transmittance change can be used as a characteristic switching time t for comparison purposes and is easily depicted from measurements like those shown in Figure 8. Sample C3 showed complete coloration and bleaching within 1 h each with a coloration time of $t_{bc} = 750$ s and a bleaching time of $t_{cb} = 599$ s, the shortest among the currently studied samples. However, C3 can just be bleached to a T_{550} value of 74%, leaves a grayish impression (Figure 1), and, thus, cannot be regarded optimum for technical applications. For the samples with optimum spectral characteristics (Section 3.6), B2 and C2, switching times of about 30 min were needed, t_{cb} of 2090 s and 1416 s and t_{bc} of 1554 s and 1527 s, respectively (Table 2). Coloration times t_{bc} were consistently found slightly longer than the bleaching times t_{cb} . Both t_{bc} and t_{cb} decreased for higher fluxes of O_2 ($C < B < A$) or N_2 ($3 < 2 < 1$) during sputter deposition of LiPSON.

As discussed in Section 3.3, the impedance of the cycled EC half-cells did not correspond to the ionic conductivity measured for the LiPSON layers. The overall impedance of half-cells after cycling ($A2 > B1 > B2 > C2 > B3$, Figure 5d), however, perfectly reflected the order of switching times t_{bc} ($A2 > B1 > B2, C2 > B3$, Table 2) with high impedance found for cells of the longest and low impedance for the cells of the shortest t_{bc} . Fitting the large semicircles in Figure 5d) by a simple R -CPE element yielded values between 760 k Ω (A2) and 6.4 k Ω (B3). According to a rough estimation of a time constant (e.g., τ_{90}) proportional to R , such factors would explain a large portion of the significant increase of the switching times t_{bc} and t_{cb} in the half-cells in electrolyte contact compared with τ_{90} , estimated for pure limitation by the resistance of LiPSON. t_{bc} and t_{cb} systematically depended on the LiPSON preparation conditions but did not correlate with its conductivity (Table 2). For the thin layers of less than 200 nm, the resistances are all below

600 Ω , derived from the impedance measurements of the sandwich structures. The much higher resistances calculated from the impedance data of the EC half-cells, therefore, stem from an additional charge transfer resistance.

In summary, sample C2 gave the best spectroelectrochemical results as at almost identical visual appearance (Section 3.5), spectral characteristics (Section 3.6), and t_{bc} , it showed more than 30 % shorter t_{cb} compared with, for example, B2.

3.8. EC Characteristics of an All-Solid-State Cell Glass/FTO/ WO_x/LiPSON/VTi_yO_z/AZO

To demonstrate the use of LiPSON as a solid electrolyte in EC cells and avoid limitations by the interface with a liquid electrolyte, an all-solid-state device was constructed (Figure 1b) with a VTi_yO_z storage layer and an AZO back contact, both sputter deposited subsequently to the LiPSON electrolyte layer (Figure 9). Although the deposition parameters for the VTi_yO_z layer might be improved further, a high quality of the individual layers and the cell stack was obtained. A good material contrast and clear interfaces in SEM indicate an abrupt transition from one material to another without intermixing and all layers appear compact and homogeneous, as shown in Figure 9.

The obtained switching characteristics improved over a significant initialization period of about 150 cycles and then stayed widely constant or slightly improved (see Figure S4 and S5, Supporting Information). From the beginning, the transmittance showed significant changes that stabilized, as shown in Figure 10, with most efficient switching observed at 750 nm. This change and the calculated color obtained from time-dependent spectra are shown during two potential steps (from 10 to −10 V and back to 10 V) for a device after more than 1000 cycles in Figure 10a). The change in transmittance at 750 nm with a ΔT of 38% provides a decent EC contrast. The residual brownish color in the bleached state can be attributed to VTi_yO_z, as can be seen in a comparison with a layer of VTi_yO_z (inset in Figure 10b). The demonstrator all-solid-state EC cell showed a high stability. Even after over 1000 cycles, no degeneration was observed.

The experimental switching times $t_{bc} = 38.0$ s and $t_{cb} = 54.1$ s (Figure 10) are attractively short but are found to be a little longer than the estimated $\tau_{90} = 1.9$ s based on pure limitation by

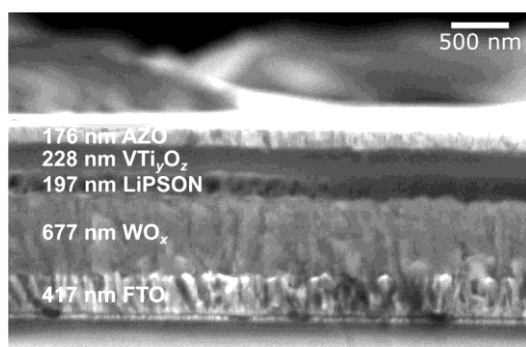


Figure 9. SEM cross section of the all-solid-state device.

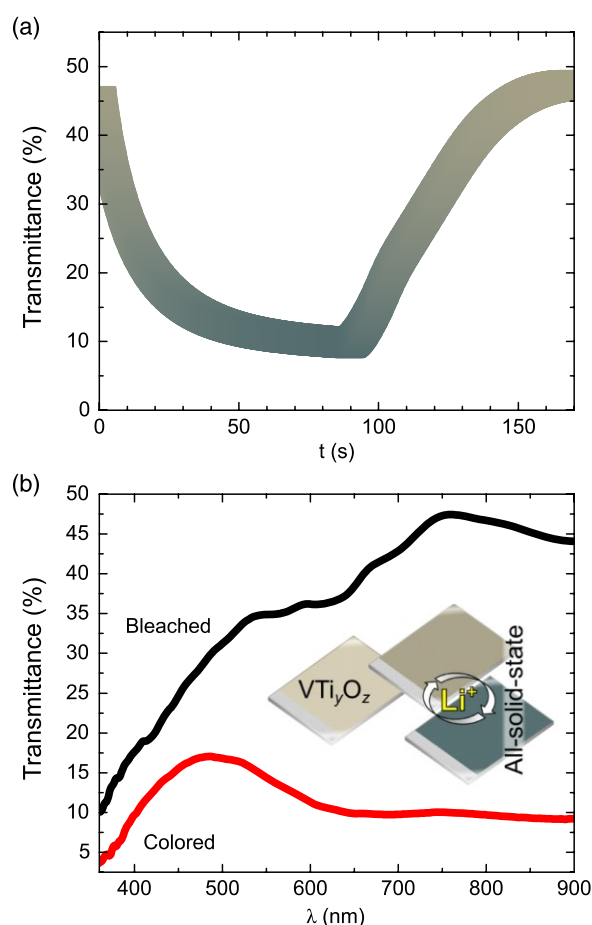


Figure 10. Spectroelectrochemical switching characteristics of an all-solid-state device cycled over 1000 times. a) Time-dependent transmittance at 750 nm during a potential step from 10 V to −10 V and vice versa. The data points are colored by the corresponding calculated RGB values. b) Transmittance spectra for the bleached (black) and colored state (red). The corresponding calculated visual representations as well as that of a VTi_yO_z layer on FTO are shown as inset.

LiPSON ionic conductivity (Table 2), presumably because of factors that were neglected in the simple estimation. Even an as-received WO_x film from EControl-Glas needed a t_{cb} of ≈ 200 s in a three-electrode setup with liquid electrolyte leading, however, to a considerably larger change in transmittance of $\approx 90\%$ at 550 nm (see Figure S1, Supporting Information). A contribution of ion diffusion and/or ionic resistivity within WO_x is, thereby, indicated. Nevertheless, the switching times t_{bc} and t_{cb} in the all-solid-state device were found considerably shorter than for the EC half-cells in contact with a liquid electrolyte with $t > 1000$ s and fit well to the overall lower impedance compared with the half-cells, presumably caused by avoiding SEI formation. Support for this assignment can be drawn from the fast switching and low impedance of the all-solid-state device. Because the preparation conditions of LiPSON for the C2-type half-cell in contact with a liquid electrolyte and the all-solid-state device were identical, the poor performance of the half-cell in contact with the liquid electrolyte could not be caused by any

contact problem at the interface between WO_x and LiPSON, nor by any resistance within LiPSON, but must have been caused by limitations in contact with the liquid electrolyte, indicating formation of an SEI.

4. Conclusion

To investigate the applicability of LiPSON as a solid electrolyte for EC devices, films were sputter deposited onto WO_x substrates and analyzed. Sputtering parameters that were previously optimized toward high ion conductivity could not be applied to depositions on WO_x and had to be adjusted to the chemical sensitivity of WO_x. The chemical composition of LiPSON films prepared under such modified conditions was analyzed by XPS and revealed a new combination of high ionic conductivity for layers with low nitrogen and high oxygen content. The preparation conditions showed a direct influence on the maximum achievable transparency of WO_x in the bleached state and, because of otherwise impractical intercalation times, also on the minimum achievable transparency. Further, a strong dependence of the switching time on the LiPSON preparation conditions was observed for half-cells in contact with a liquid electrolyte, and an additional charge transfer resistance was confirmed by EIS. In comparison with the temperature-dependent EIS measurements of the bare LiPSON layers and results from the all-solid-state device, the increasing resistance for half-cells in contact with a liquid electrolyte was assigned to formation of an SEI. It leads to a high ionic resistance, almost complete blocking of charge transfer, and long coloration/bleaching times for the EC half-cells in contact with a liquid electrolyte. Formation of such a detrimental SEI was not observed in all-solid-state devices, in which LiPSON was contacted by sputter-deposited VTi₂O₇ and the stack completed by an AZO counter contact. In such a device, LiPSON performed well with switching times of about 50 s and a large potential window of ±10 V. We demonstrated stable operation over more than 1000 switching cycles without significant degradation in the spectroelectrochemical characteristics. Further, the proposed stack showed the compatibility of LiPSON with established fabrication technologies for smart windows. Therefore, in contrast to disadvantages in solid-state batteries, because of the formation of a detrimental SEI with metallic lithium, LiPSON can serve as solid electrolyte for all-solid-state EC devices. Because of its high transparency, high ionic conductivity, and reasonable chemical stability against ambient air, LiPSON can be a promising candidate also from a commercial point of view and should be studied further in this context.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors are grateful for financial support by the Federal State of Hesse (via "STORE-E" as part of the LOEWE program of excellence), as well as by Deutsche Forschungsgemeinschaft (via the project "SCHL340/19-1" and

via the GRK 2204 "Substitute Materials for sustainable Energy Technologies"), for experimental support by the MiNa laboratory of LaMa/ZfM (University of Giessen) and for technical support by the machine-shop of the Physics Department (University of Giessen). The authors also thank EControl-Glas GmbH & Co. KG (Plauen, Germany) for providing the FTO/WO_x substrates.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

electrochromism, impedance spectroscopy, interfaces, ion conductors, spectroelectrochemistry

Received: January 25, 2021

Revised: May 26, 2021

Published online:

- [1] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam **1995**.
- [2] EControl-Glas GmbH & Co. KG, *Technical data*, <https://www.ec-smartglass.com/assets/Downloads/ec-smart-glass-2-Technical-Data-EN.pdf> (accessed: November 2020).
- [3] H. Wittkopf, M. Dittmar, *Stahlbau* **2012**, 81, 279.
- [4] A.-L. Larsson, G. A. Niklasson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 84, 351.
- [5] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy* **2017**, 33, 363.
- [6] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, L. Lu, *J. Power Sources* **2018**, 389, 198.
- [7] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, L. Baggetto, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4564.
- [8] K. J. Patel, G. G. Bhatt, J. R. Ray, P. Suryavanshi, C. J. Panchal, *J. Solid State Electron.* **2017**, 21, 337.
- [9] N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalski, T. Ngo, S. Schulz, K. Urbanik, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, 56, 321.
- [10] J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park, *J. Power Sources* **2015**, 282, 299.
- [11] A. Sepúlveda, F. Criscuolo, B. Put, P. M. Vereecken, *Solid State Ionics* **2019**, 337, 24.
- [12] D.-L. Xiao, J. Tong, Y. Feng, G.-H. Zhong, W.-J. Li, C.-L. Yang, *Solid State Ionics* **2018**, 324, 202.
- [13] I. Y. Cha, S. H. Park, J. W. Lim, S. J. Yoo, Y.-E. Sung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 108, 22.
- [14] S. Oukassi, C. Giroud-Garampon, C. Dubarry, C. Ducros, R. Salot, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 145, 2.
- [15] Y. Xiao, X. Zhong, J. Guo, C. Zhou, H. Zuo, Q. Liu, Q. Huang, Q. Zhang, X. Diao, *Electrochim. Acta* **2018**, 260, 254.
- [16] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Solid State Ionics* **2015**, 282, 63.

- [17] P. López-Aranguren, M. Reynaud, P. Gluchowski, A. Bustinza, M. Galceran, J. M. López del Amo, M. Armand, M. Casas-Cabanas, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 445.
- [18] S. Kalnaus, A. S. Westover, M. Kornbluth, E. Herbert, N. J. Dudney, *J. Mater. Res.* **2021**, 3, 16.
- [19] C. S. Nimisha, G. M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan, D. C. Cameron, *Solid State Ionics* **2011**, 185, 47.
- [20] Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiß, M. Geiß, C. Lupó, A. Polity, S. Zhou, J. Obel, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* **2017**, 254, 1600088.
- [21] F. Michel, F. Kuhl, M. Becker, J. Janek, A. Polity, *Phys. Status Solidi B* **2019**, 256, 1900047.
- [22] F. Michel, M. Becker, J. Janek, A. Polity, *Phys. Status Solidi B* **2019**, 257, 1900336.
- [23] N. Mascaraque, H. Takebe, G. Tricot, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, 405, 159.
- [24] N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, F. Muñoz, A. Durán, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Res.* **2015**, 30, 2940.
- [25] Ö. D. Coşkun, G. Atak, *Thin Solid Films* **2018**, 662, 13.
- [26] PEC-Cells – PECC-2, <http://zahner.de/products/photoelectrochemistry/pec-cells.html> (accessed: April 2021).
- [27] Y. Su, J. Zhang, S. Shokhovets, A. Polity, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* **2017**, 254, 1600424.
- [28] T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1932**, 33, 73.
- [29] C. Wyman, P. P. Sloan, P. Shirley, *J. Comput. Graph. Tech.* **2013**, 2, 1.
- [30] C. Lupo, F. Eberheim, D. Schlettwein, *J. Mater. Sci.* **2020**, 55, 14401.
- [31] L. Berggren, J. C. Jonsson, G. A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 83538.
- [32] D. Dini, F. Decker, E. Masetti, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 647.
- [33] J. Bates, *Solid State Ionics* **1992**, 53–56, 647.
- [34] X. Yu, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 524.
- [35] J. D. LaCoste, A. Zakutayev, L. Fei, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 3651.
- [36] L. Le Van-Jodin, A. Claudel, C. Secouard, F. Sabary, J.-P. Barnes, S. Martin, *Electrochim. Acta* **2018**, 259, 742.
- [37] Y. Hamed Jouybari, F. Berkemeier, A. Schäfer, G. Schmitz, *J. Power Sources* **2018**, 394, 160.
- [38] P. D. Mani, S. Saraf, V. Singh, M. Real-Robert, A. Vijayakumar, S. J. Duranceau, S. Seal, K. R. Coffey, *Solid State Ionics* **2016**, 287, 48.
- [39] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, I. Chevalier, *Solid State Ionics* **2013**, 253, 151.
- [40] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ **2005**.
- [41] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 911.
- [42] Z. Zheng, S. Song, Y. Wang, *Solid State Ionics* **2016**, 287, 60.
- [43] E. A. Rojas-González, G. A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 53103.
- [44] M. Strømme Mattsson, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 261.
- [45] C. Bohnke, O. Bohnke, *Solid State Ionics* **1990**, 39, 195.
- [46] C. Ho, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 343.

3.2.3 Einordnung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kooperation mit dem ersten Physikalischen Institut der JLU eine WO_x -kompatible Präparation von LiPSON etabliert. Im Gegensatz zu den Versuchen mit LiPON können mit den erarbeiteten Sputterparametern bei vergleichbarer ionischer Leitfähigkeit reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Um die elektrochromen Eigenschaften des WO_x zu konservieren musste ein Sputterprozess mit Zugabe von Sauerstoff gewählt werden. Die daraus erzielten Kombinationen aus Li, P, S, O und N zeigen einen niedrigen Stickstoff- und hohen Sauerstoffgehalt und erlangen zwar nicht die bekannten Spitzenwerte für die ionische Leitfähigkeit [31], stellen aber das Optimum aus dieser, einer hohen optischen Transparenz und der Erhaltung der optischen Schalteigenschaften des WO_x dar.

Die sukzessive Evaluierung der Impedanzspektren aus den Präparationen auf dem Weg zum komplett festphasigen System hat einen äußerst wichtigen Gesichtspunkt freigelegt: Bei der Charakterisierung von LiPSON in Verbindung mit einer Elektrolytlösung von LiClO_4 in Propylencarbonat (PC) als Hilfsmittel zur Analyse und elektrischen Kontaktierung kommt es zur Ausbildung einer SEI. Diese bestimmt maßgeblich die Charakteristika der gesamten Halbzelle und würde zu falschen Einschätzungen bei der Bestimmung der Eigenschaften von LiPSON aus solchen Experimenten führen. Die daraus abgeleiteten Kenndaten der Zelle sind somit irreführend und wenig ermutigend für eine Anwendung als ionenleitende Kontaktphase. Im komplett festphasigen Aufbau einer vollständigen Zelle hingegen zeigt LiPSON sehr schnelle Schaltzeiten von ca. 50 s und einen großen anwendbaren Potentialbereich von bis zu ± 10 V. Selbst nach über 1000 Schaltzyklen konnte keine nennenswerte Degeneration festgestellt werden. In Verbindung mit der hohen Transparenz und der chemischen Stabilität an Umgebungsluft ist LiPSON ein hochinteressanter Kandidat für den Einsatz in elektrochromen Scheiben.

Die zugrunde liegende Architektur des Zellaufbaus basiert, abgesehen vom LiPSON selbst, auf bereits kommerziell eingesetzten Materialien und Methoden. Die Etablierung von Parametern für eine erfolgreiche Präparation auf WO_x von EControl-Glas zeigt zum einen die Kompatibilität der Materialien zueinander auf und eröffnet zum anderen Perspektiven für industrielle Entwicklungen.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit dem Ziel, den Weg für die Herstellung komplett festphasiger elektrochromer Systeme zu ebnet, und der wissenschaftlichen Aufgabenstellung, die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Materialien im Gesamtsystem eines elektrochromen Bauteils besser zu verstehen, wurden im Rahmen der Promotion verschiedene Strategien parallel verfolgt.

In Kooperation mit dem ersten Physikalischen Institut der JLU und mit der Unterstützung durch die Firma EControl-Glas GmbH und Co. KG (Plauen) wurde die Präparation von LiPSON auf und in Verbindung mit WO_x auf Basis von qualitativ hochwertigen Glas | FTO | WO_x -Substraten erarbeitet und optimiert. Nach ausführlicher elektrochemischer Charakterisierung von Schichten und Halbzellen konnte dann auf Grundlage dieser Erkenntnisse der Prototyp einer komplett festphasigen elektrochromen Zelle unter Verwendung von VTi_yO_z als Gegenelektrode und AZO als TCO wiederum in Zusammenarbeit mit der AG Polity aufgebaut und anschließend detailliert (spektro-)elektrochemisch analysiert werden.

Die erste Herausforderung zeigte sich bei der Deposition des LiPSON auf den WO_x Schichten, die ihre vorab guten elektrochromen Eigenschaften verloren hatten. Die von den Kooperationspartner*innen hinsichtlich ionischer Leitfähigkeit optimierten Präparationsbedingungen [31, 44] mussten daher verworfen und unter Berücksichtigung des Einflusses auf das WO_x neu erarbeitet werden. Analog zu den Beobachtungen bei der LiPSON-Deposition auf WO_x konnten auch beim VTi_yO_z nicht die zuvor etablierten Parameter für die Abscheidung mittels Magnetron-Sputtern [45] verwendet werden. Die daraufhin angepassten, aber noch nicht final optimierten Bedingungen erhielten zwar wie angestrebt die Schalteigenschaften des WO_x , aber es trat eine permanente gelbliche Verfärbung des VTi_yO_z auf, was weitere Optimierungsmöglichkeiten nahelegt. Dennoch zeigt bereits der zuletzt etablierte komplett festphasige Prototyp nach über 1000 Zyklen keine Degeneration und hat mit einer Belastbarkeit von ± 10 V eine hohe Stabilität und Kurzschlussfestigkeit. Die Schaltgeschwindigkeit ist mit unter 60 s bestens geeignet für eine Anwendung als *Smart-Window*.

Um die elektrochromen Eigenschaften des Gesamtsystems zu verbessern und die nötigen Optimierungen beim Fortsetzen des Schichtaufbaus nach der Deposition des LiPSONs zu reduzieren, wurde nach einer Methode gesucht, um NiO im gegebenen Kontext möglichst effektiv aufzubringen. Da sich sowohl beim Sputtern von LiPSON oder auch LiPON³ und VTi_yO_z gezeigt hat, dass der Prozess nur mit hohen Aufwänden kompatibel zu WO_x gestalten werden kann, wurde generell nach einer Alternative zu vakuumbasierten Techniken mit niedrigen extern zugeführten Temperaturen gesucht. Es zeigte sich, dass auf SCS basierende Materialsynthesen interessante Möglichkeiten in dieser Hinsicht bieten, da Reaktionen bei weitaus niedrigeren zugeführten Temperaturen initiiert werden können als normalerweise benötigt. Mit einer Synthesetemperatur von 230 °C für das NiO konnte diese in einen Bereich gesenkt werden, in dem die vorpräparierten Substrate, wie Tests gezeigt haben, keine nachhaltige Veränderung erfahren. Ebenso haben Versuche, LiPSON den verwendeten Lösungsmitteln Aceton und Ethanol auszusetzen, die Beständigkeit gegenüber diesen gezeigt. Durch das gezielte Einstellen der Verhältnisse der Komponenten in der Präkursorlösung wird kein zusätzlicher Sauerstoff aus der Umgebungsluft für die Reaktion benötigt. Die Synthese könnte somit in inerter Atmosphäre durchgeführt werden, um einen Kontakt zur Umgebungsluft zu vermeiden – auch wenn durch Luftfeuchtigkeit sehr wahrscheinlich nur die Oberflächenrauheit des LiPSON zunimmt und die Schichten bzw. die Halbzellen mit WO_x keine Beschädigung erfahren. Der in Kapitel 3.1.3 bereits angesprochene Wasseranteil in der Lösung sollte aus dem gleichen Grund keine Gefährdung darstellen. Der Wasseranteil im Präkursor ergibt sich aus den Verunreinigungen des jeweiligen Lösungsmittels und des Nickelnitrathexahydrats. Wie in 2.5.2 bereits angeführt, ist der Anteil durch das Lösungsmittel gering und könnte durch vorherige Trocknung weiter reduziert werden. Die Frage, inwieweit das Wasser des Nickelnitrathexahydrats sich in die Lösung begibt und Einfluss auf den festphasigen Elektrolyten nehmen kann, bleibt zunächst offen. Letztendlich steht der Versuch, die NiO Synthese direkt auf LiPSON auszuführen, noch aus.

³ Da sich neben den bereits ausgeführten Vorteilen von LiPSON gezeigt hat, dass die Präparation von LiPON auf WO_x nur schlecht reproduzierbar durchgeführt werden kann, wurden die Versuche eingestellt. Zwar konnten mit LiPON Ergebnisse erzielt werden, die sich sowohl optisch als auch elektrochemisch im Rahmen der Ergebnisse von Proben mit LiPSON bewegten, die aber bei gleichbleibenden Sputterparametern variierten. Die mit LiPON erzielten Ergebnisse bieten keinen Mehrwert für die wissenschaftliche Arbeit und sind von daher nicht weiter ausgeführt.

5 Ausblick

Durch die Verwendung einer neuen und einfachen Methode zur Präparation von NiO-Schichten wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem kostengünstig und energieeffizient Schichten mit exzellenten elektrochromen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden können. Die hohe Kapazität pro Volumen respektive pro Gramm macht das so erhaltene NiO auch für den Einsatz als Superkondensator interessant und sollte in diesem Kontext weiter untersucht werden [46–48]. Die notwendigen Voraussetzungen für eine kompatible Deposition auf LiPSO₂ sollten vorliegen und der Präparation eines vollständig festphasigem Zellprototyps mit NiO nichts mehr im Wege stehen. Da dabei eine andere Oberfläche als FTO vorliegt, sind die Parameter für die Rotationsabscheidung sicherlich noch zu optimieren. Die finale Deposition des AZOs als transparenter Rückkontakt hat bei den Prototypen mit VTi₂O₇ bereits hervorragend funktioniert und sollte sich direkt auf den Schichtaufbau mit NiO übertragen lassen.

Da elektrochrome Fenster in unterschiedlichen Abmessungen benötigt werden und somit auch angefertigt werden müssen, waren die Vakuumkammern bei EControl-Glas für Scheiben von 4 m x 5 m ausgelegt. Sowohl die Evakuierung einer solch großen Kammer als auch die Erzeugung des Plasmas für den Sputterprozess bringen einen hohen Energieverbrauch mit sich. In Kombination mit bereits etablierten zum Sputtern alternativen Methoden für die Herstellung von elektrochromem WO₃ bei moderaten Temperaturen aus Lösung [49, 50] könnten so bereits zwei der drei Hauptkomponenten eines elektrochromen Systems recht einfach und ohne Vakuumprozesse hergestellt werden.

Für den transparenten Rückkontakt, z. B. für AZO, existieren bereits viele Synthesen mit denen auf Basis einer SCS bei moderaten externen Temperaturen und ohne komplexe Apparaturen und Vakuum dünne Schichten hergestellt werden können [35, 51–54]. Die Depositionsbedingungen müssten bei Anwendung auf NiO oder WO₃ (wenn man den Schichtaufbau umdreht) ebenfalls noch angepasst werden. Dann könnten aber auch die TCO-Schichten lösungsbasiert abgeschieden werden. Somit wäre aktuell nur die Präparation des festphasigen Lithiumionenleiters als Vakuumprozess nicht ersetzbar. Die SCS bietet auch hier vielversprechende und interessante Ansätze, wobei an dieser Stelle

insbesondere der Übersichtsartikel von 2015 zum Thema SCS für die Energiespeicherung und -konvertierung zu nennen ist [41]. Wie dort gezeigt können eine ganze Reihe komplexere Oxide in Verbindung mit Lithium, wie $\text{K}_{0.80}\text{Ti}_{1.733}\text{Li}_{0.267}\text{O}_4$, Li_4SiO_4 oder $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, bereits erfolgreich auf diese Art synthetisiert werden. Das LiPSON, das im komplett festphasigen System zum Einsatz gekommen ist, hat die Summenformel $\text{Li}_{1.011}\text{P}_{0.555}\text{S}_{0.006}\text{O}_{2.000}\text{N}_{0.015}$ und ist somit im Wesentlichen ein mit Schwefel und Stickstoff versetztes Lithiumphosphoroxid und reiht sich gut in den Bereich ein, der stöchiometrisch bereits durch das Verfahren erzielt werden konnte [35, 36, 39, 41, 54–56]. Im Allgemeinen zeigt die anwachsende Anzahl der Publikationen und Zitate mit den Schlagworten **combustion** AND **synthes** im *Web of Science* (oder siehe auch [36]) das hohe Potential der SCS, so dass davon ausgegangen werden kann, dass in naher Zukunft auch LiPSON auf dieser Basis hergestellt werden kann.

Die vorliegende Arbeit liefert wichtige Erkenntnisse über die spektro-elektrochemischen Prozesse von WO_x im Kontakt mit LiPSON als festphasigem oder LiClO_4 in PC als flüssigem Elektrolyten und öffnet den Weg für die weitere Forschung an komplett festphasigen elektrochromen Systemen auf Basis von LiPSON. Die erzielte Kontakteinstellung von LiPSON zu WO_x liefert Parameter für den Sputterprozess von LiPSON mit optimaler Kompatibilität für die Präparation und hohen Schaltgeschwindigkeiten in komplett festphasigen Zellen. Die Resultate aus der entwickelten CS für NiO zeigt neue Potentiale für weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Niedrigtemperatursynthesen auf und stellt ein Herstellungsverfahren mit hoher Effizienz, sowohl im Sinne der elektrochromen Eigenschaften, als auch im Sinne der Energiebilanz dar. In mehrfacher Hinsicht zeigen sich in den Ergebnissen dieser Arbeit mögliche Wege zur Optimierung und Verbesserung bestehender kommerzieller Systeme. Es ist sowohl eine Erhöhung des Komforts durch schnelleres Schalten und höhere Verdunklungsgrade als auch eine Senkung des Preises durch reduzierte Produktionskosten möglich. Letztlich kann dies dazu beitragen *Smart-Windows* im Allgemeinen attraktiver machen, somit die Verbreitung zu fördern und den Energiebedarf durch Kühlen oder Heizen von Gebäuden nachhaltig zu senken.

6 Literaturverzeichnis

1. European Commission, *Energy 2020: A strategy for competitive, sustainable, and secure energy*, Luxembourg, Publications Office.
2. Norddeutscher Rundfunk, *Tagesschau.de - Energiekrise*,
<https://www.tagesschau.de/search/?searchText=Energiekrise> (letzter Zugriff: März, 2023).
3. Deutsche Presse-Agentur, *Wirtschaftsminister: Größte Energiekrise in Deutschland*,
<https://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/gas-wirtschaftsminister-groesste-energiekrise-in-deutschland-dpa.urn-newsml-dpa-com-20090101-220728-99-187235> (letzter Zugriff: März, 2023).
4. European Commission, *Amtsblatt der Europäischen Union*, 53(L 153), 1–35 (2010).
5. European Commission, *Amtsblatt der Europäischen Union*, 61(L 156), 75-91 (2018).
6. U. Persson and S. Werner, *Stratego Enhanced Heating & Cooling Plans* (2015).
7. K. K. G, S. Saboor, V. Kumar, K.-H. Kim and A. Babu T. P., *Energy Build.*, 173, 326–336 (2018).
8. CORDIS Forschungsergebnisse der EU, *Switch2save*,
<https://cordis.europa.eu/project/id/869929/de> (letzter Zugriff: März, 2023).
9. EControl-Glas GmbH & Co. KG, *ECONTROL® - Referenzen*,
<https://web.archive.org/web/20191013154448/https://www.econtrol-glas.de/referenzen/objektgalerie/> (letzter Zugriff: März, 2023).
10. Vetrotech Saint-Gobain International AG, *Fallstudien*,
<https://www.sageglass.com/de/fallstudie> (letzter Zugriff: März, 2023).
11. fensterversand.com, *Intelligentes Glas – die Zukunft unserer Fenster*,
<https://www.fensterversand.com/info/verglasung/intelligentes-glas.php> (letzter Zugriff: März, 2023).
12. energie-fachberater.de, *Wie hoch sind die Kosten für neue Fenster?*,
<https://www.energie-fachberater.de/fassade/fenster/wie-hoch-sind-die-kosten-fuer-neue-fenster.php> (letzter Zugriff: März, 2023).

13. Polarstern GmbH, *Energieeffiziente Fenster: Alles, was du wissen musst.*,
<https://www.polarstern-energie.de/magazin/artikel/energieeffiziente-fenster-alles-was-du-wissen-musst/> (letzter Zugriff: März, 2023).
14. K. Xu, *Chem. Rev.*, 104(10), 4303–4417 (2004).
15. P. M. S. Monk, D. R. Rosseinsky and R. J. Mortimer, *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge, Cambridge University Press (2007).
16. M. Vasilopoulou, I. Kostis, N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, A. Douvas, N. Boukos, S. Kennou and D. Davazoglou, *J. Phys. Chem. C*, 118(24), 12632–12641 (2014).
17. M. Gies, F. Michel, C. Lupó, D. Schlettwein, M. Becker and A. Polity, *J. Mater. Sci.*, 56(1), 615–628 (2021).
18. C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 564, 1–38 (2014).
19. M. A. Arvizu, H.-Y. Qu, U. Cindemir, Z. Qiu, E. A. Rojas-González, D. Primetzhofer, C. G. Granqvist, L. Österlund and G. A. Niklasson, *J. Mater. Chem. A*, 7(6), 2908–2918 (2019).
20. K. J. Patel, G. G. Bhatt, J. R. Ray, P. Suryavanshi and C. J. Panchal, *J. Solid State Electr.*, 21(2), 337–347 (2017).
21. J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung and S. Park, *J. Power Sources*, 282, 299–322 (2015).
22. A. Sepúlveda, F. Criscuolo, B. Put and P. M. Vereecken, *Solid State Ionics*, 337, 24–32 (2019).
23. D.-L. Xiao, J. Tong, Y. Feng, G.-H. Zhong, W.-J. Li and C.-L. Yang, *Solid State Ionics*, 324, 202–206 (2018).
24. I. Y. Cha, S. H. Park, J. W. Lim, S. J. Yoo and Y.-E. Sung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 108, 22–26 (2013).
25. S. Oukassi, C. Giroud-Garampon, C. Dubarry, C. Ducros and R. Salot, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 145, 2–7 (2016).
26. Y. Xiao, X. Zhong, J. Guo, C. Zhou, H. Zuo, Q. Liu, Q. Huang, Q. Zhang and X. Diao, *Electrochim. Acta*, 260, 254–263 (2018).
27. Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek and B. K. Meyer, *Solid State Ionics*, 282, 63–69 (2015).

28. P. López-Aranguren, M. Reynaud, P. Głuchowski, A. Bustinza, M. Galceran, J. M. López del Amo, M. Armand and M. Casas-Cabanas, *ACS Energy Lett.*, 6(2), 445–450 (2021).
29. S. Kalnaus, A. S. Westover, M. Kornbluth, E. Herbert and N. J. Dudney, *J. Mater. Res.*, 3(3), 16 (2021).
30. C. S. Nimisha, G. M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan and D. C. Cameron, *Solid State Ionics*, 185(1), 47–51 (2011).
31. F. Michel, F. Kuhl, M. Becker, J. Janek and A. Polity, *Phys. Status Solidi B*, 256(10), 1900047 (2019).
32. N. Mascaraque, H. Takebe, G. Tricot, Fierro, José Luis G., A. Durán and F. Muñoz, *J. Non-Cryst. Solids*, 405(4), 159–162 (2014).
33. N. Mascaraque, Fierro, José Luis G., F. Muñoz, A. Durán, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Mater. Res.*, 30(19), 2940–2948 (2015).
34. F. Michel, M. Becker, J. Janek and A. Polity, *Phys. Status Solidi B*, 257(3), 1900336 (2019).
35. E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato and R. Branquinho, *Chemistry*, 26(42), 9099–9125 (2020).
36. F. Deganello and A. K. Tyagi, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 64(2), 23–61 (2018).
37. X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang and H. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92(6), 628–633 (2008).
38. S. Bai, M. Cao, Y. Jin, X. Dai, X. Liang, Z. Ye, M. Li, J. Cheng, X. Xiao, Z. Wu, Z. Xia, B. Sun, E. Wang, Y. Mo, F. Gao and F. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, 4(6) (2014).
39. M.-G. Kim, J. W. Hennek, H. S. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(28), 11583–11593 (2012).
40. Y. Zhang and Z. Li, *Ceram. Int.*, 42(5), 6360–6368 (2016).
41. F.-T. Li, J. Ran, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *Nanoscale*, 7(42), 17590–17610 (2015).
42. D. R. Lide, Editor, *CRC Handbook of chemistry and physics on CD-ROM*, Boca Raton, Fla., CRC Press (2010).
43. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), *GESTIS-Stoffdatenbank*, <https://gestis.dguv.de/> (letzter Zugriff: März, 2023).

44. S. P. Schneider, *Untersuchung von elektrochromen Schichten aus elektrochemisch abgeschiedenem Nickeloxid und von LiPSON als transparentem, festphasigen Li⁺-Ionenleiter: Bericht zum Spezialisierungsmodul „Angewandte Materialphysik“ (MatWiss-MS 04) (WiSe 16/17).*
45. J. Stiebich, *Elektrochrome Beschichtungen: Herstellung und Analyse von elektrochromen Metalloxiden: Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften, Justus-Liebig-Universität Gießen (Oktober 2009).*
46. X. Zhang, W. Shi, J. Zhu, W. Zhao, J. Ma, S. Mhaisalkar, T. L. Maria, Y. Yang, H. Zhang, H. H. Hng and Q. Yan, *Nano Res.*, 3(9), 643–652 (2010).
47. C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao and L. Shen, *J. Mater. Chem.*, 19(32), 5772 (2009).
48. L. Kunhikrishnan, R. Shanmugham and G. Sivashanmugam, *J. Solid State Electr.*, 25(8-9), 1–11 (2021).
49. B. Zhao, X. Zhang, G. Dong, H. Wang and H. Yan, *Ionics*, 21(10), 2879–2887 (2015).
50. T. H. Q. Nguyen, F. Eberheim, S. Göbel, P. Cop, M. Eckert, T. P. Schneider, L. Gümbel, B. M. Smarsly and D. Schlettwein, *Appl. Sci.*, 12(5), 2327 (2022).
51. D. Zhang, A. H. Alami and W. C. H. Choy, *Solar RRL*, 6(1), 2100830 (2022).
52. Y. Zhang, S.-W. Ng, X. Lu and Z. Zheng, *Chem. Rev.*, 120(4), 2049–2122 (2020).
53. M. Morales-Masis, S. de Wolf, R. Woods-Robinson, J. W. Ager and C. Ballif, *Adv. Electron. Mater.*, 3(5), 1600529 (2017).
54. K. Zilberberg, J. Meyer and T. Riedl, *J. Mater. Chem. C*, 1(32), 4796 (2013).
55. W. Wen and J.-M. Wu, *RSC Adv.*, 4(101), 58090–58100 (2014).
56. M.-G. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti and T. J. Marks, *Nat. Mater.*, 10(5), 382–388 (2011).

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich auf meinem Weg bis zum Ende dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt vor allem:

Prof. Dr. Schlettwein, der mich in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen und mir die Chance für diese Doktorarbeit gegeben hat. Er hat mir nicht nur die Freiheit gegeben mich auszuprobieren, sondern mir auch weit über meine Zeit an der Universität hinaus mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Vielen Dank für die Geduld und das Verständnis, wenn es neben Familie und Beruf mal wieder etwas länger gedauert hat, bis man von mir was gehört hat.

Dr. Angelika Polity für die gelungene Kooperation innerhalb des Promotionsprojekts zu den Festelektrolyten, die Aufnahme in die Sputtergruppe und das Anfertigen des Zweitgutachtens für diese Arbeit. Auch vielen Dank an alle Kollegen aus der Gruppe für die lockere Atmosphäre und eure Zeit, insbesondere geht hier mein Dank an Yurong Su, Martin Becker, Fabian Michel und Florian Kuhl.

Florian Eberheim für den Mut bei der Erforschung einer neuen Nickeloxid Präparationsmethode mit einzusteigen und das Projekt zielstrebig mit zum Erfolg geführt zu haben.

Des Weiteren, Pascal Schweizer für die Unterstützung bei den Aufgaben in der Arbeitsgruppe neben der Promotion, sowie Silvia Schmandt dafür stets eine helfende Hand frei zu haben. Außerdem allen weiteren Mitgliedern aus der Arbeitsgruppe Schlettwein, für die tolle Atmosphäre, den regen wissenschaftlichen Austausch und auch die gemeinsame private Zeit.

Außerdem danke ich meiner Mutter und meinem Vater dafür, dass sie mich immer dabei unterstützt haben den Weg bis zum Ende zu gehen und unserer Heigenbrückener Familie für den kontinuierlichen Rückhalt. Meiner Katharina, meiner Malina und meinem Milan gilt natürlich ein ganz besonderer Dank, den ich nicht in Worte fassen kann und am besten damit zum Ausdruck bringe nicht mehr so viel zu schreiben, sondern endlich fertig zu sein. Danke!

Anhang zur Publikation I

Im Folgenden findet sich eine Kopie des Anhangs zur Publikation „Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices“ aus Kapitel 1.1.1 und ein Erratum bezüglich der Einheiten bei den Mengenangaben bei der Synthese.

Supplementary Information

Facile Low-Temperature Synthesis of Nickel Oxide by an Internal Combustion Reaction for Applications in Electrochromic Devices

Christian Lupo ^a, Florian Eberheim ^a and Derck Schlettwein ^{*a}

^a *Justus-Liebig-University Giessen, Institute of Applied Physics and Center of Materials Research (LaMa),
Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany.*

** corresponding author; email: schlettwein@uni-giessen.de*

Calculation of RGB Colours from Transmission Spectra

Preparation of Data

In preparation for the calculations, the experimental transmission spectra (see main part) are linearly interpolated to provide the same wavelength resolution as data of the D65 reference spectra, if necessary. Because our data has a high resolution, a simple linear interpolation is sufficient. For lower resolutions as the provided D65 data, a more complicated fitting procedure may be necessary.

Calculation of $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ values

In order to perform an accurate but fast evaluation, we use a method of the NVIDIA cooperation to calculate $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ values from the experimental transmission data, which correspond to the $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ values defined by CIE. The code presented here is C++ style but can easily translated into other programming languages. The input named *wave*, carries a wavelength from the D65 spectra in each iteration and covers the spectra of the visual range for the purpose of calculating RGB values [1]. (The original code and more details can be found in [2]). The output values are *std_fit_x*, *std_fit_y* and *std_fit_z*:

```
for (wave = 380; wave < 780; wave++) {  
    float64 t1, t2, t3, std_fit_x;  
    t1 = (wave-442.0)*((wave<442.0)?0.0624:0.0374);  
    t2 = (wave-599.8)*((wave<599.8)?0.0264:0.0323);  
    t3 = (wave-501.1)*((wave<501.1)?0.0490:0.0382);  
    std_fit_x = 0.362*exp(-0.5*t1*t1) + 1.056*exp(-0.5*t2*t2) - 0.065*exp(-0.5*t3*t3)  
  
    float64 t1, t2, t3, std_fit_y;  
    t1 = (wave-568.8)*((wave<568.8)?0.0213:0.0247);  
    t2 = (wave-530.9)*((wave<530.9)?0.0613:0.0322);  
    std_fit_y = 0.821*exp(-0.5*t1*t1) + 0.286*exp(-0.5*t2*t2);  
  
    float64 t1, t2, t3, std_fit_z;  
    t1 = (wave-437.0)*((wave<437.0)?0.0845:0.0278);  
    t2 = (wave-459.0)*((wave<459.0)?0.0385:0.0725);  
    std_fit_z = 1.217*exp(-0.5*t1*t1) + 0.681*exp(-0.5*t2*t2);  
}
```

Calculation of XYZ values

The same for-loop above can be directly used to calculate the sums of the $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ values multiplied with the measured transmission values in percent $T(\lambda)$ and with the D65 values $S(\lambda)$ and for the factor k just by multiplying $S(\lambda)$ with $\bar{y}(\lambda)$. Subsequent to the loop the sums are normalized by dividing by k to yield the XYZ tristimulus values [3–5].

$$X = \frac{1}{k} \sum_{\lambda} T(\lambda) \tilde{x}(\lambda) S(\lambda)$$

$$Y = \frac{1}{k} \sum_{\lambda} T(\lambda) \tilde{y}(\lambda) S(\lambda)$$

$$Z = \frac{1}{k} \sum_{\lambda} T(\lambda) \tilde{z}(\lambda) S(\lambda)$$

$$k = \sum_{\lambda} S(\lambda) \tilde{y}(\lambda)$$

Calculation of *RGB* values

Finally, the *XYZ* tristimulus values are converted into *RGB* values or, more precisely, into sRGB values. We chose sRGB, the most common standard for monitors providing a high compatibility in displaying the results on a screen [6]:

```

FLOAT VAR_X, VAR_Y, VAR_Z, VAR_R, VAR_G, VAR_B;
VAR_X = X / 100;
VAR_Y = Y / 100;
VAR_Z = Z / 100;

VAR_R = VAR_X * 3.2406 + VAR_Y * -1.5372 + VAR_Z * -0.4986;
VAR_G = VAR_X * -0.9689 + VAR_Y * 1.8758 + VAR_Z * 0.0415;
VAR_B = VAR_X * 0.0557 + VAR_Y * -0.2040 + VAR_Z * 1.0570;

IF (VAR_R > 0.0031308)
    VAR_R = 1.055 * (VAR_R ** (1 / 2.4)) - 0.055;
ELSE VAR_R = 12.92 * VAR_R;
IF (VAR_G > 0.0031308)
    VAR_G = 1.055 * (VAR_G ** (1 / 2.4)) - 0.055;
ELSE VAR_G = 12.92 * VAR_G;
IF (VAR_B > 0.0031308)
    VAR_B = 1.055 * (VAR_B ** (1 / 2.4)) - 0.055;
ELSE VAR_B = 12.92 * VAR_B;

R = VAR_R * 255;
G = VAR_G * 255;
B = VAR_B * 255;

```

Comparison to NiO-devices characterized in contact with OH⁻ based electrolytes

Since the electrochromic performance depends on both the active electrode material and the intercalating ion, the present electrode materials (in contact to LiClO₄-PC) were compared with electrodes in contact to comparable electrolytes in the main part (Table 1). A comparison with NiO devices in contact to OH⁻-based electrolytes is added here in order to indicate that similar values of *CE* have been reached at, however, lower *Q/A* and *Q/V* as typical in comparison with OH⁻-based electrolytes.

Table S1: Coloration efficiency *CE* at the given wavelength λ , corresponding charge per area *Q/A* and charge per volume *Q/V* as well as the achieved maximum volume charge density *Q_{max}/V*, film thickness *d* and highest temperature *T_{max}* applied during processing of nickel oxide on the substrate prepared by different techniques. Data are provided for OH⁻ based devices compared to the present results reached in LiClO₄-PC. For publications referring to more than one material, the sample with the highest *CE* value is listed.

EC active electrode layer / electrolyte	method of film preparation	<i>CE</i> / cm ² C ⁻¹ (λ / nm)	<i>Q/A</i> / mC cm ⁻²	<i>Q/V</i> ^a / C cm ⁻³	<i>Q_{max}/V</i> / C cm ⁻³	<i>d</i> / nm	<i>T_{max}</i> / °C	Ref.
multi-walled carbon nanotubes, NiO/NaOH-H ₂ O	DC spray deposition	31 (550)	35 ^a	1996	np	174	350	[7]
NiO/LiOH-H ₂ O	sol-gel	52 (480)	3.6 ^b	1200	np	30	200	[8]
NiCoO/NaOH-H ₂ O	spray pyrolysis	32 (550)	35 ^c	1114	1847 ^c	314	300	[9]
NiO/NaOH-H ₂ O	electrodeposition	49 (np)	6.6 ^b	221	np	300	~25	[10]
NiAlO/KOH-H ₂ O	spin-coating	54 (500)	8.4 ^d	381	np	220	400	[11]
NiO/KOH-H ₂ O	chemical precipitation	88 (555)	np	np	np	np	300	[12]
NiO/KOH-H ₂ O	CVD	45 (550)	4.6 ^b	74	np	626	450	[13]
reduced graphene oxide, NiO/KOH-H ₂ O	electrophoresis	76 (550)	16 ^d	337	np	500	300	[14]
NiLiO/KOH-H ₂ O	pulsed laser deposition	15 (550)	56 ^b	4631	np	120	~25	[15]
NiO/LiClO ₄ -PC	internal combustion (from ethanol)	47 (550)	5.53	158	3260	350	230	tw
NiO/LiClO ₄ -PC	internal combustion (from acetone)	92 (550)	2.84	63	1020	450	230	tw

^a ^b value not explicitly provided but calculated from ^a *CE* and ΔOD ; ^b *CE*, *T_{bleached}* and *T_{colored}*;

^c ^d value not explicitly provided but extracted/calculated from ^c graphical data; ^d graphical data and *CE*;

* Calculated from *Q/A* and *d*; np: not provided; tw: this work

References

1. Smith T, Guild J (1932) The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc.* 33(3):73–134.
2. Wyman C, Sloan PP, Shirley P (2013) Simple Analytic Approximations to the CIE XYZ Color Matching Functions. *J Comput Graph Tech* 2(2):1–11.
3. Internationale Beleuchtungskommission (2004) Colorimetry, 3rd edn. Technical report / CIE 15. CIE Central Bureau, Vienna
4. MacAdam DL (1981) Color Measurement 27. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
5. Schanda J (ed) (2007) Colorimetry: Understanding the CIE system. A Wiley-Interscience publication. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey
6. Specification of sRGB. www.color.org/srgb.pdf. Accessed 6 Feb 2020
7. Garcia-Lobato MA, Garcia CR, Mtz-Enriquez AI, Lopez-Badillo CM, Garcias-Morales C, Muzquiz-Ramos EM, Cruz-Ortiz BR (2019) Enhanced electrochromic performance of NiO-MWCNTs thin films deposited by electrostatic spray deposition. *Mater Res Bull* 114:95–100.
8. Cerc Korošec R, Felicijan M, Žener B, Pompe M, Dražić G, Padežnik Gomilšek J, Pihlar B, Bukovec P (2017) The role of thermal analysis in optimization of electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: Part III. *Thermochim Acta* 655:344–350.
9. Martinez-Luevanos A, Oliva J, Garcia CR, Avalos-Belmontes F, Garcia-Lobato MA (2017) Effect of cobalt on the electrochromic properties of NiO films deposited by spray pyrolysis. *Appl Phys A-Mater* 123(5):489.
10. P. Browne M (2016) Electrochromic Nickel Oxide Films for Smart Window Applications. *Int J Electrochem Sci*:6636–6647.
11. Shi J, Lai L, Zhang P, Li H, Qin Y, Gao Y, Luo L, Lu J (2016) Aluminum doped nickel oxide thin film with improved electrochromic performance from layered double hydroxides precursor in situ pyrolytic route. *J Solid State Chem* 241:1–8.
12. Dalavi DS, Devan RS, Patil RS, Ma Y-R, Kang M-G, Kim J-H, Patil PS (2013) Electrochromic properties of dandelion flower like nickel oxide thin films. *J Mater Chem A* 1(4):1035–1039.
13. Sialvi MZ, Mortimer RJ, Wilcox GD, Teridi AM, Varley TS, Wijayantha, K. G. Upul, Kirk CA (2013) Electrochromic and colorimetric properties of nickel(II) oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition. *ACS Appl Mater Inter* 5(12):5675–5682.
14. Cai G-f, Tu J-p, Zhang J, Mai Y-j, Lu Y, Gu C-d, Wang X-l (2012) An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties. *Nanoscale* 4(18):5724–5730.

15. Moulki H, Park DH, Min B-K, Kwon H, Hwang S-J, Choy J-H, Toupance T, Campet G, Rougier A (2012) Improved electrochromic performances of NiO based thin films by lithium addition: From single layers to devices. *Electrochim Acta* 74:46–52.



Correction: Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices

Christian Lupo¹, Florian Eberheim¹, and Derck Schlettwein^{1,*} 

¹ Institute of Applied Physics and Center of Materials Research (ZfM), Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

Published online:

4 April 2022

© The Author(s) 2022

Correction to: J Mater Sci (2020) 55:14401–14414
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04995-8>

We regret an error in the original article regarding some units for the amount of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and urea used for the precursor solutions. The second sentence of the Experimental section should read: Therefore, 8.00 g or 7.12 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar) were completely dissolved in 5.1 mL ethanol ($\geq 99.9\%$, Roth) or 8.0 mL acetone ($\geq 99.5\%$, Roth), respectively, and were allowed to rest overnight, before 0.5508 g or 0.4902 g urea ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) were added, respectively, to establish a molar ratio of 1/3 between the nickel and urea and were allowed to rest overnight, again.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

The original article can be found online at <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04995-8>.

Address correspondence to E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

Anhang zur Publikation II

Im Folgenden findet sich eine Kopie des Anhangs zur Publikation „Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices“ aus Kapitel 1.1.1

Supporting Information

Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices

*Christian Lupo, Fabian Michel, Florian Kuhl, Yurong Su, Martin Becker, Angelika Polity, Derck Schlettwein**

Switching characteristics of WO_x

The electrochromic switching of WO_x as received from *EControl-Glas* was measured in contact to $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in propylene carbonate (PC) (Figure S1) for comparison purposes with the switching characteristics studied for electrochromic half cells in contact to the same liquid electrolyte or to the all-solid-state device. The impedance analysis for untreated WO_x (initial) and WO_x cycled for 10 times in this electrolyte is depicted in Figure S2. The data was fitted by use of the standard extended Randles circuit

shown in Figure S2 d). R_s and L represent a series resistance and an inductivity of the experimental setup (see main article), R_{ct} the charge transfer resistance, Z_W a Warburg impedance, CPE_{dl} the double layer capacitance and R_{el} and CPE_{el} a parallel circuit element for the semi-infinite diffusion in the electrolyte.^[1–4]

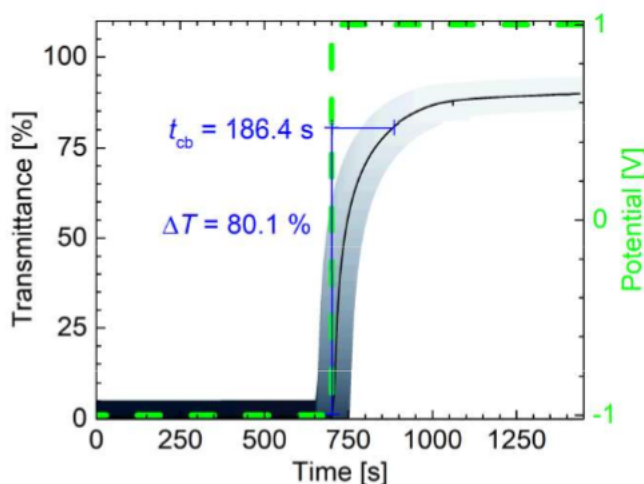


Figure S1. Switching step for 550 nm from the fully colored state to the fully bleached state of untreated WO_x as received from *EControl-Glas* in contact to $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in PC. The applied potential is shown in green. The calculated colors are represented along the data line (in black) and t_{cb} is shown by the blue markers.

Transmittance spectra of the EC half-cells

In Figure S3, the transmittance spectra of the EC half-cells in contact to a liquid electrolyte as discussed in the main text (Figure 7) are compared to those of the initial state (dotted lines) following preparation and assembly of cells. The initial high coloration of cells with LiPSON prepared without any additional oxygen flux (series A) could not be re-established following cycling between ± 1 V indicating widely irreversible redox reactions. This problem could be fixed to a great extent by using LiPSON prepared under an additional flux of oxygen (series B, C) with just a slightly increased transmittance left in the range of 400 nm in the colored state at, however, a coloration similar to the initial state over most of the visible spectral range.

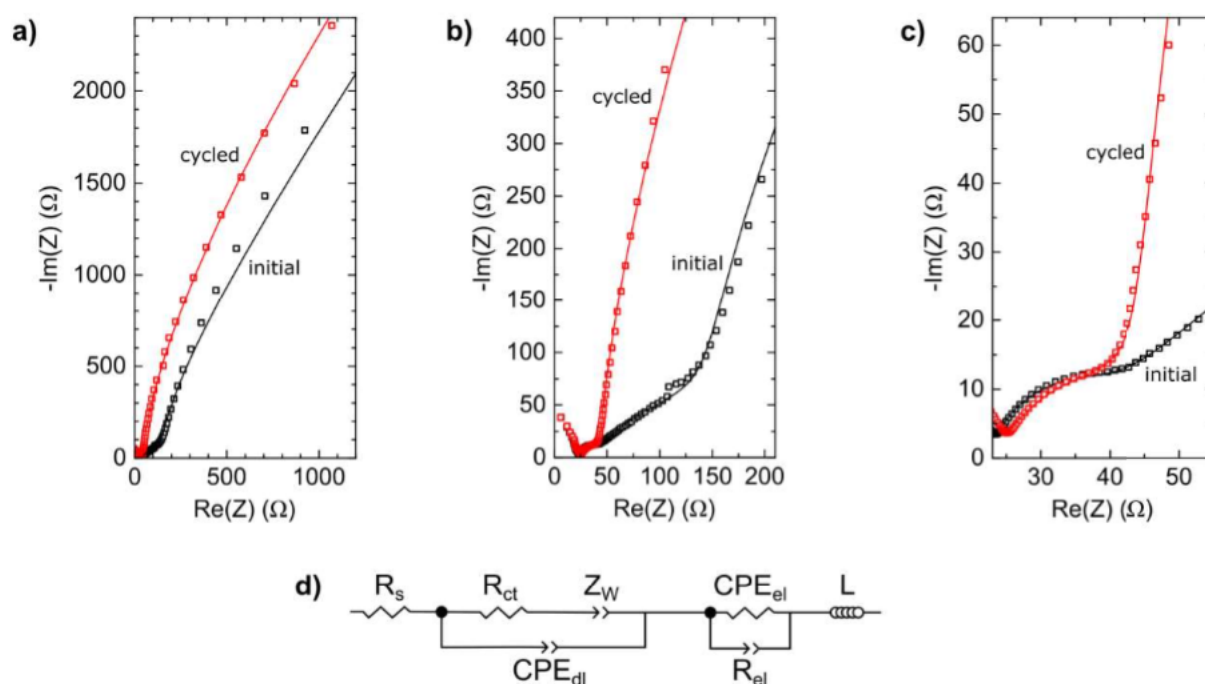


Figure S2. a) – c) Impedance data of bare untreated WO_x in contact to 1 mol L⁻¹ LiClO₄ in PC in an initial experiment (black) and after 10 times cycling at ± 1 V (red) with different scaling. The open squares represent experimental data points and the lines represent fits to the data using the extended Randles circuit (d) as equivalent circuit.

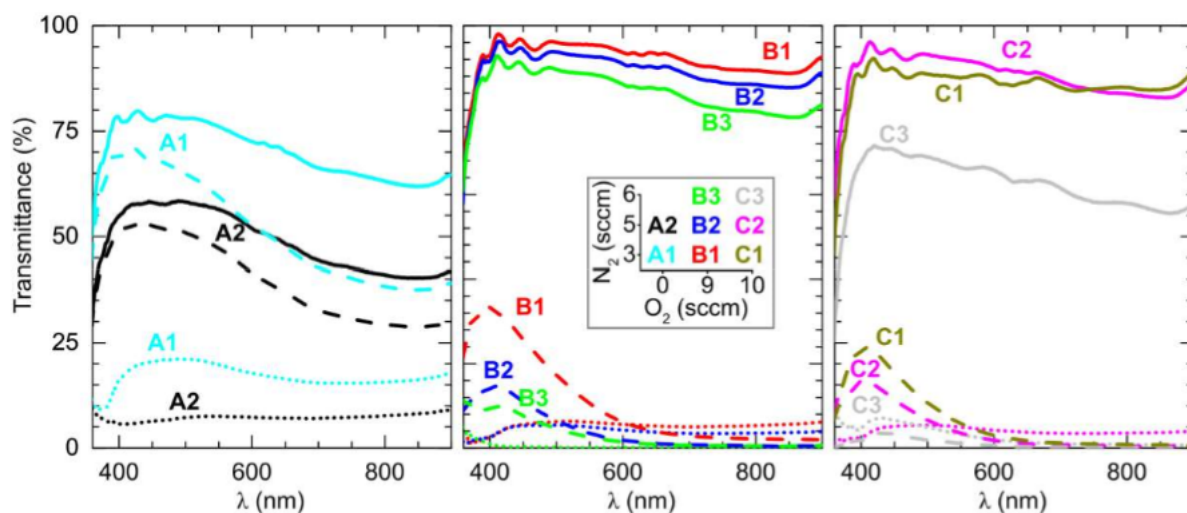


Figure S3. Transmittance spectra of the EC half-cells for the colored state (dashed lines), the bleached state (solid lines) and the initial state (dotted lines).

Initialization and stability of an all-solid-state device

The all-solid-state device was carefully charged and discharged by slowly increasing voltages in order not to overcharge a given interface (Figure S4). The rather large currents at higher overvoltages (presumably caused by initial electronic leak currents through the stack of layers and contacts) decayed over the initial cycles. After an initialization phase of approximately 150 cycles, a quite stable cyclic voltammogram can be observed. At first, two cathodic peaks at -2V and -6V were then observed, presumably caused by a set of differently fast transport kinetics in the direction needed for the intercalation of Li^+ into WO_x , which in successive cycles relaxed to one broad distribution leading to one cathodic peak centered at -5V. The anodic peak showed a smaller but similar shift from initially 2V to about 3V, indicating less hindrance of transport in the opposite direction. These characteristics were widely stable, and the device was cycled for more than 1000 times without any significant observed decay.

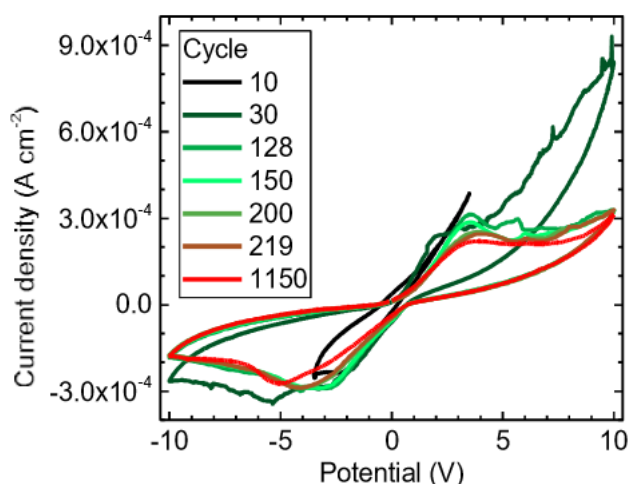


Figure S4: Cyclic voltammograms upon initialization of the all-solid-state device by repeated charging and discharging. Cycles 10, 128, 150, 200, 219 and 1150 were scanned at 0.1 Vs-1 and cycle 30 at 0.05 Vs-1.

The characteristics even improved as can be directly seen in the coloration during chronoamperometric measurements. In Figure S5 a), the range of sRGB values of the device is shown after 150 cycles and more than 1000 cycles. The change for red, green and blue when switching the device with ± 10 V has increased following initialization towards the end of the experimental series. While no shift over the 1000 cycles can be observed for the full coloration in red, there is a slight shift for green and a significant shift for blue towards higher transparency. These trends are confirmed by the spectra over the full visible range in Figure S5 b) in which the bleached states in black mainly differ for wavelength below 600 nm but the spectra for the cycled colored state are shifted to lower values relative to the initialized state. An increased coloration at increased transparency (both desired properties of technical devices) is, thereby, observed. The initial coloration of the stack (aside from some small

deviations in the initial spectra most likely caused by optical interference or by slightly uneven charging of the stack following reactive sputtering of LiPSON) is widely regenerated upon coloration of the stack after 150 cycles as well as after 1000 additional cycles.

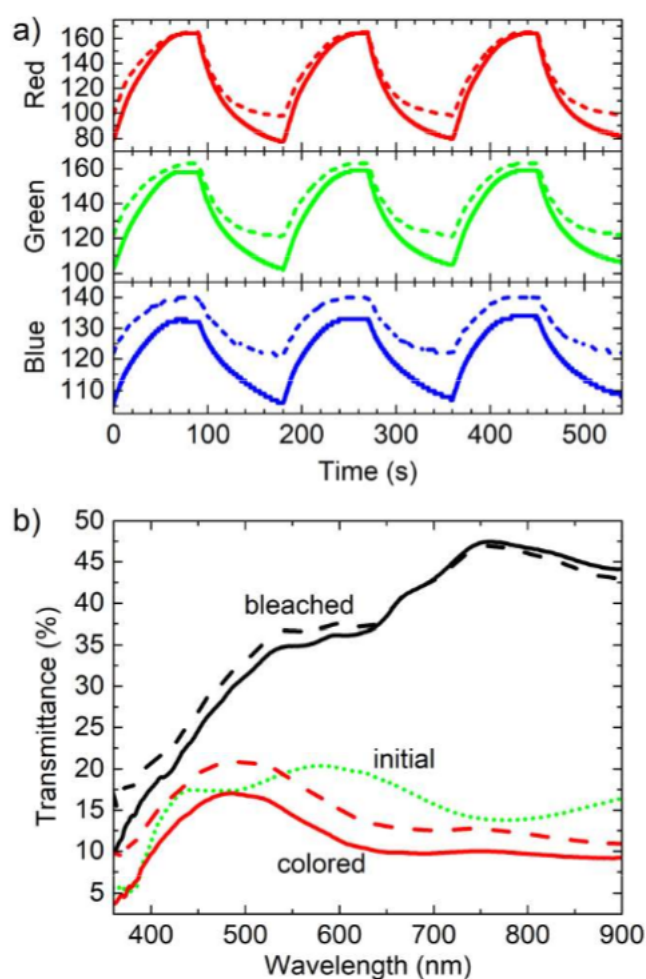


Figure S5: a) Calculated sRGB values and b) transmittance spectra measured during chronoamperometry after initialization for 150 cycles (dashed lines) and after more than 1000 additional cycles (solid lines). The potential was switched from +10 V to -10 V and back in periods of 90 s. A spectrum of the untreated all-solid-state stack directly after preparation is shown as dotted green line in b).

Routine to Calculate sRGB Color Values from Transmission Spectra

The following calculations were performed according to CIE (International Commission on Illumination) standards by use of an algorithm from the NVIDIA cooperation, in a slightly optimized way as previously reported.^[5-7]

In preparation for the calculations, the experimental transmission spectra have to be converted to the same wavelength resolution as data of the D65 reference spectra. In case of our data, a simple linear interpolation is sufficient.

In a first step, $\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}$ values are calculated from the experimental transmission data, corresponding to the $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ values defined by CIE, which are used to calculate the XYZ tristimulus values with the experimental transmission values $T(\lambda)$ in percent and the D65 values $S(\lambda)$.^[8–10] The variable *wave*, carries a wavelength from the D65 spectra in each iteration and covers the spectra of the visual range for the purpose of calculating RGB values. The pseudo code presented here is C++ style.

```

For (wave = 380; wave < 780; wave++) {
float64 t1, t2, t3, std_fit_x, std_fit_y, std_fit_z;
t1 = (wave-442.0)*((wave<442.0)?0.0624:0.0374);
t2 = (wave-599.8)*((wave<599.8)?0.0264:0.0323);
t3 = (wave-501.1)*((wave<501.1)?0.0490:0.0382);
std_fit_x = 0.362*exp(-0.5*t12) + 1.056*exp(-0.5*t22) - 0.065*exp(-0.5*t32)

t1 = (wave-568.8)*((wave<568.8)?0.0213:0.0247);
t2 = (wave-530.9)*((wave<530.9)?0.0613:0.0322);
std_fit_y = 0.821*exp(-0.5*t12) + 0.286*exp(-0.5*t22);

t1 = (wave-437.0)*((wave<437.0)?0.0845:0.0278);
t2 = (wave-459.0)*((wave<459.0)?0.0385:0.0725);
std_fit_z = 1.217*exp(-0.5*t12) + 0.681*exp(-0.5*t22);

k = k + S*std_fit_y;
X = X + T*std_fit_x*S;
Y = Y + T*std_fit_y*S;
Z = Z + T*std_fit_z*S;
}
X = 1/k*X;
Y = 1/k*Y;
Z = 1/k*Z;

```

XYZ tristimulus values are then converted into RGB values or, more precisely, into sRGB values. We chose sRGB, the most common standard for monitors providing a high compatibility in displaying the results on a screen.^[11]

```
float X, Y, Z, R, G, B;
X = X / 100;
Y = Y / 100;
Z = Z / 100;

R = X * 3.2406 + Y * -1.5372 + Z * -0.4986;
G = X * -0.9689 + Y * 1.8758 + Z * 0.0415;
B = X * 0.0557 + Y * -0.2040 + Z * 1.0570;

if (R > 0.0031308)
    R = 1.055 * (R^(1/2.4)) - 0.055;
else R = 12.92 * R;
if (G > 0.0031308)
    G = 1.055 * (G^(1/2.4)) - 0.055;
else G = 12.92 * G;
if (B > 0.0031308)
    B = 1.055 * (B^(1/2.4)) - 0.055;
else B = 12.92 * B;

R = R * 255;
G = G * 255;
B = B * 255;
```

Calculated sRGB Colors from Transmission Spectra

Table S1 shows the sRGB values for the bleached and colored states calculated from the transmission spectra with the method described above.

Table S1. Calculated sRGB values for the bleached and colored states of electrochromic cells in contact of half cells to 1 mol L⁻¹ LiClO₄ in propylene carbonate (as presented in Figs. 1-3, main manuscript), in all-solid-state cell and a layer of sputter-deposited VTi_yO_z (both as presented in Fig. 5, main manuscript).

Sample	Bleached	Colored
--------	----------	---------

	R	G	B	R	G	B
A1	183	204	217	218	227	229
A2	164	184	192	186	198	201
B1	48	94	142	247	250	250
B2	19	54	96	243	247	248
B3	18	45	80	237	242	244
C1	25	70	120	239	241	242
C2	18	54	97	242	246	247
C3	5	27	50	209	214	218
All-solid-state	85	109	110	164	159	134
VTi _y O _z	205	196	173	211	208	179

References

- [1] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, New Jersey **2005**.
- [2] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, Amsterdam **1995**.
- [3] M. Strømme Mattsson, *Solid State Ionics*. **2000**, *131*, 261.
- [4] C. Bohnke, in *Neural Computing - An Introduction*, Vol. 39 Taylor & Francis **1990**, pp. 195–204.
- [5] T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1932**, *33*, 73.
- [6] C. Wyman, P. P. Sloan, P. Shirley, *J. Comput. Graph. Tech.* **2013**, *2*, 1.
- [7] C. Lupo, F. Eberheim, D. Schlettwein, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 14401.
- [8] Internationale Beleuchtungskommission, *Colorimetry*, CIE Central Bureau, Vienna **2004**.
- [9] D. L. MacAdam, *Color Measurement*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1981**.
- [10] J. Schanda (ed.), *Colorimetry*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey **2007**.
- [11] Specification of sRGB, www.color.org/srgb.pdf, accessed: February, **2020**.

