Berliner Blau – ein elektrochromes Material mit vielen Facetten

C. Wagner und M. Oetken

Zusammenfassung:

Kann man mit Berliner Blau als elektrochromes Material Energie sparen? Elektrochrome Fensterscheiben können durch Reduktion der Licht- und Wärmestrahlung helfen, Energie einzusparen. Außerdem kann Berliner Blau in neuartigen Batteriesystemen als Kathodenmaterial verwendet werden und somit zusätzlich als Energiespeicher fungieren.

Stichworte: Elektrochromie – Berliner Blau – Hexacyanoferrat – Berliner Blau-Akkumulator

title: Prussian blue – an electrochromic material with many different aspects

abstract:

Is it possible to save energy with Prussian blue as electrochromic material? Electrochromic windows can help to save energy by reducing light and heat radiation. In addition to this, Prussian blue can be used as a cathode material in new battery systems and thus also act as an energy storage.

keywords: elektrochromism – Prussian blue – hexacyanoferrate – Prussian blue secondary battery

1 Einleitung

Elektrochrome Fensterscheiben sind im Bereich der Energiesparmaßnahmen von großem Interesse. Kommerziell werden die sogenannten „smart windows“ beispielsweise bei modernen Gebäudeverglasungen eingesetzt. Indem durch Farbänderung der Fensterscheibe die Energieeinstrahlung variabel angepasst wird, können diese „intelligenten Fensterscheiben“ das Energiemanagement eines Gebäudes optimieren. Die Lichttransmission kann je nach Art der elektrochromen Farbschicht vom gefärbten zum entfärbten Zustand von 77% auf 8%, die solare Wärmetransmission von 56% auf 6% verringert werden (siehe Abb. 1) [1]. Aufgrund dieser Eigenschaft liegen die Kosteneinsparungen für den elektrischen Energieverbrauch beispielsweise für die Kühlsysteme eines Gebäudes bei ca. 30% [2].

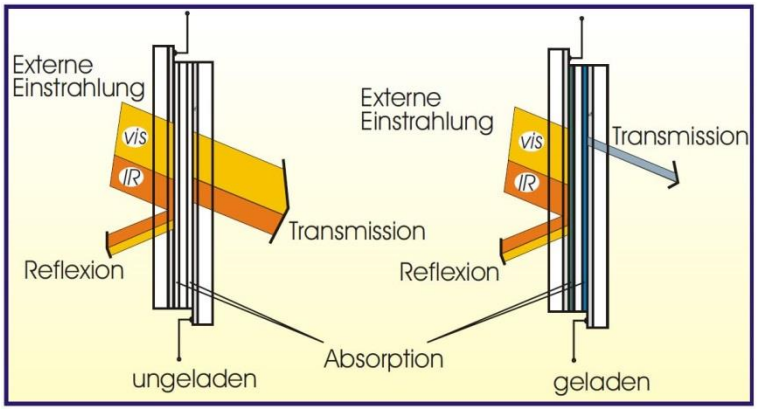

Abb. 1: Verringerung der Transmission eines elektrochromen Fensters vom farblose Zustand (links) in den gefärbten Zustand (rechts) [3].

Unter dem Phänomen der Elektrochromie versteht man die reversible Änderung der optischen Eigenschaften (Transmission, Reflexion) eines Materials, die durch das

Anlegen einer Spannung und einem resultierenden elektrischen Strom bewirkt werden kann. Elektrochrome Materialien bieten durch diese elektrisch regelbare Farbänderung vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise selbstabblendbare Autorückspiegel, Flugzeugverglasung, oder die schon oben erwähnten Gebäudeverglasungen (siehe Abb. 2).

Abb. 2: Oben: selbstabblendbare Autorückspiegel, mitte: elektrochrome Gebäudeverglasung [3], unten: elektrochrome Flugzeugfenster.

Außerdem zeichnen sich elektrochrome Fenster durch ihre hohe Zyklenstabilität und somit durch eine Haltbarkeit über viele Jahre aus. Dies ist eine Grundvoraussetzung, die elektrochrome Fenster bei Gebäuden für die aktuelle Forschung interessant machen [2, 4].

Elektrochrome Materialien können auf verschiedene Stoffe (z.B. Gold, Platin, Aluminium) aufgetragen bzw. abgeschieden werden. Als Trägermaterialien eignen sich, mit Blick auf die oben genannten Anwendungsmöglichkeiten, vor allem transparente Grundstoffe. Eine weitere wichtige Eigenschaft, die das Trägermaterial vorweisen muss, ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. In den meisten kommerziellen Anwendungen werden sogenannte ITO- oder FTO-Gläser verwendet („Indium Tin Oxide“ bzw. „Flourine-doped Tin Oxide“). Hierbei handelt es sich um transparente, leitende Oxide [5]. Normales Fensterglas ist naturgemäß ein klassischer Nichtleiter. Beschichtet man das Fensterglas jedoch mit einer dünnen FTO (oder ITO)-Schicht, so bleibt das Glas transparent und die beschichtete Seite wird elektrisch leitend. FTO wird aufgrund seiner guten thermischen Stabilität oft als bessere und kostengünstigere Alternative zu ITO genutzt. Außerdem sind die Resistenz gegenüber physikalischer Abnutzung, die chemische Stabilität, eine hohe optische Transparenz und eine bessere elektrische Leitfähigkeit weitere Vorteile von FTO-Gläsern [6].

Es existieren eine große Anzahl organischer (z.B. Polypyrrol oder Polyanilin) und anorganischer (z.B. WO_3, V_2O_5 und TiO_2, Hexacyanoferrate) elektrochromer Materialien. Sie alle verändern ihre Farbe durch Anlegen einer Spannung und der resultierenden Einlagerung bzw. Auslagerung von geeigneten Ionen. Man kennt inzwischen viele verschiedene Varianten, eine Elektrode mit den elektrochromen Materialien zu beschichten. Hierzu zählen verschiedene Sol-Gel-Verfahren wie zum Beispiel Tauchbeschichtung (dipping), Rotationsbeschichtung (spin coating), aber

auch Aufdampfen oder eine elektrochemische Abscheidung durch Oxidation oder Reduktion einer Vorläufersubstanz [4]. Eine ausführliche Beschreibung verschiedener elektrochromer Materialien und Beschichtungsmethoden führt im Rahmen dieses Beitrags zu weit. Daher sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur mit einem guten Überblick über die Vielfalt der Materialien und Beschichtungsverfahren verwiesen [7-9]. In diesem Artikel wird als Verfahren zum Beschichten der Elektrode (FTO-Glas) die elektrolytische Abscheidung durch Oxidation oder Reduktion geeigneter anorganischer Ausgangsstoffe in wässrigen Elektrolyten ausgewählt und ausführlich erläutert.

2 Elektrochromes Verhalten von Berliner Blau

Das Berliner Blau-System ist durch seinen Farbwechsel von transparent zu intensivem blau ein sehr beeindruckendes elektrochromes System. Man unterscheidet zwischen sogenanntem „löslichem“ $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ und „unlöslichem“ $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ Berliner Blau. Beide Verbindungen sind grundsätzlich schlecht in Wasser löslich, wobei das lösliche Berliner Blau kolloidal vorliegt. Wie man aus der stöchiometrischen Zusammensetzung bereits ableiten kann, scheidet sich „lösliches“ Berliner Blau eher bei einem Überschuss an Kaliumionen ab [10]. Die Strukturen von „löslichem“ und „unlöslichem“ Berliner Blau sind grundsätzlich gleich und lassen sich durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter beschreiben. Dabei wechseln sich Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen ab, wobei Fe^{3+} oktaedrisch von Stickstoffatomen und Fe^{2+} von Kohlenstoffatomen der Cyanid-Liganden umgeben sind (siehe Abb. 3 oben). Bei löslichem Berliner Blau nehmen die Kaliumionen die Plätze in den Oktaederlücken ein und dienen der Ladungskompensation des insgesamt neutralen Komplexes. Bei unlöslichem Berliner Blau hingegen nehmen weitere Eisen(III)-Ionen die Plätze der Kaliumionen ein [10, 11] (siehe Abb. 3 unten). Die oktaedrischen Zwischengitterplätze bieten nicht nur die Möglichkeit Eisen- und Kaliumionen einzulagern, sondern auch andere monovalente Kationen.

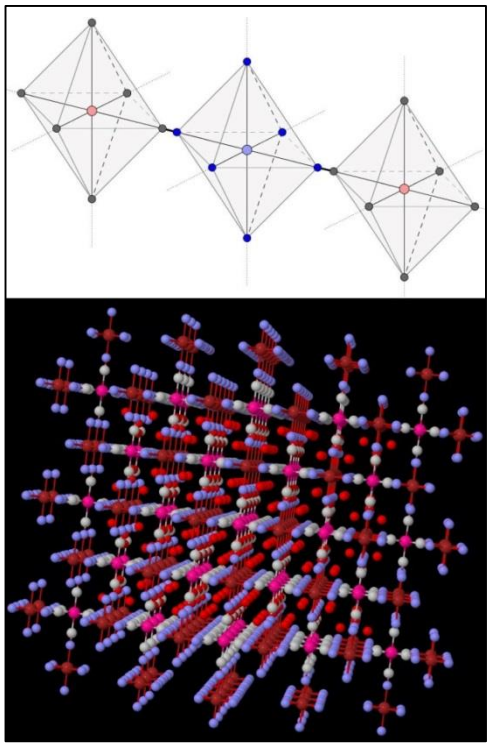

Abb. 3: oben: Oktaedrische Kristallstruktur von Berliner Blau (graublau: Fe^{2+}, blau: C, grau: N, rosa: Fe^{3+}, rot: K^+); unten: Sichtbare Kanäle bzw. Röhren für die Interkalation von

monovalenten Ionen (freistehende rote Kugeln: interkalierte Kaliumionen in den Oktaederlücken) [erstellt mit „jmol“].

Dünne Schichten von Berliner Blau in der Größenordnung von 20 – 500 nm werden häufig durch elektrochemische Reduktion aus einer Fe(III)-Ionen-Lösung und einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung gewonnen. Beim Zusammengeben dieser beiden wässrigen Lösungen entsteht zunächst ein brauner löslicher Komplex, der Eisentricyanid-Komplex ($Fe^{III}(CN)_3$ oder $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$, Preußisch oder Berliner Braun). Die kathodische Elektrodenreaktion zur elektrochemischen Abscheidung von Berliner Blau kann wie folgt formuliert werden [7, 8]:

- Pol: $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + e^- \longrightarrow [Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^-$

Berliner Braun → Berliner Blau

Als Ladungsausgleich werden Kationen ($Me^+ = Rb^+, K^+, Na^+, Li^+$ oder Fe^{3+}) in das Berliner Blau-Gitter eingelagert [7].

- Pol: $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + e^- + Me^+ \longrightarrow Me^+[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$

Berliner Braun → Berliner Blau

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

Das abgeschiedene Berliner Blau kann nun elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Bei einer partiellen Oxidation von Berliner Blau ergibt sich das sogenannte Berliner Grün (Preußisch Grün) [7].

+ Pol: $3\,Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]^- \longrightarrow [Fe^{III}_3\{Fe^{III}(CN)_6\}_2\{Fe^{II}(CN)_6\}]^- + 2\,e^-$

Berliner Blau → Berliner Grün

Die vollständig oxidierte Form von Berliner Blau besitzt eine gelb-braune Farbe und wird durch anodische Oxidation von Berliner Blau erreicht [8]. Der Vorgang kann wie folgt beschrieben werden:

+ Pol: $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^- \longrightarrow [Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6] + e^-$

Berliner Blau → Berliner Braun

Durch eine kathodische Reduktion von Berliner Blau entsteht Berliner Weiß (Everitts-Salz), welches als dünne Schicht farblos transparent erscheint [7].

- Pol: $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^- + e^- \longrightarrow [Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$

Berliner Blau → Berliner Weiß

In der fachdidaktischen Forschung sind bereits Experimente über das elektrochrome Verhalten von Berliner Blau in wässrigen Lösungen beschrieben worden. Die vorgeschlagenen experimentellen Anordnungen sind grundsätzlich sehr interessant, eignen sich aber aus nachvollziehbaren Gründen nicht für die in diesem Beitrag in den Blick genommene Anwendung eines energieeinsparenden elektrochromen Fensters [12, 13].

3 Hexacyanoferrate als Elektrodenmaterial für Energiespeichersysteme

Neben der Anwendung als „smart window“, finden Vertreter der Hexacyanoferrat-Familie auch im Bereich der wiederaufladbaren Batterien Anwendung. Schon 1988 stellten Kaneko und Okada eine sekundäre Batterie mit reversiblen Lade-/ Entladecharakteristiken auf Basis von zwei Berliner Blau-Elektroden in einem wässrigen Elektrolyten vor [14].

Aktuelle Ergebnisse von Pasta et al. belegen eindrucksvoll, dass sich bestimmte Vertreter aus der Familie der Hexacyanoferrate (z.B. Eisen-, Kupfer-, oder Nickelhexacyanoferrat) hervorragend als Elektrodenmaterial für verschiedene neue Arten von stationären Energiespeichern eignen. Diese zeichnen sich vor allem durch hohe Sicherheit, gute Zyklenstabilität und geringe Herstellungskosten aus. Als Anode wird beispielsweise ein Manganhexacyanomanganat (z.B. Mn^{II}-N≡C-$Mn^{III/II}$), als Kathodenmaterial ein Kupferhexacyanoferrat (Cu^{II}-N≡C-$Fe^{III/II}$) verwendet, in dessen Kanal-Strukturen zum Ladungsausgleich Natriumionen interkaliert bzw. deinterkaliert werden (siehe Abb. 4) [15].

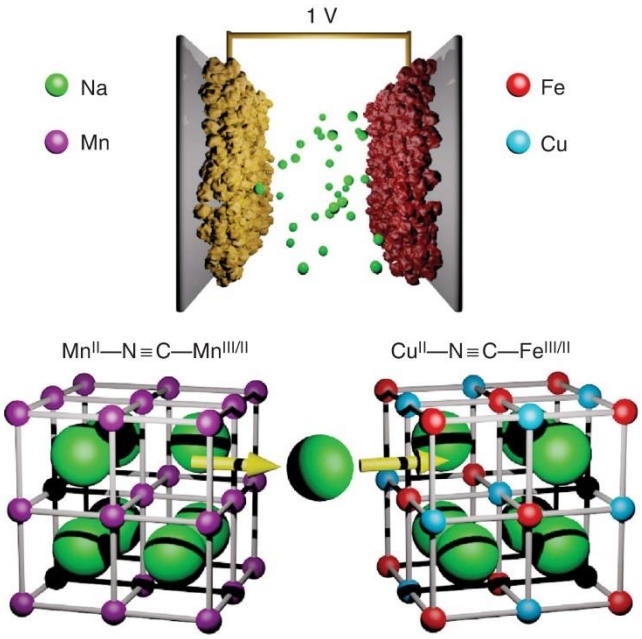

Abb. 4: Kuperhexacyanoferrat/Manganhexacyanomangant-Akkumulator im wässrigen Elektrolyten, wobei beim Lade- bzw. Entladevorgang Natriumionen transferiert werden [15].

Auf Basis der oben genannten Forschungsergebnisse könnte es somit möglich sein, einen Akkumulator mit Berliner Blau als Kathodenmaterial und einem geeigneten Anodenmaterial zu entwickeln. So könnten elektrochrome Fensterscheiben (neben dem Aspekt der Energieeinsparung) ebenso als wiederaufladbare Batterien eingesetzt und genutzt werden. Die elektrochromen Schichten sind also - ähnlich wie Lithium-Ionen-Akkumulatoren Materialien, in die kleine Ionen interkaliert bzw. deinterkaliert werden können. An einem sonnigen Tag könnte so also perspektivisch Sonnenenergie in den elektrochromen Fensterscheiben als chemische Energie konserviert und abends mit sich aufhellenden Fensterscheiben wieder als elektrische Energie genutzt werden. Die „smart windows“ weisen offenbar ein wirklich intelligentes Energiespeicherkonzept auf. Diesem sehr interessanten Aspekt soll im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung experimentell nachgegangen werden.

4 Experimente zu Berliner Blau als elektrochromes Material

Zunächst ist es nötig das FTO-Glas mit einem dünnen Berliner Blau-Film in einem guten Verhältnis von Filmdicke und Farbintensität zu beschichten. Dies wurde bereits von den Autoren in [16] gezeigt. Trotzdem soll hier die elektrolytische Abscheidung von Berliner Blau aufgrund ihrer Relevanz für die nachfolgenden Versuche erneut beschrieben werden.

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

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (z. B. Tic-Tac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2 cm), Bodenplatte aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, Messkolben 100 mL, Graphitfolie Keratherm® 4 cm x 8 cm (Bezugsquelle: www.conrad.de), FTO-Glas (4 cm x 8 cm, Quelle: Experimente-zur-Energiewende@web.de 7,90 €/ Stück + Versandkosten, Mindestabnahme: 10 Stück), Magnetrührer, Eisen(III)-sulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) (07-Achtung), Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$), destilliertes Wasser, Aceton (02-Leicht-/Hochentzündlich, 07-Achtung).

Herstellung der Elektrolytlösungen: Lösung A: 0,1 M wässrige Eisen(III)-sulfat-Lösung (4,0 g $Fe_2(SO_4)_3$ mit 100 mL Wasser auffüllen).

Lösung B: 0,1 M wässrige Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung (3,3 g $K_3[Fe(CN)_6]$ mit Wasser auf 100 mL auffüllen).

Durchführung: Es wird ein 1:1 Gemisch aus 20 mL der Lösung A und 20 mL der Lösung B im Kunststoffgefäß hergestellt. Dann mischt man den Elektrolyten durch Rühren mit einem Glasstab. Die beiden Elektroden (Graphitfolie und FTO-Glas) werden im Vorfeld sorgfältig mit Aceton gereinigt. Anschließend ermittelt man die leitfähige Seite des FTO-Glases mit einem Multimeter und der Versuch wird wie in Abb. 5 dargestellt, aufgebaut. Die Graphitfolie wird als + Pol, das FTO-Glas als – Pol geschaltet. Es ist darauf zu achten, dass die leitfähige Seite des FTO-Glases der Graphitfolie zugewandt ist. Die Elektroden werden am oberen Rand des Gefäßes mit je einer Krokodilklemme fixiert. Nun legt man eine Spannung von ca. 0,3 V an und elektrolysiert für 90 s. Unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen fließt zu Beginn des Abscheidungsprozesses ein Strom von etwa 5 mA, der nach 90 s auf etwa 2 mA absinkt. Nun nimmt man das FTO-Glas aus dem Elektrolyten und taucht es kurz in ein Wasserbad. Danach wird es zum Trocknen auf ein saugfähiges Tuch gestellt und für etwa zwei Minuten mit einem Föhn getrocknet [16].

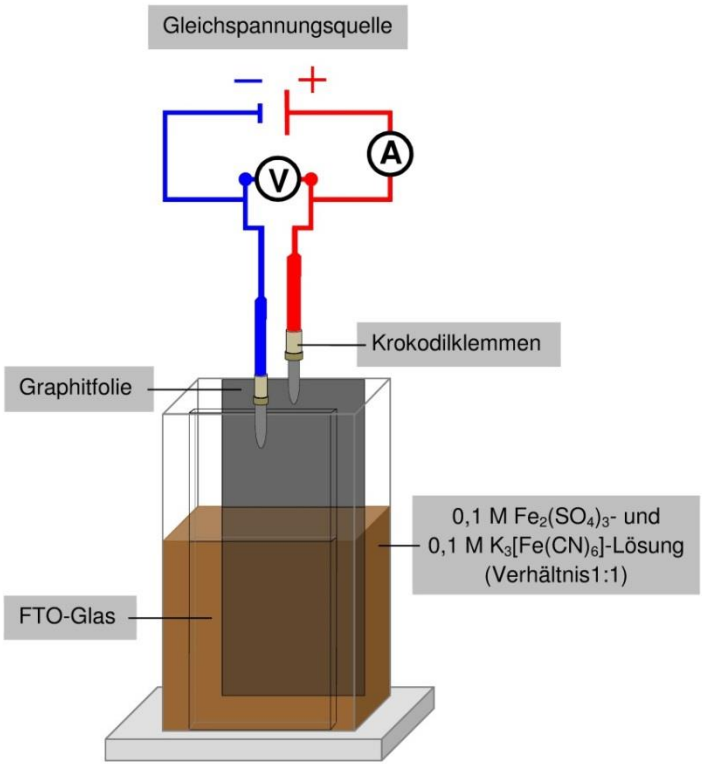

Abb. 5: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Abscheidung von Berliner Blau.

Beobachtung und Auswertung: Beim Zusammengeben der beiden Elektrolytlösungen entsteht das Eisentricyanid mit einer intensiv braunen Farbe. Das transparente FTO-Glas ist nach dem Abscheidungsvorgang gleichmäßig mit einer dünnen Schicht von Berliner Blau überzogen. Je länger die Elektrolysezeit andauert, desto intensiver ist die blaue Farbe erkennbar (siehe Abb. 6). Nach einer Elektrolysezeit von zehn Minuten ist das FTO-Glas fast nicht mehr transparent. Als optimale Elektrolysezeit stellten sich 90 s heraus. Hier ist die Farbintensität ausreichend hoch bei gleichzeitiger Transparenz des FTO-Glases. Scheidet man das Berliner Blau zu lange ab, zeigt sich zwar eine deutlichere Blaufärbung, jedoch ist nach unseren Erfahrungen in der Regel keine vollständige Rückfärbung zu Berliner Weiß mehr möglich [16].

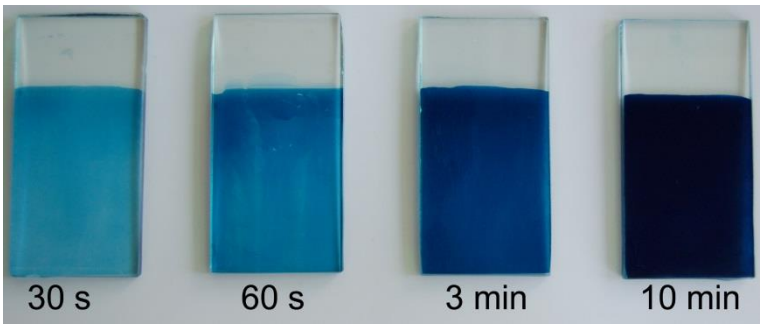

Abb. 6: Verschieden intensive Blaufärbungen von elektrochemisch abgeschiedenem Berliner Blau.

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

- Pol: $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + e^- \longrightarrow Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]^-$ [8]

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

Im nächsten Experiment wird das elektrochrome Umfärben von Berliner Blau zu Berliner Weiß gezeigt. In [16] wurde dies in einem organischen Lösungsmittel schon von den Autoren vorgestellt. Im Folgenden Experiment soll nun ein wässriger Elektrolyt verwendet werden, da dies für den Einsatz in der Schule einen großen Vorteil bietet. Außerdem sollen alle möglichen Oxidationsstufen des Eisenhexacyanoferrat-Systems in einem wässrigen Elektrolyten, bei deutlich geringeren Spannungen und mit sehr intensiven Farbtönen durchlaufen werden.

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

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

Herstellung der Elektrolytlösung: 1 M Kaliumnitrat-Lösung (10,1 g KNO_3 mit 100 mL Wasser auffüllen).

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

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

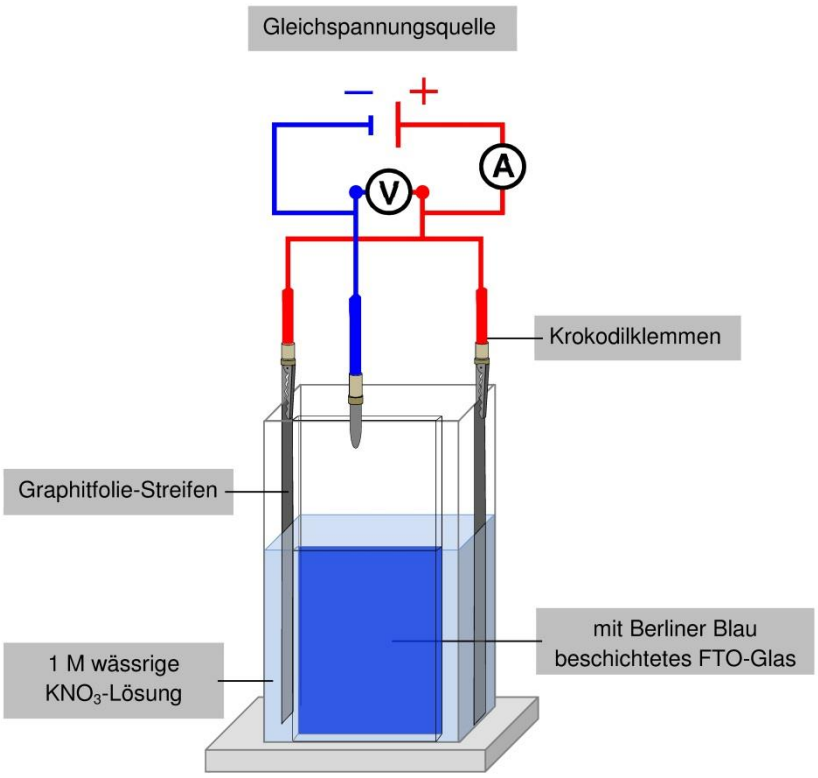

Abb. 7: Versuchsaufbau zur elektrochromen Umfärbung von Berliner Blau, in 1 M KNO_3-Lösung mit Graphitfolie-Streifen.

Beobachtung und Auswertung: Das Hexacyanoferrat-System ist ein elektrochromes Vier-Farben-System, in dem alle Oxidationsstufen (inklusive einer Zwischen-oxidationsstufe) von weiß über blau und grün zu gelb durchlaufen werden können. Dies kann in wässriger Kaliumnitrat-Lösung als Elektrolyt bei deutlich geringeren Spannungen, innerhalb weniger Minuten mit sehr deutlich abgegrenzten und intensiven Farbstufen gezeigt werden. Zunächst findet bei etwa 1,7 V eine Reduktion von Berliner Blau ($Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]^-$) zu Berliner Weiß ($Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$) statt. Polt man um, wird die gesamte Oxidationsreihe des Hexacyanoferrat-Systems schrittweise und je nach eingestellter Spannung, deutlich farblich voneinander abgegrenzt durchlaufen (siehe Abb. 8). Bei einer Spannung von ca. 0,5 V findet eine Oxidation von Berliner Weiß zu Berliner Blau statt. Nach Erhöhung der Spannung auf etwa 1,1 V wird das Berliner Blau zunächst partiell zu Berliner Grün ($[Fe^{III}_3\{Fe^{III}(CN)_6\}_2\{Fe^{II}(CN)_6\}]^-$) oxidiert. Erhöht man die Spannung weiter auf etwa 1,7 V gelangt man schließlich zur vollständig oxidierten Form, dem Berliner Braun ($Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$).

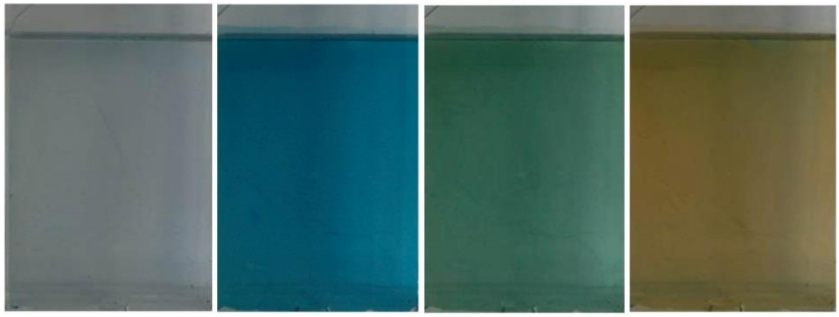

Abb. 8: Von links nach rechts: weißes $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$; blaues $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$; grünes $K[Fe^{III}_3\{Fe^{III}(CN)_6\}_2\{Fe^{II}(CN)_6\}]$ und braunes $[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6]$ auf einem FTO-Glas in wässriger Kaliumnitrat-Lösung.

Die Vorgänge am beschichteten FTO-Glas sind im wässrigen Elektrolyten ähnlich wie im organischen Elektrolyten. Am - Pol werden beim Entfärben durch „hinein pumpen“ von Elektronen die Fe^{3+}-Ionen zu Fe^{2+}-Ionen reduziert. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität werden in wässrigen Kaliumnitrat-Lösungen die vorhandenen Kaliumionen in die „Röhrenstruktur“ des Hexacyanoferrats eingelagert. Dagegen werden im organischen Elektrolyten in [16] Lithiumionen in die Berliner Blau Struktur interkaliert. Die Verwendung von Kaliumsalzen stellt aufgrund ihres großen Vorkommens jedoch eine kostengünstigere Alternative für den Einsatz in der Schule dar.

Am + Pol findet in wässriger Kaliumnitrat-Lösung, bei diesen geringen Spannungen keinesfalls eine Interkalation von Ionen statt. Hier werden die außerdem im Elektrolyt vorhandenen Nitrationen an die Graphitfolie angelagert bzw. adsorbiert (siehe Abb. 9). Die Elektrodenreaktionen können wie folgt formuliert werden:

- Pol: $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] + K^+ + e^- \xrightarrow{\text{entfärben}} K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$

Berliner Blau → Berliner Weiß

+ Pol: $C_n + NO_3^- \longrightarrow C_n^+ + NO_{3\,(ads.)}^- + e^-$

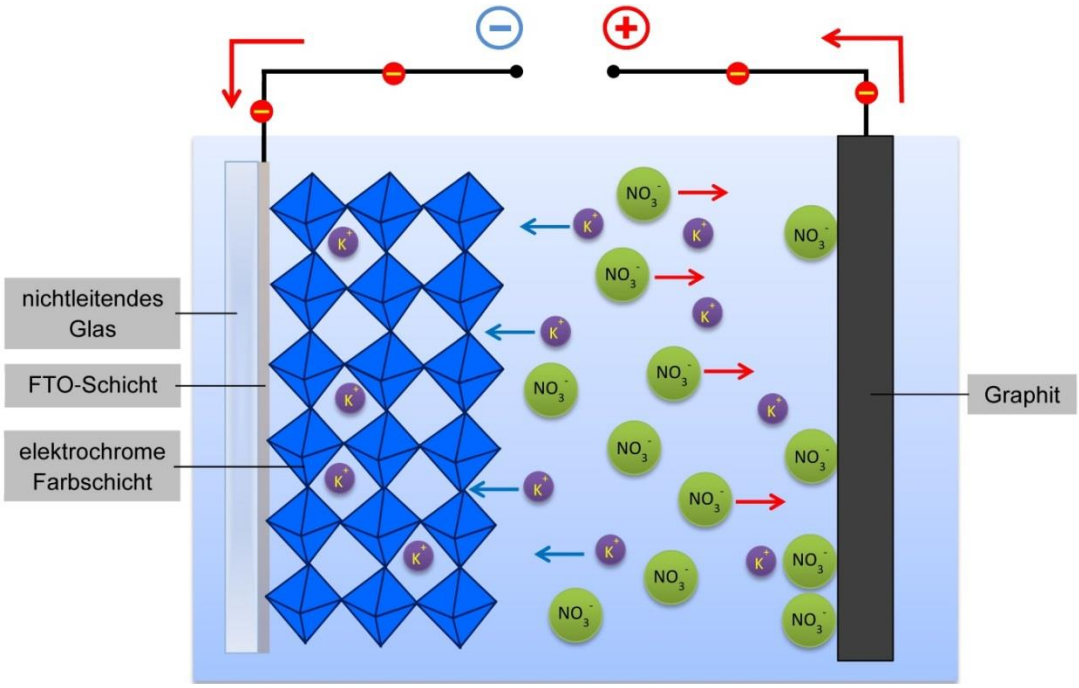

Abb.9: Funktionsweise des Entfärbeprozesses eines Berliner Blau-„smart-windows“ in wässriger Kaliumnitrat-Lösung; links: FTO-Glas mit Berliner Blau-Beschichtung; rechts: Graphit-Anode.

Während des Färbeprozesses laufen die umgekehrten Vorgänge ab. Die Fe^{2+}-Ionen werden durch Abgabe eines Elektrons am + Pol zu Fe^{3+}-Ionen oxidiert und zum Ladungsausgleich werden Kaliumionen ausgelagert. Am - Pol werden die vorher adsorbierten Nitrat-Ionen wieder desorbiert (siehe Abb. 10). Die Folgenden Elektrodenreaktionen laufen ab:

+ Pol:	$K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$	$\xrightarrow{\text{färben}}$	$K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] + K^+ + e^-$
	Berliner Weiß		Berliner Blau
	$K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$	$\xrightarrow{\text{färben}}$	$[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6] + K^+ + e^-$
	Berliner Blau		Berliner Braun
- Pol:	$C_n^+ + NO_3^-{}_{(ads.)} + e^-$	$\longrightarrow$	$C_n + NO_3^-$

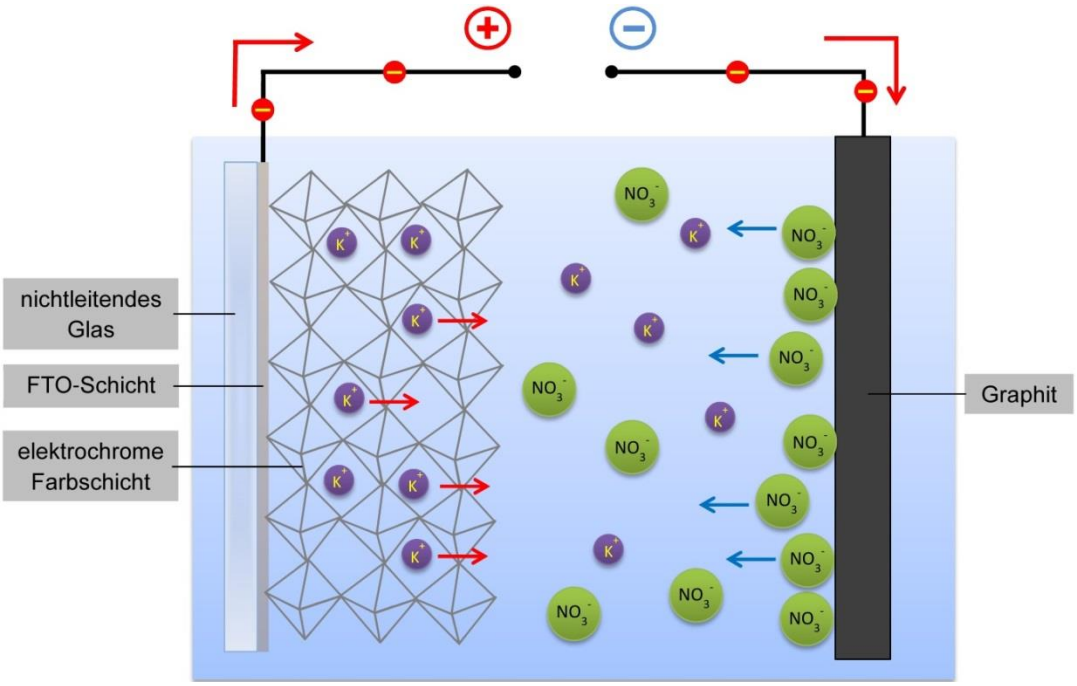

Abb.10: Funktionsweise des Färbeprozesses eines Berliner Blau-„smart-windows“ in wässriger Kaliumnitrat-Lösung; links: FTO-Glas mit Berliner Weiß; rechts: Graphit-Kathode.

Es zeigt sich hier ein Farbenspiel zwischen einer farblosen, blauen, grünen und einer braunen elektrochromen Farbschicht. Als technisch relevanter Prozess für kommerzielle elektrochrome Fensterschreiben hat sich jedoch nur der Farbwechsel zwischen Berliner Weiß und Berliner Blau als geeignet herausgestellt [17]. Bei der Weiteroxidation zu Berliner Braun kommt es zu einer nicht unerheblichen mechanischen Beanspruchung des Ionengitters, was zu einer deutlich verringerten Zyklenzahl führt.

Ergänzend zu den Oxidationsstufen des Eisenhexacyanoferrat-Systems lässt sich durch eine Versuchsanordnung wie in Abb. 7 dargestellt ist, auch die Messung der Beleuchtungsstärke des „smart windows“ experimentell zeigen. Auch in wässriger Kaliumnitrat-Lösung ist es möglich die Verringerung der Lichtdurchlässigkeit beim Abdunkeln eines „Berliner Blau smart-windows“ mit einer Smartphone App zu messen. Dies wurde bereits im organischen System in [16] von den Autoren gezeigt.

Vergleicht man nun das hier entwickelte elektrochrome Modell-Fenster mit einem kommerziellen elektrochromen Fenster, unterscheiden sich diese unter anderem in der Wahl der Gegenelektrode. In modernen „smart windows“ wird als Gegenelektrode in der Regel eine transparente zweite elektrochrome Schicht (EC2) oder eine farblose Ionenspeicherschicht (IS) verwendet (siehe Abb. 11) [2].

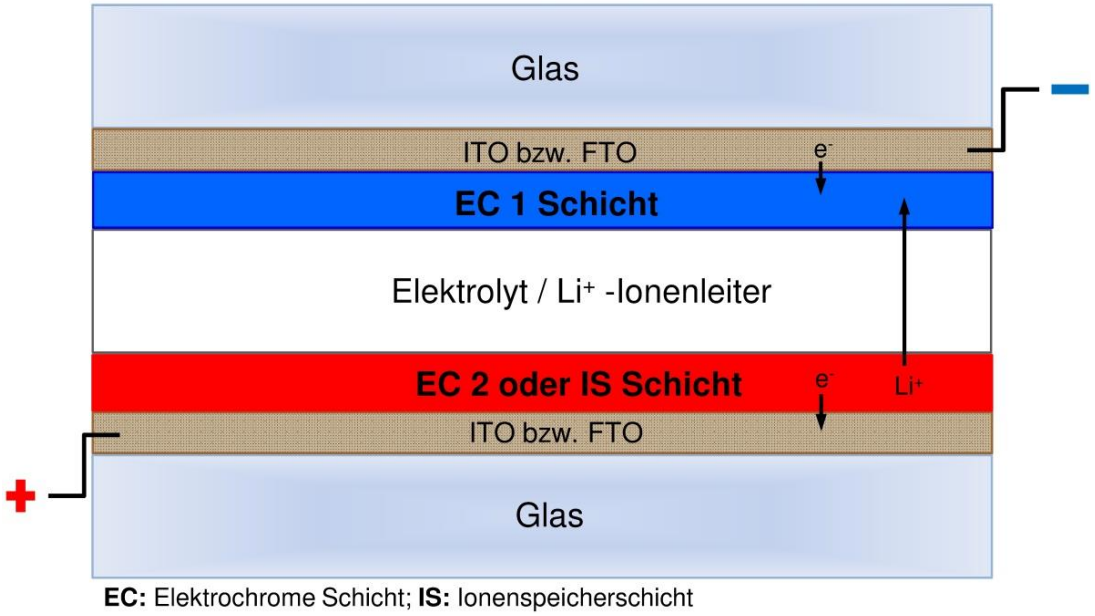

Abb. 11: Aufbau eines kommerziellen elektrochromen Fensters (angelehnt an [2]).

Die EC2-Schicht sollte komplementäre elektrochrome Eigenschaften zur EC1-Schicht haben, so dass der Farbeindruck der EC1-Schicht verstärkt werden kann. Die IS-Schicht ist transparent und ändert ihre Farbe bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Ionen nicht. In der Technik wird häufig eine Kombination aus CeO_2 und TiO_2 als Gegenelektrode eingesetzt [2].

Ein weiteres Anwendungsfeld für elektrochrome Materialien ist neben dem Einsatz als „smart windows“, die Verwendung als selbstabblendbarer Rückspiegel in der Automobilindustrie. Elektrochrome Farbschichten sorgen hier je nach Lichtverhältnissen für die optimale Abdunkelung des Rückspiegels. Ein eingebauter Sensor misst zunächst die Lichteinstrahlung die durch die Heck- und Frontscheibe gelangt. Diese Messdaten werden dann an einen Mikroprozessor weitergeleitetet, der die elektrochromen Schichten entsprechend der Lichteinstrahlung verändert. Bei hoher Lichteinstrahlung wird der Spiegel abgedunkelt, während er bei geringer Einstrahlung aufgehellt wird. Nähert sich beispielsweise ein Auto von hinten wird der Rückspiegel abgedunkelt und somit der Blendeeffekt reduziert [18].

Im Folgenden wird zunächst die Herstellung eines solchen elektrochromen Spiegels in zwei Versuchsteilen beschrieben. Zuerst wird in Teil 1 erläutert wie man auf der nicht-leitfähigen Seite eines FTO-Glases einen „Silberspiegel“ abscheiden kann. Im zweiten Teil wird dann die elektrochrome Farbschicht auf die leitfähige Seite des verspiegelten FTO-Glases aufgebracht.

Versuch 3: Herstellung eines elektrochromen Spiegels

<u>Teil 1:</u> Herstellung des Silberspiegels durch die Tollens-Probe

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (Tic-Tac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2cm), 200 ml Becherglas, Thermometer, Magnetrührer mit Heizplatte, Kopierfolie (transparent, 4 cm x 8 cm), FTO-Glas (4 cm x 8 cm), Fettcreme, Nagellack (transparent), 0,1 M Silbernitratlösung (03-Brandfördnernd; 05-Ätzend; 09-Umweltgefährlich), Glasstab, 10%ige Ammoniaklösung (05-Ätzend; 09-Umweltgefährlich), Glucose, destilliertes Wasser, Aceton (02-Leicht-/Hochentzündlich; 07-Achtung).

Durchführung: Als Erstes muss das FTO-Glas vorbereitet und die leitfähige Seite des FTO-Glases geschützt werden. Dort soll sich kein Silberspiegel abscheiden. Dazu wird sie mit einer Fettcreme eingeschmiert und anschließend wird eine Kopierfolie (4 cm x

8 cm) auf die Creme-Schicht gelegt. Dann wird die leitfähige Seite des FTO-Glases sehr sorgfältig mit Aceton gereinigt, um sie von Fettresten zu befreien.

Anschließend wird die Kunststoffdose mit etwa 40 mL der Silbernitratlösung befüllt und solange Ammoniaklösung (10%) zu getropft, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löst. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung immer gut mit einem Glasstab gerührt wird. Danach werden 3 bis 4 Spatel Glucose zugegeben und ebenfalls mit einem Glasstab verrührt. Das vorbereitete FTO-Glas wird nun in die Kunststoffdose gestellt. Diese befindet sich in einem Wasserbad auf einer Heizplatte. Das Wasserbad wird nun auf etwa 60-70 °C erhitzt. Das FTO-Glas bleibt bei dieser Temperatur für ca. 15 Minuten im Kunststoffgefäß stehen (Aufbau siehe Abb. 12). Nach dem Herausnehmen des verspiegelten FTO-Glases wird es mit destilliertem Wasser abgespült, die Folie abgelöst und die Fettcreme vom Glas mit Aceton entfernt. Sobald das FTO-Glas getrocknet ist, wird die Rückseite des Spiegels mit transparentem Nagellack bestrichen und versiegelt.

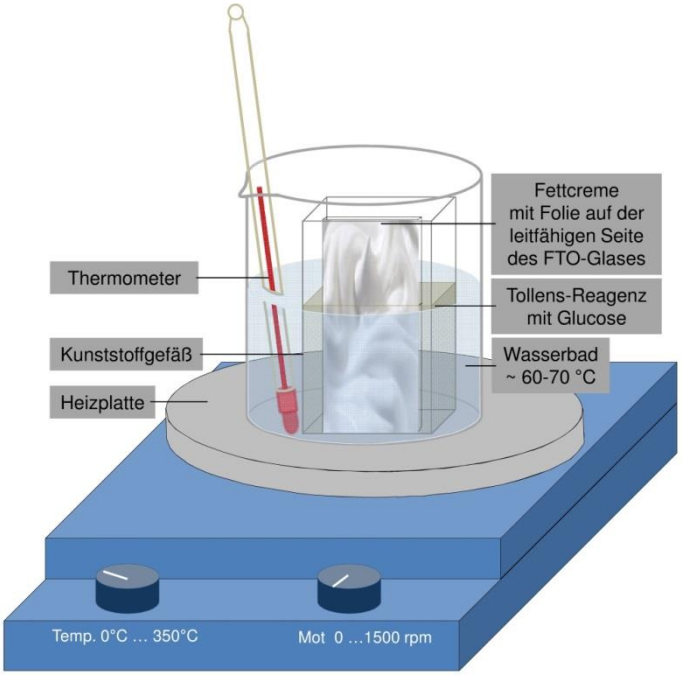

Abb. 12: Versuchsaufbau für die Abscheidung eines Silberspiegels auf ein FTO-Glas.

Beobachtung und Auswertung: Tropft man Ammoniaklösung zu einer klaren Silbernitratlösung bildet sich zunächst eine Trübung (Silber(I)-oxid). Bei weiterer Zugabe von Ammoniaklösung löst sich das Silber(I)-oxid unter Bildung des Diamminsilber(I)-komplexes wieder. Beim Erhitzen des Tollens-Reagenzes mit Glucose färbt sich die Lösung schwarz und auf der nicht leitfähigen Seite des Glases scheidet sich eine dünne Silberschicht ab (Abb. 13).

Abb. 13: Blick auf die leifähige Seite des FTO-Glases: Abgeschiedener Silberspiegel befindet sich auf der nicht leitfähigen Rückseite des FTO-Glases.

Während des Erhitzens werden die Silber-Ionen in der ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung zu elementarem Silber reduziert und die Carbonylgruppe der Glucose wird oxidiert. Das gebildete elementare Silber fällt aus und scheidet sich an der Glaswand als dünne glänzende Schicht ab. Die nicht leitfähige Seite des FTO-Glases ist somit verspiegelt. Folgende Reaktionsgleichung kann formuliert werden [19]:

$$\text{R-COH} + 2\ Ag^{+} + 2\ OH^{-} \longrightarrow \text{R-COOH} + 2\ Ag + H_2O$$

<u>Teil 2:</u> Abscheidung der elektrochromen Berliner Blau-Schicht auf das verspiegelte FTO-Glas

Geräte und Chemikalien: s. Versuch 1

Durchführung: s. Versuch 1. Allerdings wird anstatt der 90 s in Versuch 1 hier für 120 s elektrolysiert. Die Abscheidungsspannung bleibt jedoch bei 0,3 V.

Beobachtung und Auswertung: siehe Versuch 1.

Im Folgenden soll das Phänomen eines elektrochromen Spiegels im Modell-Experiment untersucht und gezeigt werden.

Versuch 4: Ein elektrochrom-abblendbarer Spiegel

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (Tic-Tac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2cm), Bodenplatte aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, Taschenlampe, Graphitfolie Keratherm® (2 Streifen: 1 cm x 8 cm; Bezugsquelle: www.conrad.de), mit Berliner Blau beschichtetes verspiegeltes FTO-Glas (aus Versuch 3: 0,3 V, 120 s), 1 M Kaliumnitrat-Lösung

Durchführung: Der Versuch wird ähnlich wie in Versuch 2 aufgebaut. Allerdings wird der elektrochrome Spiegel nicht an der vorderen, sondern an der hinteren Wand positioniert (siehe Abb. 14). Nur so ist gewährleistet, dass der Abblendeffekt auf dem Spiegel mit einer Taschenlampe simuliert werden kann.

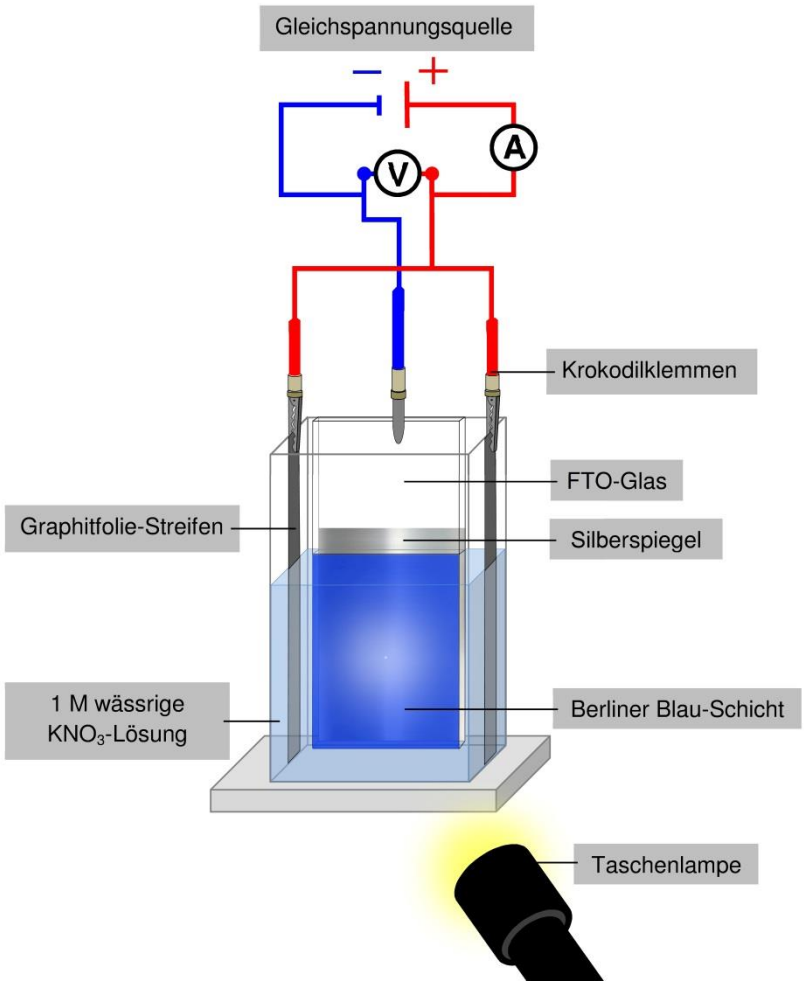

Abb. 14: Versuchsaufbau zur Funktionsweise eines elektrochromen Spiegels, in 1 M KNO_3-Lösung mit Graphitfolie-Streifen.

Der elektrochrome Spiegel befindet sich zunächst im abgedunkelten, blauen Zustand und wird nun bei 1,7 V als - Pol geschaltet. Dabei entfärbt sich das Berliner Blau zu Berliner Weiß. Dann wird umgepolt und bei 0,5 V wird Berliner Weiß zu Berliner Blau oxidiert. Während des Aufhellens und Abdunkelns wird der elektrochrome Spiegel mit einer Taschenlampe bestrahlt und der Lichtkegel auf dem Spiegel wird beobachtet.

Beobachtung und Auswertung: Wird die Berliner Blau-Schicht elektrochemisch von blau zu transparent entfärbt ist eine deutliche Aufhellung und Vergrößerung der Spiegelung des Lichtkegels der Taschenlampe auf dem Spiegel zu beobachten (Abb. 15 rechts). Wird die Berliner Weiß-Schicht wieder blau gefärbt (Abdunkelung), wird die Größe des Lichtkegels merklich kleiner und schwacher (Abb. 15 links). Durch die Berliner Blau-Schicht wird deutlich weniger Licht reflektiert als bei der transparenten Berliner Weiß-Schicht. Dies bedeutet, dass der Spiegel mit Berliner-Blau deutlich mehr Licht absorbiert, während das Berliner Weiß merklich weniger Licht aufnehmen kann.

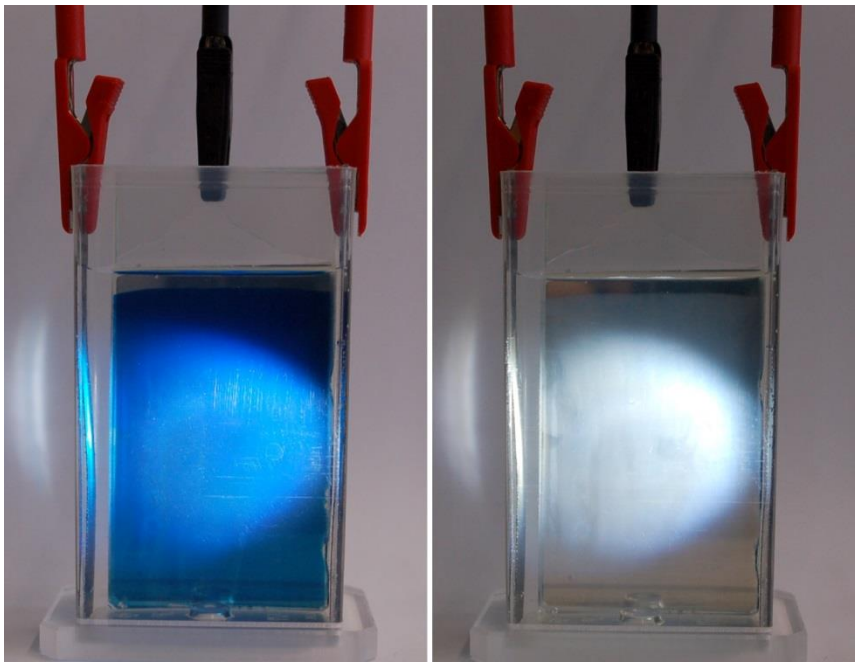

Abb. 15: Elektrochromer Spiegel beleuchtet mit einer Taschenlampe; links: Abgedunkelt mit Berliner Blau, rechts: Aufgehellt mit Berliner Weiß.

Die Reaktionsgleichungen der Umfärbung des Hexacyanoferrat-Systems wurden in Versuch 2 bereits dargestellt.

5 Das Eisenhexacyanoferrat als Kathodenmaterial

In den vorherigen Experimenten wurde das Eisenhexacyanoferrat ausschließlich für Anwendungen im Bereich der Elektrochromie eingesetzt. Berliner Blau wird jedoch auch noch in vielen anderen Bereichen verwendet. Schon im 18. Jahrhundert wurde das sogenannte Preußisch Blau als Pigment genutzt. Auch im medizinischen Bereich kann Berliner Blau eingesetzt werden. Es besitzt die Fähigkeit, monovalente Kationen einzulagern, und kann deshalb gut als Komplexbildner bei Schwermetallvergiftungen (z.B. Thallium, radioaktives Caesium) eingesetzt werden [20]. Metallhexacyanoferrate haben außerdem Potential als Elektrodenmaterial in modernen Batterien, sowohl als Kathode wie auch als Anode, eingesetzt zu werden. Im Folgenden Experiment wird im speziellen die Verwendung von Berliner Blau als Kathodenmaterial aufgezeigt und näher erläutert [15, 21].

Versuch 4: Berliner Blau als Kathodenmaterial - Der Zink-Berliner Blau-Akkumulator

Geräte und Chemikalien: Kunststoffgefäß (TicTac® Dose 8 cm x 4,5 cm x 2cm), Bodenplatte aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, Messkolben 100 mL, Tonzelle (100 mm x 20 mm), Elektromotor (Glockenanker Wundermotor LE 2201 mit Luftschraube und Gestell, Anlaufspannung: 0,08 V, Spannungsbereich: 0,08 V-20 V Bezugsquelle: Experimente-zur-Energiewende@web.de), Zinkbelch (1 cm x 10 cm), mit Berliner Blau beschichtetes schmales FTO-Glas 1,5 cm x 8 cm (siehe V1: 0,3 V/ 90 s), Kaliumnitrat (03-brandfördernd), Zinksulfat (05-Ätzend, 07-Achtung, 09-Umweltgefährlich)

Herstellung der Elektrolytlösungen: Lösung A: 1 M wässrige Kaliumnitrat-Lösung (KNO_3) (10,1 g KNO_3 mit Wasser auf 100 mL auffüllen).

Lösung B: 0,01 M Zinksulfat-Lösung (0,29 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ mit Wasser auf 100 mL auffüllen).

Durchführung: Es werden ca. 30 mL der Elektrolytlösung A in das Kunststoffgefäß gegeben. Die Tonzelle mit dem Zinkblech wird mit etwa 10 mL der Elektrolytlösung B befüllt und in das Kunststoffgefäß gestellt. Man platziert das mit Berliner Blau beschichtete FTO-Glas im Kunststoffgefäß neben die Tonzelle und schaltet einen Elektromotor zwischen (Aufbau siehe Abb. 16). Nachdem der Elektromotor zum Stillstand gekommen ist, lädt man den Akkumulator mit einer Spannungsquelle bei etwa 2 V. Die Berliner Weiß-Scheibe wird dabei als + Pol, das Zinkblech als – Pol geschaltet.

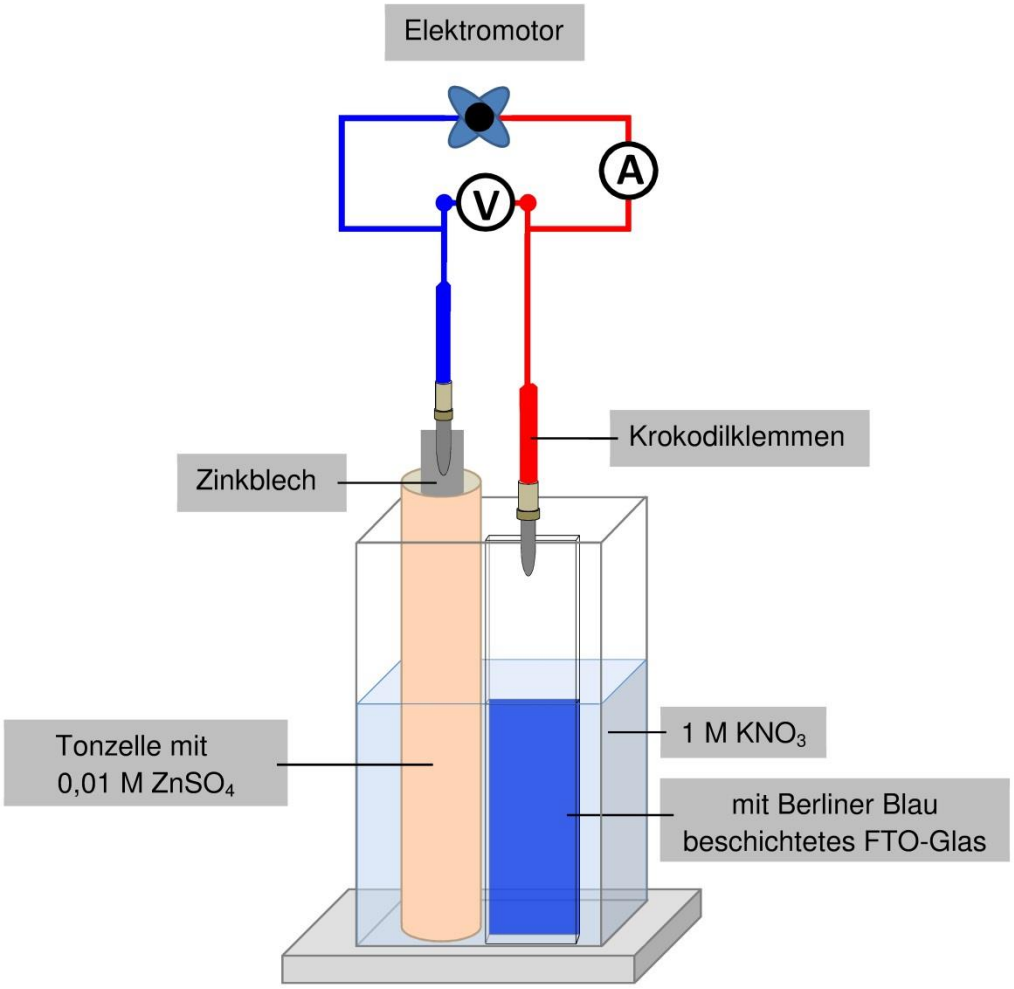

Abb. 16: Versuchsaufbau eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators
im wässrigen Elektrolytsystem.

Beobachtung und Auswertung: Während des Entladevorgangs (siehe Abb. 17 links Bild) ist die Entfärbung der Berliner Blau-Schicht von blau zu farblos deutlich erkennbar. Ist das Berliner Blau vollständig zu Berliner Weiß reduziert, so kommt der Elektromotor theoriekonform zum Stehen (siehe Abb. 17 rechts).

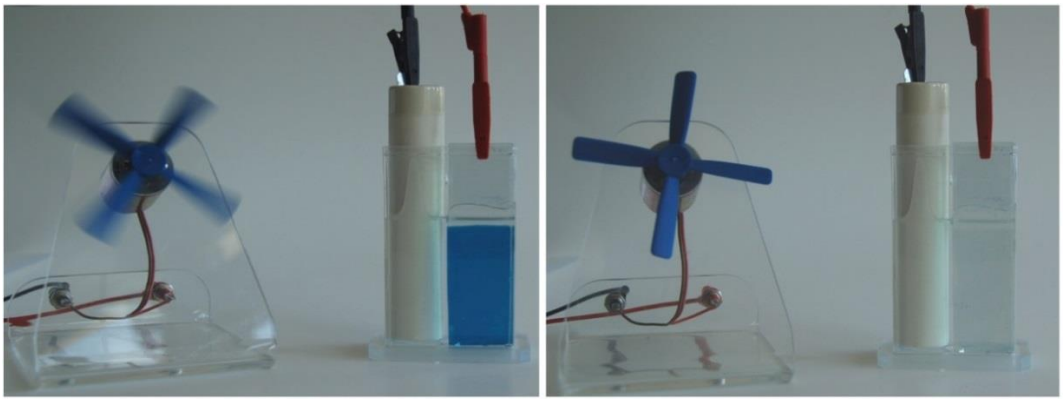

Abb. 17: : Entladevorgang eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators mit einem Elektromotor; links: Beginn des Entladevorgangs (Berliner Blau); rechts: Ende des Entladevorgangs (Berliner Weiß).

Beim Ladevorgang färbt sich das FTO-Glas langsam wieder blau. Anhand der Farbe der Glasscheibe ist so der Lade- bzw. Entladezustand des Akkumulators sichtbar. Die ablaufenden Elektrodenreaktionen beim Entlade-/ bzw. Ladevorgang können wie folgt formuliert werden:

$$KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + e^- + K^+ \underset{\text{laden}}{\overset{\text{entladen}}{\rightleftharpoons}} K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$$

Berliner Blau — Berliner Weiß

$$Zn \underset{\text{laden}}{\overset{\text{entladen}}{\rightleftharpoons}} Zn^{2+} + 2e^-$$

Genauere Einblicke liefert ein Stromstärke-Zeit-Diagramm des Entlade-/Ladevorgangs (siehe Abb. 18). Zu Beginn des Entladevorgangs ist eine Stromspitze von ca. 8-9 mA zu erkennen. Im weiteren Verlauf bleibt die Stromstärkekurve sehr gleichmäßig bei einem Wert von etwa 2-3 mA, bis sie am Ende des Entladevorgangs auf 0 mA sinkt und die Berliner Blau-Scheibe vollständig entfärbt wurde. Startet man den Ladevorgang mit einer Spannungsquelle bei etwa 2 V so liegt die Stromstärke zu Beginn des Ladevorgangs bei etwa 7 mA. Mit zunehmender Blau-Färbung sinkt die Stromstärke jedoch auf unter 1 mA.

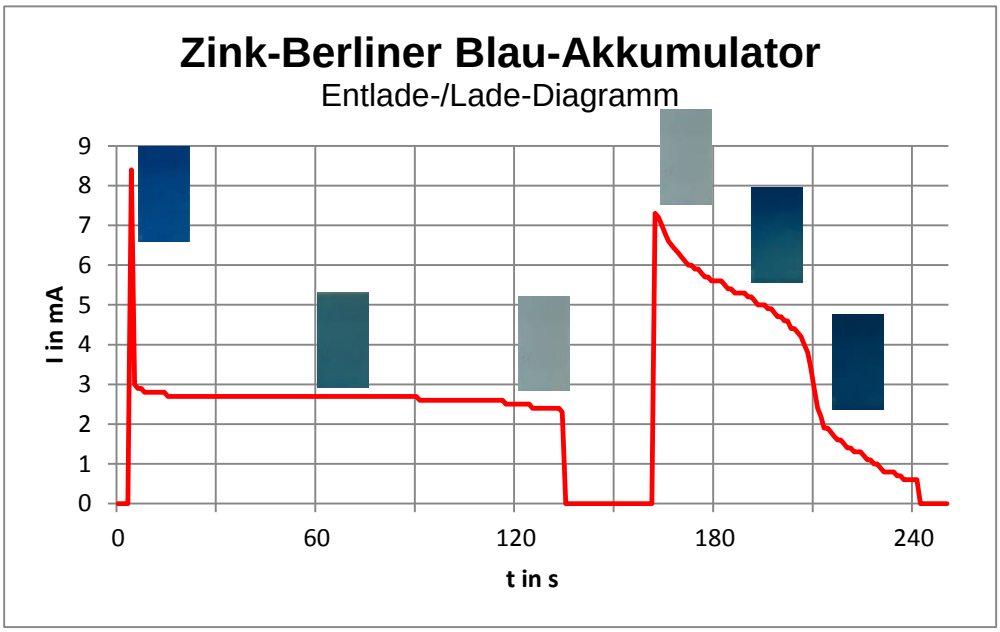

Abb. 18: Stromstärke-Zeit-Diagramm des Entlade-/ Ladevorgangs eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators.

6 Schlussbetrachtung

Berliner Blau kann als elektrochromes Material beispielsweise in Gebäudeverglasungen verwendet werden. Durch einen reversiblen elektrochemischen Prozess lässt sich Berliner Blau umfärben (von blau nach weiß und wieder zurück), wodurch die Sonnen- und Wärmeeinstrahlung in Gebäuden variabel angepasst und Energie für die Klimatisierung eingespart werden kann. Im Artikel konnten außerdem alle Oxidationsstufen (inklusive einer Zwischenoxidationsstufe) des Berliner Blau-Systems in einem wässrigen Elektrolyten mit einem intensiven und gleichmäßigen Farbeindruck gezeigt werden. Außerdem konnte ein weiteres Anwendungsfeld solcher elektrochromer Materialien, durch ein Modellexperiment eines elektrochromen Spiegels, erschlossen werden. Jedoch kann Berliner Blau nicht nur helfen Energie zu sparen. Es ist ebenfalls in der Lage Energie zu speichern und wird als Kathodenmaterial in völlig neuartigen Batteriespeichersystemen eingesetzt. Im Beitrag wurde aufgezeigt, wie sich mit schulisch relevanten Mitteln völlig neuartige Experimente mit dem elektrochromen Material Berliner Blau, eingesetzt als „smart window“, als abblendbarer Spiegel sowie als Kathodenmaterial in Batterien, durchführen lassen. Diese Technologien könnten ein weiterer Baustein zur Realisierung der Energiewende sein.

Im vorliegenden Artikel wurde ausschließlich das elektrochemische Umfärben von Berliner Blau aufgezeigt. Es ist jedoch auch möglich Berliner Blau bzw. Berliner Weiß mit geeigneten Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln direkt chemisch zur Reaktion zu bringen. Dies eröffnet ein weiteres neuartiges Themenfeld im analytischen Bereich. Berliner Blau kann so beispielsweise als Sensor für bestimmte Stoffe (H_2O_2, Vitamin C, Cystein) dienen, da je nach Konzentration, ein unterschiedlich intensiver Farbumschlag des Berliner Blaus zu beobachten ist. Die Autoren werden in Kürze auch über die direkte chemische Reduktion bzw. Oxidation des Eisenhexacyanoferrat-Systems berichten.

Neben dem hier beschriebenen anorganischen elektrochromen Material Berliner Blau, gibt es außerdem noch eine Vielzahl organischer elektrochromer Materialien, wie z.B. Polypyrrol oder Polyanilin. Auch über diese sogenannten leitfähigen Polymere werden die Autoren in Kürze berichten können.

Beschaffungshinweis:

Die Autoren entwickeln zur Zeit ein Experimentierset zu dem Themenfeld „Elektrochrome Systeme“, das dann bei der Lehrmittelfirma Hedinger zu beziehen ist.

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

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

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

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Marco Oetken, Corina Wagner, Pädagogische Hochschule Freiburg, Institut für Chemie, Physik, Technik und ihre Didaktiken, Abteilung Chemie, Kunzenweg 21, D-79117 Freiburg, E-Mail: marco.oetken@ph-freiburg.de, corina.wagner@ph-freiburg.de

Literatur:

[1] Kraft, A., Rottmann, M., Heckner, K.-H. (2006). Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 469-476.

[2] INM - Leibniz-Institut für Neue Materialien Saarbrücken. http://scidok.sulb.uni-saarland.de/ volltexte/2009/2551/pdf/aeg200614.pdf (letzter Zugriff 05.02.2015).

[3] Gesimat GmbH, Gesellschaft für intelligente Materialien und Technologien Berlin. http://www.gesimat.de/data/produktinformation-ec-kl.pdf (letzter Zugriff am 05.02.2015).

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

[5] Wu, S., Yuan, S., Shi, L., Zhao, Y., Fang, J. (2010). Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin oxide nanocrystals. J. Colloid Interface Sci **346**, 12 – 16.

[6] Russo, B., Cao, G. Z. (2008). Fabrication and characterization of fluorine-doped tin oxide thin films nanorod arrays via spray pyrolysis. Appl. Phys. A **90**, 311-315.

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

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

[9] Schmidt, H. (2002). Nanochemie – Oberflächentechnik über chemische Verfahren mit Nanotechnologie. PdN-ChiS **51** (4), 2 – 10.

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

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

[12] Nashan, M., Freienberg, J., Wittstock, G. (2007). Farbeffekte auf Knopfdruck. Chemkon **14** (4), 189 - 191.

[13] García-Jareño, J.J., Benito, D., Navarro-Laboulais, J., Vicente, F. (1998). Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrodes. J. Chem. Ed. **75** (7), 881.

[14] Kaneko, M., Okada, T. (1988). A secondary battery composed of multilayer Prussian Blue and its reaction characteristics. J. Electroanal. Chem. **255**, 45 – 52.

[15] Pasta, M., Wessells, C., Liu, N., Nelson, J., McDowell, M., Huggins, R., Toney, M.Ciu, Y. (2014). Full open-framework batteries for stationary energy storage. Nat. Commun. **5**, 3007.

[16] Wagner, C., Oetken, M. (2014). Elektrischer Strom als Jalousie – „smart windows“ helfen Energie sparen. PdN-ChiS **63** (7), 33 - 41.

[17] Rosseinsky, D. R., Mortimer, R. J. (2001). Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. Adv. Mater. **13** (11), 783 – 793.

[18] Walder, L. (2005). Elektrochromie: Farben mit Strom schalten. ChiuZ, **39**, 430-431.

[19] Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N. E. (2005). Organische Chemie. Wiley-VCH, Weinheim.

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