

Das elektrochrome Material Berliner Blau in Theorie und Praxis für die Schule und Hochschule

C. Wagner und M. Oetken

Elektrochromie – Berliner Blau – Hexacyanoferrat – Berliner Blau-Akkumulator

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.

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

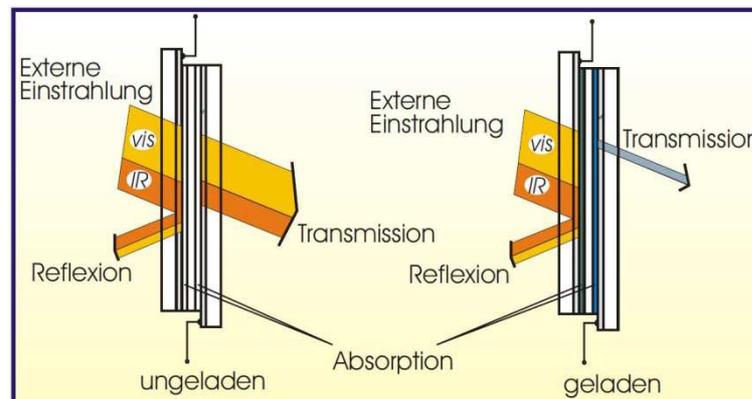


Abb. 1: Verringerung der Transmission eines elektrochromen Fensters vom farblose Zustand (links) in den gefärbten Zustand (rechts).³⁾

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 die elektrisch regelbare Farbänderung vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise selbstabblendbare Autorückspiegel, Flugzeugverglasung, oder die schon oben erwähnten Gebäudeverglasungen (Abbildung 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. „Fluorine-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.

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. 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 (Abbildung 3).^{10) 11)} Die oktaedrischen Zwischengitterplätze bieten nicht nur die Möglichkeit Eisen- und Kaliumionen einzulagern, sondern beispielsweise auch Lithium- oder Natriumionen.

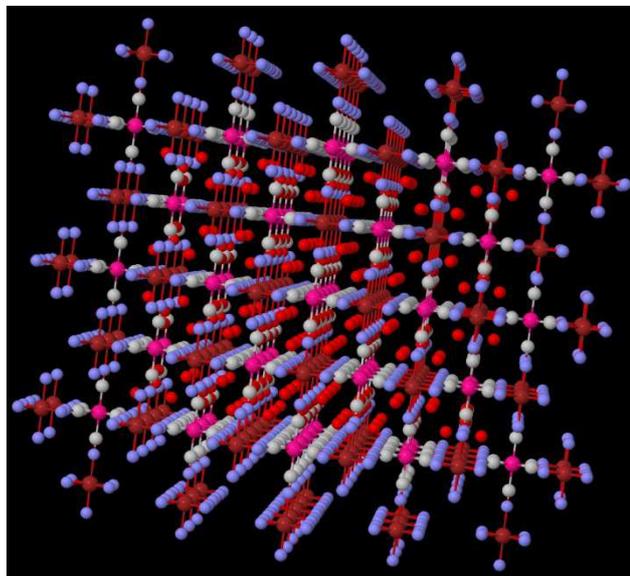
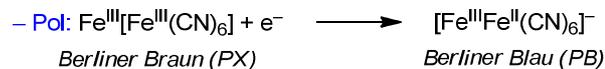


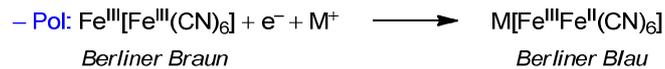
Abb. 3: Die Kristallstruktur von Berliner Blau (oktaedrische koordinierte Eisen-Ionen) mit sichtbaren Kanälen bzw. Röhren für die Interkalation von monovalenten Ionen (freistehende rote Kugeln: interkalierte Kaliumionen in den Oktaederlücken).

Dünne Schichten von Berliner Blau in der Größenordnung von 20 – 500 nm werden häufig durch elektrochemische Reduktion aus einer $Fe(III)$ -Ionen-Lösung und einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung gewonnen. Beim Zusammengeben dieser beiden

wässrigen Lösungen entsteht zunächst ein brauner löslicher Komplex, der Eisentricyanid-Komplex ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, Preußisch oder Berliner Braun). Die kathodische Elektrodenreaktion zur elektrochemischen Abscheidung von Berliner Blau kann wie folgt formuliert werden:^{7) 8)}

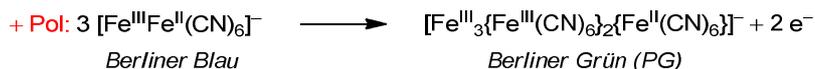


Als Ladungsausgleich werden Kationen ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ oder Fe^{3+}) in das Berliner Blau-Gitter eingelagert.⁷⁾



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.

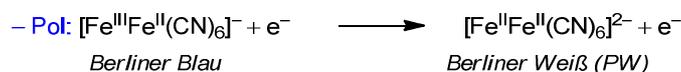
Das abgeschiedene Berliner Blau kann nun elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Bei einer partiellen Oxidation von Berliner Blau ergibt sich das sogenannte Berliner Grün (Preußisch Grün).⁷⁾



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:



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



In der fachdidaktischen Forschung sind bereits erste Experimente über das elektrochrome Verhalten von Berliner Blau in wässrigen Lösungen auf einer Eisenelektrode beschrieben worden. Die vorgeschlagene experimentelle Anordnung ist grundsätzlich sehr interessant, eignet sich aber aus nachvollziehbaren Gründen nicht für die in diesem Beitrag in den Blick genommene Anwendung eines energieeinsparenden elektrochromen Fensters.¹²⁾

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.¹³⁾

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. $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Mn}^{\text{III/II}}$), als Kathodenmaterial ein Kupferhexacyanoferrat ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III/II}}$) verwendet, in dessen Kanal-Strukturen zum Ladungsausgleich Natriumionen interkaliert bzw. deinterkaliert werden (Abbildung 4).¹⁴⁾

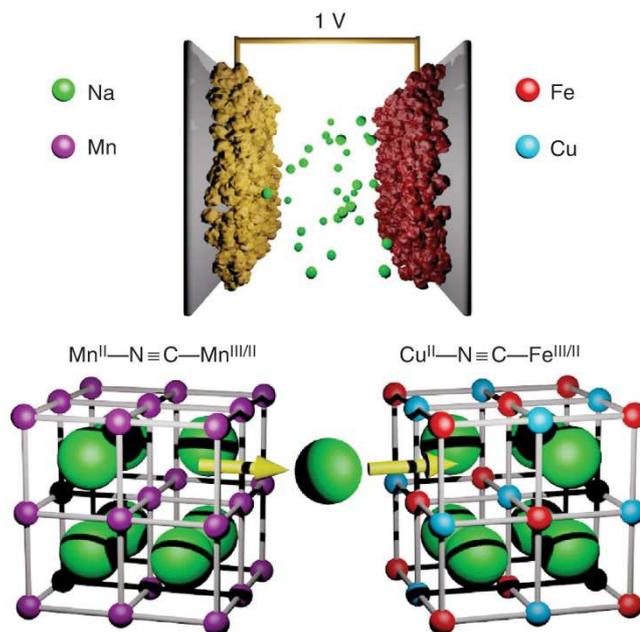


Abb. 4: Kupferhexacyanoferrat/Manganhexacyanomanganat-Akkumulator im wässrigen Elektrolyten, wobei beim Lade- bzw. Entladevorgang Natriumionen transferiert werden.¹⁴⁾

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.

Experimente zu Berliner Blau als elektrochromes Material

Als ersten Schritt ist es nötig das FTO-Glas mit einem dünnen elektrochromen Berliner Blau-Film in einem guten Verhältnis von Filmdicke und Farbtintensität zu beschichten. Dies wird im folgenden Experiment durch eine elektrolytische Abscheidung realisiert.

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

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

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

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

Durchführung: Es wird ein 1:1 Gemisch aus 20 mL der Lösung A und 20 mL der Lösung B im Kunststoffgefäß hergestellt. Dann mischt man den Elektrolyten durch Rühren mit einem Glasstab. Die beiden Elektroden (Graphitfolie und FTO-Glas) werden im Vorfeld sorgfältig mit Aceton gereinigt. Anschließend ermittelt man die leitfähige Seite des FTO-Glases mit einem Multimeter und der Versuch wird wie in Abbildung 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 90s. 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.

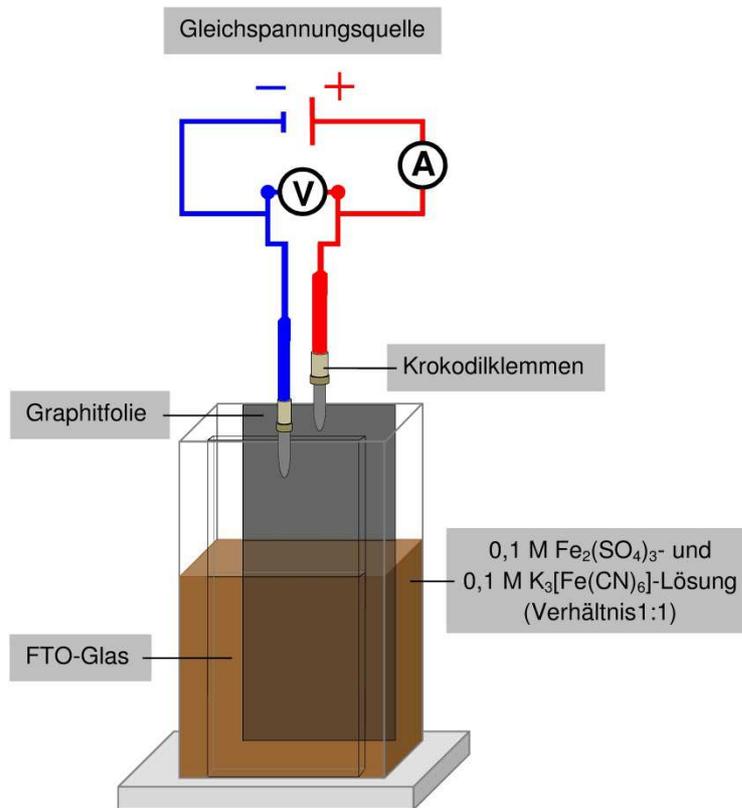


Abb. 5: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Abscheidung von Berliner Blau.

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.

Hinweis: Um eine Reproduzierbarkeit der hier aufgeführten Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung von Berliner Blau zu gewährleisten (ähnlich intensive Farbe bei angegebener Elektrolysezeit und –spannung), muss bei jeder weiteren Herstellung eines Berliner Blau-Glases eine neue Graphitfolie (und ein neues FTO-Glas) verwendet werden. Der Elektrolyt kann mehrmals genutzt werden.

Die Graphitfolie kann prinzipiell mehrfach als Gegenelektrode eingesetzt werden, jedoch nur dann, wenn sie erneut mit Aceton gründlich gereinigt wird. Es ist zu beachten, dass trotz der erneuten Reinigung die angeführten Elektrolysezeiten zu leicht veränderten Ergebnissen führen (weniger intensive Berliner Blau Farbe bei identischer Elektrolysezeit).

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

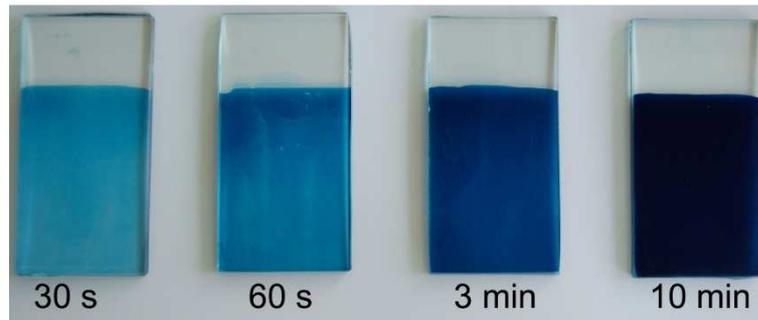
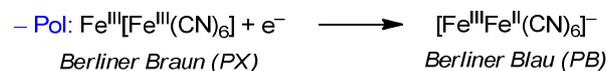


Abb. 6: Verschieden intensive Blaufärbungen von elektrochemisch abgeschiedenem Berliner Blau.

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: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 die faszinierende elektrochrome Umfärbung von Berliner Blau zu Berliner Weiß in einem wässrigen Elektrolyten gezeigt und eindrucksvoll bewiesen, dass dieser Prozess in hohem Maße reversibel ist. Außerdem sollen alle möglichen Oxidationsstufen des Eisenhexacyanoferrat-Systems mit ihrer Farbenvielfalt 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® 4 cm x 8 cm (Bezugsquelle: www.conrad.de), Filterpapier 4,3 cm x 8 cm (doppelt) 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 Abbildung 7 dargestellt, aufgebaut. Die Graphitfolie wird im Vorfeld mit Aceton gereinigt und als + Pol, das blaue FTO-Glas als – Pol geschaltet. Um die Umfärbung besser beobachten zu können kann ein doppelt gefaltetes Filterpapier der Größe 4,3 cm x 8 cm zwischen die beiden Elektroden platziert werden. Zunächst legt man eine Spannung von 1,7 V an, dabei wird Berliner Blau zu Berliner

Weiß reduziert. Anschließend polt man um und legt eine Spannung von 0,5 V an. Dieser Prozess kann beliebig oft wiederholt werden.

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

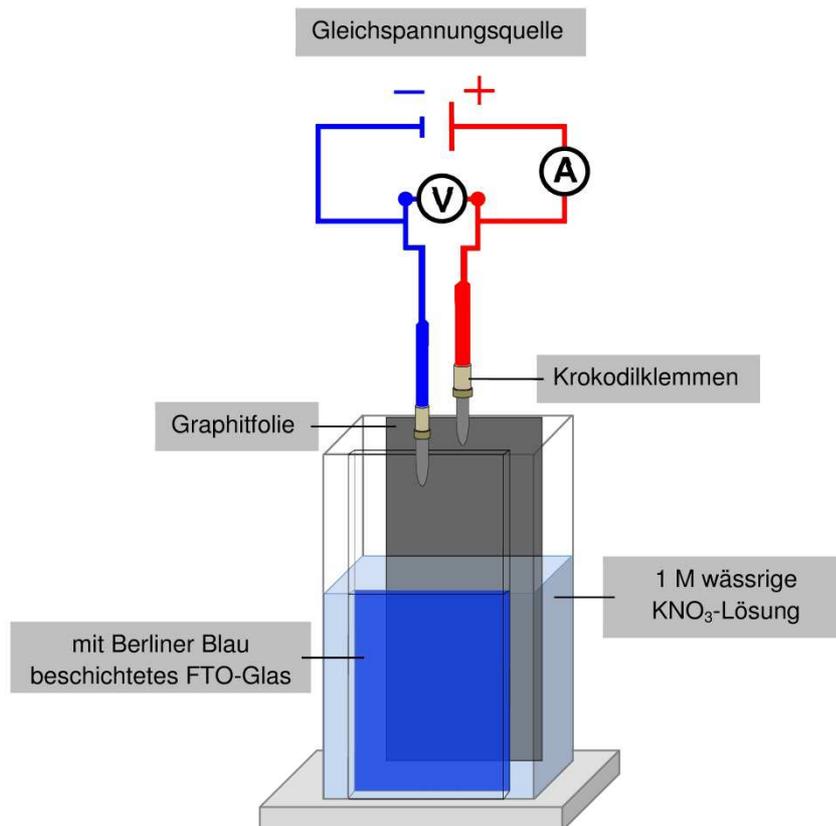


Abb. 7: Versuchsaufbau zur elektrochromen Umfärbung von Berliner Blau, in 1 M KNO_3 -Lösung mit Graphitfolie.

Beobachtung und Auswertung: Das Hexacyanoferrat-System ist ein beeindruckendes elektrochromes Vier-Farben-System, in dem alle Oxidationsstufen (inklusive einer Zwischenoxidationsstufe) von weiß über blau und grün zu gelb durchlaufen werden können. Es findet zunächst bei etwa 1,7 V eine Reduktion von Berliner Blau ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$) zu Berliner Weiß ($\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{2-}$) statt. Polt man um, wird die gesamte Oxidationsreihe des Hexacyanoferrat-Systems schrittweise durchlaufen (Abbildung 8). Bei einer Spannung von ca. 0,5 V findet eine Oxidation von Berliner Weiß zu Berliner Blau statt. Nach Erhöhung der Spannung auf ca. 1 V wird das Berliner Blau zunächst partiell zu Berliner Grün ($[\text{Fe}^{\text{III}}_3\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}]^-$) oxidiert. Erhöht man die Spannung weiter auf etwa 1,7 V gelangt man schließlich zur vollständig oxidierten Form, dem Berliner Braun ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$).



Abb. 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 FTO-Glas.

Beim Entfärbeprozess werden am Minuspol die im Berliner Blau vorhandenen Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} -Ionen reduziert. Gleichzeitig werden zum Ladungsausgleich Kaliumionen aus dem wässrigen Elektrolyten in die Hexacyanoferrat-Struktur interkaliert. Am Pluspol werden Nitrat-Ionen an die Graphitfolie adsorbiert (Abbildung 9). Beim Färbeprozess laufen die umgekehrten Vorgänge ab (Abbildung 10). Die Elektrodenreaktion beim Entfärben kann wie folgt formuliert werden:

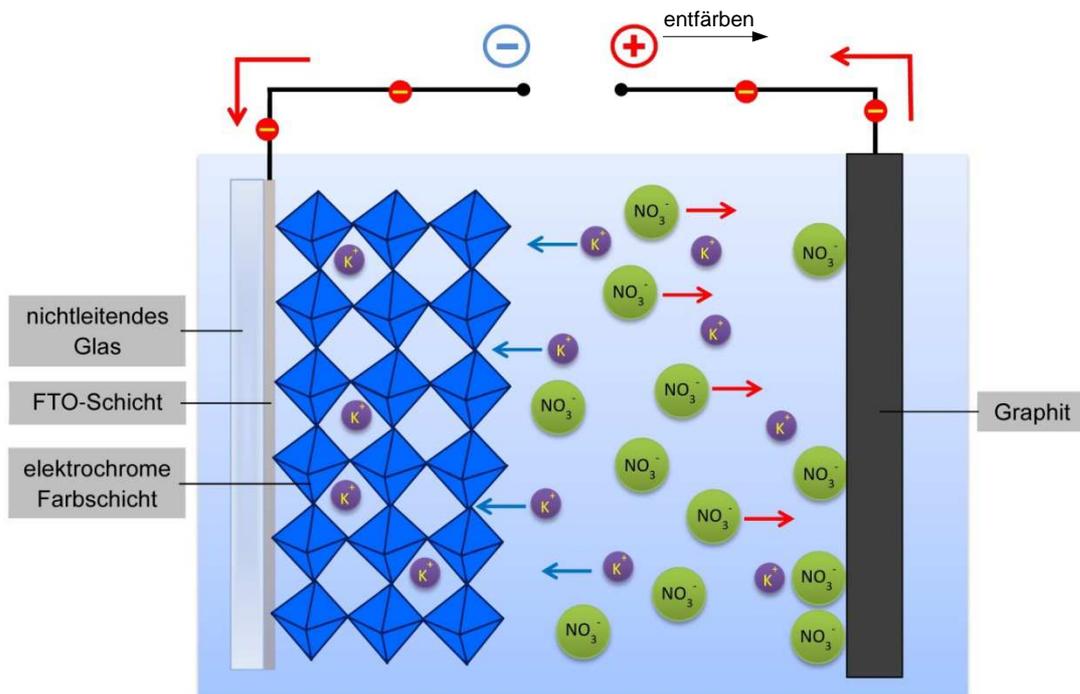
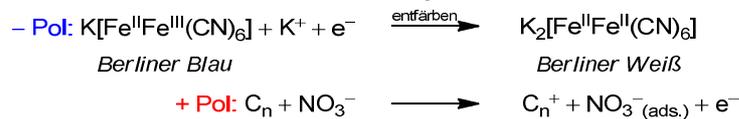
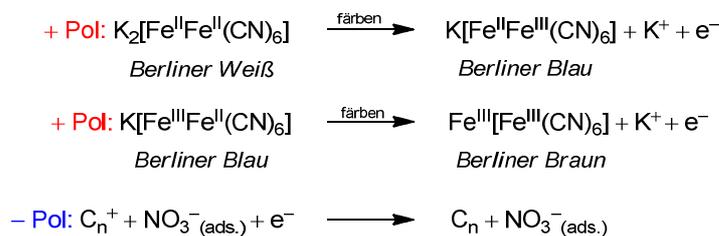


Abb.9: Entfärbeprozess eines Berliner Blau-„smart-windows“; links: Berliner Blau-Kathode; rechts: Graphit-Anode

Beim Färbeprozess laufen folgende Reaktionen ab:



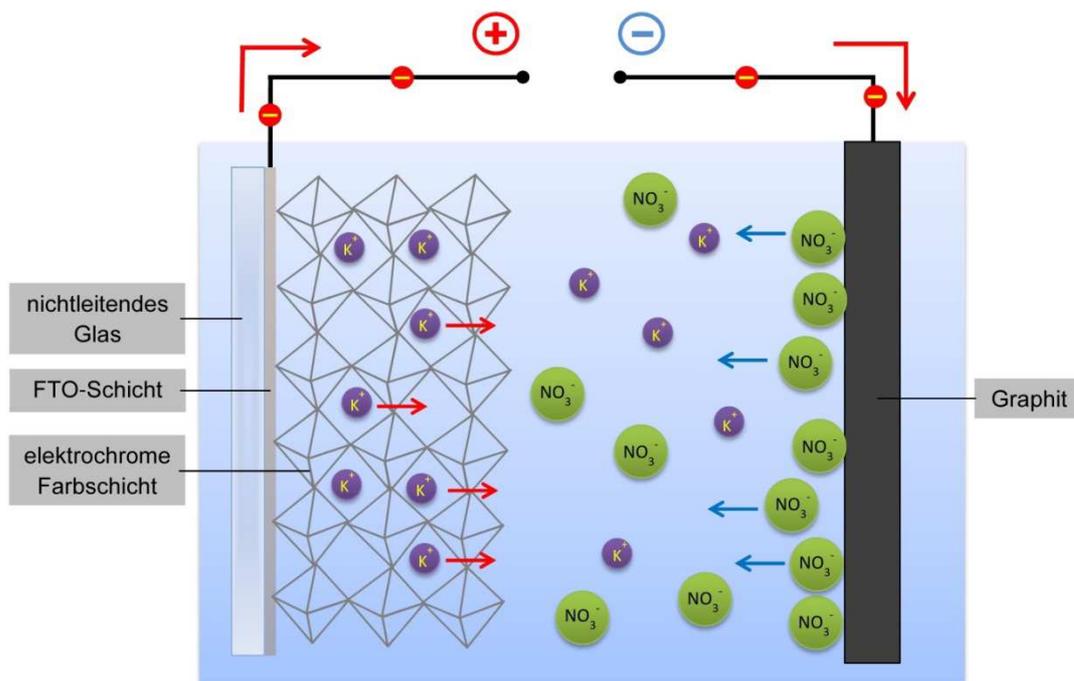


Abb.10: Färbeprozess eines Berliner Blau-„smart-windows“;
links: Berliner Weiß-Anode; rechts: Graphit-Kathode

Es zeigt sich hier ein beeindruckendes Farbenspiel zwischen einer farblosen, blauen, grünen und einer braunen elektrochromen Farbschicht. Als technisch relevanter Prozess für kommerzielle elektrochrome Fensterschreiben hat sich jedoch nur das Berliner Weiß - Berliner Blau-System als geeignet herausgestellt.¹⁵⁾ Bei der Weiteroxidation zu Berliner Braun kommt es zu einer nicht unerheblichen mechanischen Beanspruchung des Ionengitters, was zu einer deutlich verringerten Zyklenzahl führt.

Im vorherigen Versuch (Versuch 2) ist die Transparenz, die bei einem kommerziellen Fensterglas notwendig ist, wegen der undurchsichtigen Gegenelektrode (Graphitfolie) noch nicht gegeben. Ein kommerzielles elektrochromes Fenster unterscheidet sich im Vergleich zum hier entwickelten elektrochromen Modell-Fenster unter anderem in der Wahl der Gegenelektrode. In modernen „smart windows“ wird als Gegenelektrode in der Regel eine transparente zweite elektrochrome Schicht (EC2) oder eine farblose Ionenspeicherschicht (IS) verwendet (Abbildung 11).²⁾

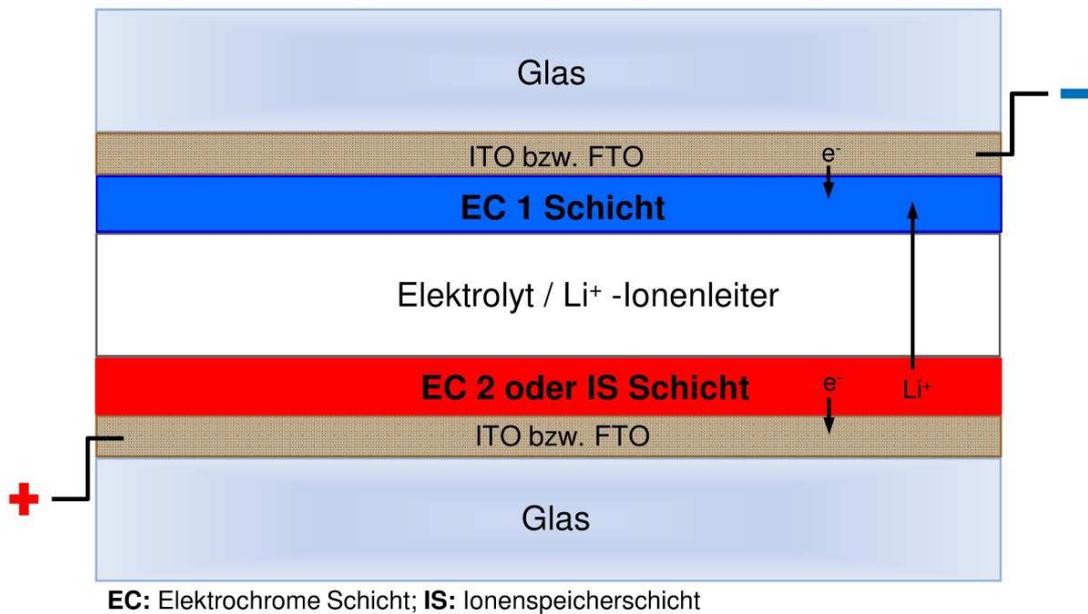


Abb. 11: Aufbau eines kommerziellen elektrochromen Fensters.

Die EC2-Schicht sollte komplementäre elektrochrome Eigenschaften zur EC1-Schicht haben, so dass der Farbeindruck der EC1-Schicht verstärkt werden kann. Die IS-Schicht ist transparent und ändert ihre Farbe bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Ionen nicht. In der Technik wird häufig eine Kombination aus CeO_2 und TiO_2 als Gegenelektrode eingesetzt.²⁾ In unserem Fall wurde jedoch für das elektrochrome Modell-Fenster eine andere Alternative entwickelt. Diese soll im nächsten Experiment aufgezeigt werden.

Versuch 3: Das Berliner Blau-System in wässriger Kaliumnitrat-Lösung

Geräte und Chemikalien: Siehe Versuch 2. Anstelle der Graphitfolie 4 cm x 8 cm werden zwei Graphitfolie-Streifen der Größe 1cm x 8 cm verwendet. Zusätzlich ein Smartphone mit Lichtsensor, App: Physics Toolbox Light Sensor (Android), Lampe.

3.1 mit Graphitfolie-Streifen als Gegenelektrode

Durchführung: Es werden 40 mL der Elektrolytlösung (1 M KNO_3) in das Kunststoffgefäß gegeben. Die beiden Graphitfolie-Streifen werden an den schmalen Seiten des Kunststoffgefäßes mit je einer Krokodilklemme fixiert und parallel zueinander als + Pol geschaltet (Abbildung 12). Das blau beschichtete FTO-Glas wird als - Pol geschaltet. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Graphitfolie-Streifen und das FTO-Glas nicht berühren. Bei 1,7 V führt man nun den Entfärbeporgang durch. Anschließend wird umgepolt, das mit Berliner Weiß beschichtete FTO-Glas wird als + Pol und die Graphitfolie-Streifen als - Pol bei einer Spannung von etwa 0,5 V geschaltet, wobei sich Berliner Blau bildet. Dieser Vorgang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden.

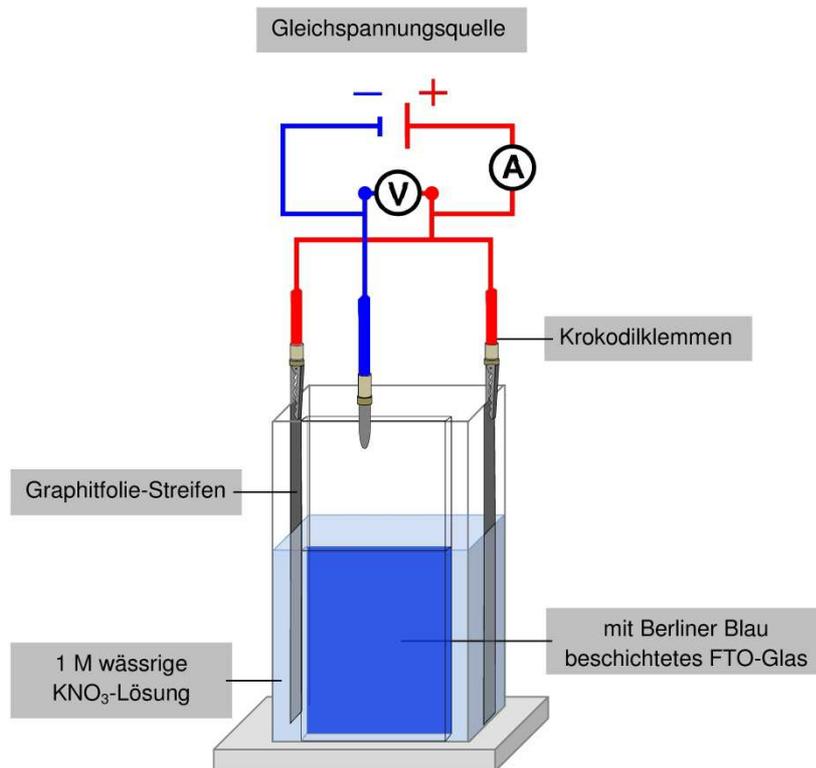


Abb. 12: Versuchsaufbau eines Modell-„smart windows“ mit Berliner Blau als elektrochromes Elektrodenmaterial.

Beobachtung und Auswertung: Wegen der seitlich angebrachten Graphitfolie-Streifen und der damit verbundenen unterschiedlich langen Diffusionswege im Elektrolyten, ist ein deutlicher „Vorhang“-Effekt beobachtbar. An den äußeren Rändern des FTO-Glases wird die Berliner Blau-Schicht schneller entfärbt, da durch die kürzere Entfernung zu den Graphitfolie-Streifen die Ionen-Wanderwege kürzer sind. Die hier ablaufenden chemischen Prozesse sind identisch zu den Vorgängen in Versuch 2.

Versuch 4: Die Messungen der Beleuchtungsstärke

Durchführung: Der Versuch wird wie in Versuch 3.1 (Abbildung 12) dargestellt, aufgebaut. Man positioniert das Smartphone mit einem Licht- bzw. RGB-Sensor so, dass der Sensor hinter der farbigen Scheibe liegt. Die Beleuchtungsstärke kann mit der Physics Toolbox Light Sensor-App gemessen werden, wobei das FTO-Glas von vorne mit einer Lampe bestrahlt und durch anlegen einer Spannung von 1,7 V (Entfärben von Berliner Blau zu Berliner Weiß) bzw. 0,5 V (Färben von Berliner Weiß zu Berliner Blau) umgefärbt wird.

Beobachtung und Auswertung: Beim Messen der Beleuchtungsstärke, erkennt man in Abbildung 13 (rechtes Bild), dass beim Umfärben des beschichteten FTO-Glases von weiß nach blau (eine Abdunkelung der Fensterscheibe) die Beleuchtungsstärke (Einheit Lux=lx) deutlich nach unten abfällt. Färbt man die Scheibe wieder weiß (Abbildung 13 linkes Bild; Aufhellung der Scheibe), steigt die Kurve wieder deutlich an. Somit kann im Unterricht auf anschauliche Weise gezeigt werden (falls das Handy als Messinstrument erlaubt ist), dass die Berliner Blau Fensterscheibe weniger lichtdurchlässig ist, als das Berliner Weiß Glas.



Abb. 13: Smartphone mit Lichtsensor und einer App zur Messung der Beleuchtungsstärke; links: FTO-Glas beim Entfärben (zu Berliner Weiß); rechts: FTO-Glas beim Färben (zu Berliner Blau)

Das in Versuch 3 beschriebene elektrochrome Modell-Fenster kommt einem im Handel erhältlichen „smart window“ schon sehr nahe. Allerdings verwendet man in der kommerziellen Variante meist organische Elektrolytsystem auf lithiumionenbasierten Leitsalzen, während das Modell-„smart window“ im wässrigen System mit kaliumionenhaltigen Elektrolyten konzipiert wurde. Ein Modell-Fenster, wie aus Versuch 3, würde jedoch erwartungsgemäß den extremen Temperaturunterschieden zwischen Sommer und Winter nicht standhalten können. Der wässrige Elektrolyt würde im Winter einfrieren. Die Autoren haben bereits ein funktionsfähiges elektrochromes Modellfenster im organischen Elektrolyten mit Lithiumperchlorat als Leitsalz vorgestellt.¹⁶⁾

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 weitergeleitet, 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.¹⁷⁾

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 5: Herstellung eines elektrochromen Spiegels

Teil 1: 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-Brandfördernd; 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 (Abbildung 14). Dann wird die leitfähige Seite des FTO-Glases sehr sorgfältig mit Aceton gereinigt, um sie von Fettresten zu befreien.

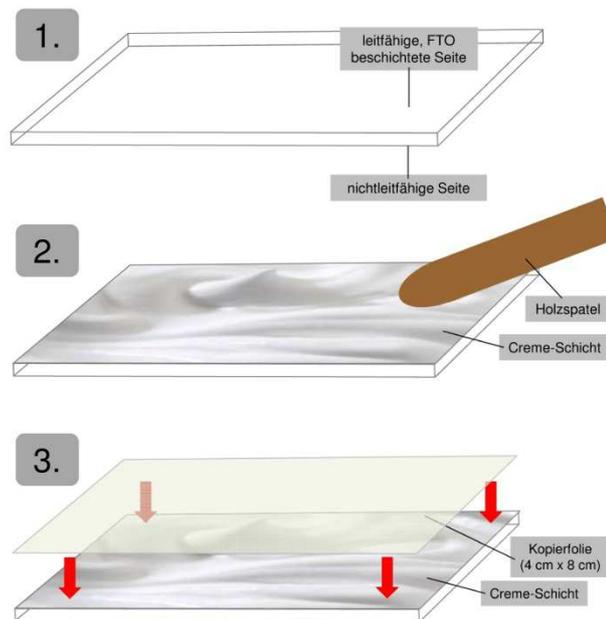


Abb. 14: Vorbereitung des FTO-Glases; 1. und 2. Schützen der leitfähigen Seite und bestreichen dieser mit Fettcreme; 3. Auflegen einer transparenten Kopierfolie 4 cm x 8 cm.

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 (Abbildung 15).

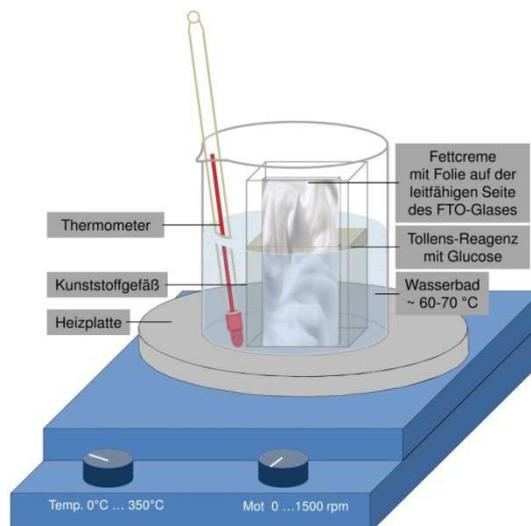


Abb. 15: Versuchsaufbau für die Abscheidung eines Silberspiegels auf ein FTO-Glas.

Nach dem Herausnehmen des verspiegelten FTO-Glases wird es mit destilliertem Wasser ab gespült, die Folie abgelöst und die Fettcreme vom Glas mit Aceton entfernt. Sobald die Silberschicht getrocknet ist, wird die Rückseite des Spiegels mit transparentem Nagellack bestrichen und versiegelt (Abbildung 16).

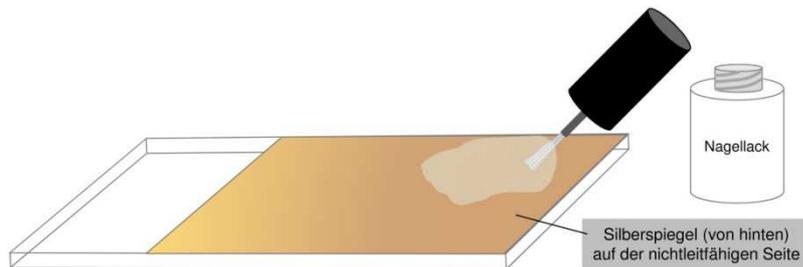


Abb. 16: Bestreichen der Rückseite des Silberspiegels mit transparentem Nagellack.

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 (Abbildung 17).

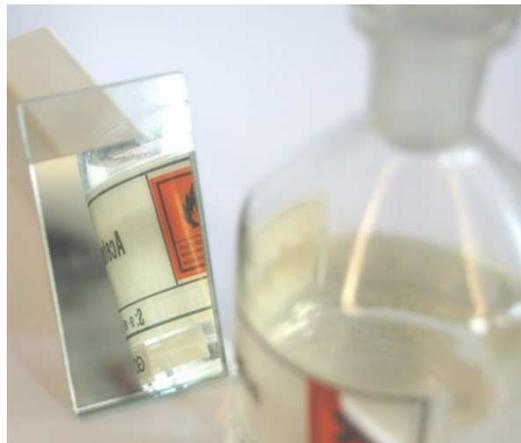


Abb. 17: Blick auf die leitfähige Seite des FTO-Glases: Abgeschiedener Silberspiegel befindet sich auf der nicht leitfähigen Rückseite des FTO-Glases.

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:¹⁸⁾



Teil 2: 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 6: Die Funktionsweise eines elektrochrom-abblendbaren Spiegels

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 5: 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 (Abbildung 18). Nur so ist gewährleistet, dass der Abblendeffekt auf dem Spiegel mit einer Taschenlampe simuliert werden kann.

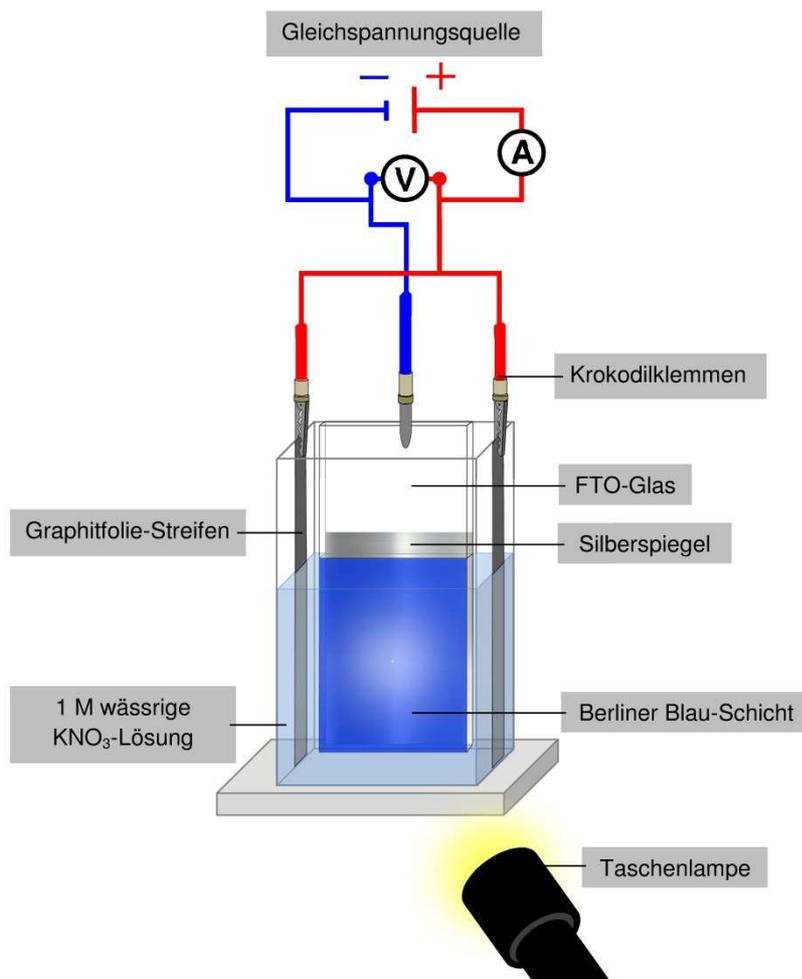


Abb. 18: Versuchsaufbau zur Funktionsweise eines elektrochromen Spiegels, in 1 M KNO₃-Lösung mit Graphitfolie-Streifen.

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 (Abbildung 19 rechts). Wird die Berliner Weiß-Schicht wieder blau gefärbt (Abdunkelung), wird die Größe des Lichtkegels merklich kleiner und schwächer (Abbildung 19 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.

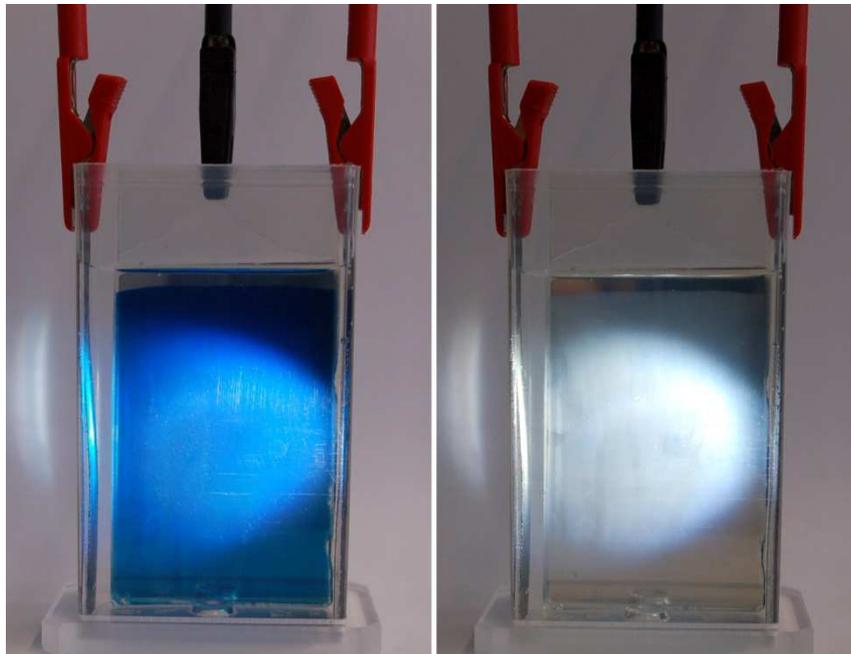


Abb. 19: Elektrochromer Spiegel beleuchtet mit einer Taschenlampe; links: Abgedunkelt mit Berliner Blau, rechts: Aufgehellt mit Berliner Weiß.

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

Versuch 7: Berliner Blau als Kathodenmaterial - Der Zink-Berliner Blau-Akkumulator

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.¹⁹⁾ 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.

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), Zinkblech (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 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 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 (Abbildung 20). 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.

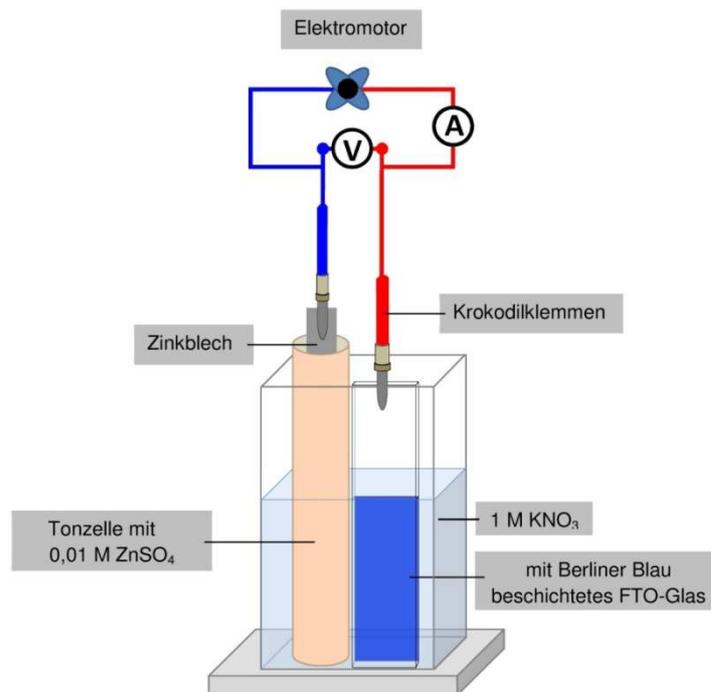


Abb. 20: Versuchsaufbau eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators im wässrigen Elektrolytsystem.

Beobachtung und Auswertung: Während des Entladevorgangs ist die faszinierende 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 (Abbildung 21, rechtes Bild).

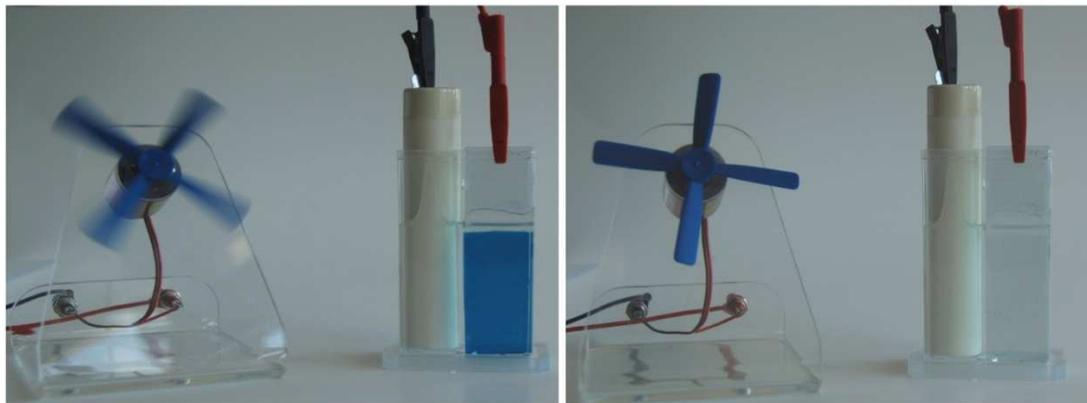
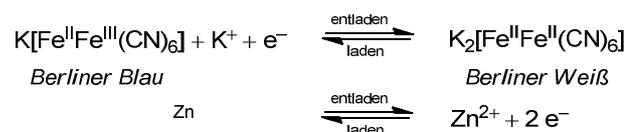


Abb. 21: Entladevorgang eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators mit einem Elektromotor; links: Beginn des Entladevorgangs (Berliner Blau); rechts: Ende des Entladevorgangs (Berliner Weiß).

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:



Genauere Einblicke liefert ein Stromstärke-Zeit-Diagramm des Entlade-/Ladevorgangs (Abbildung 22). 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.

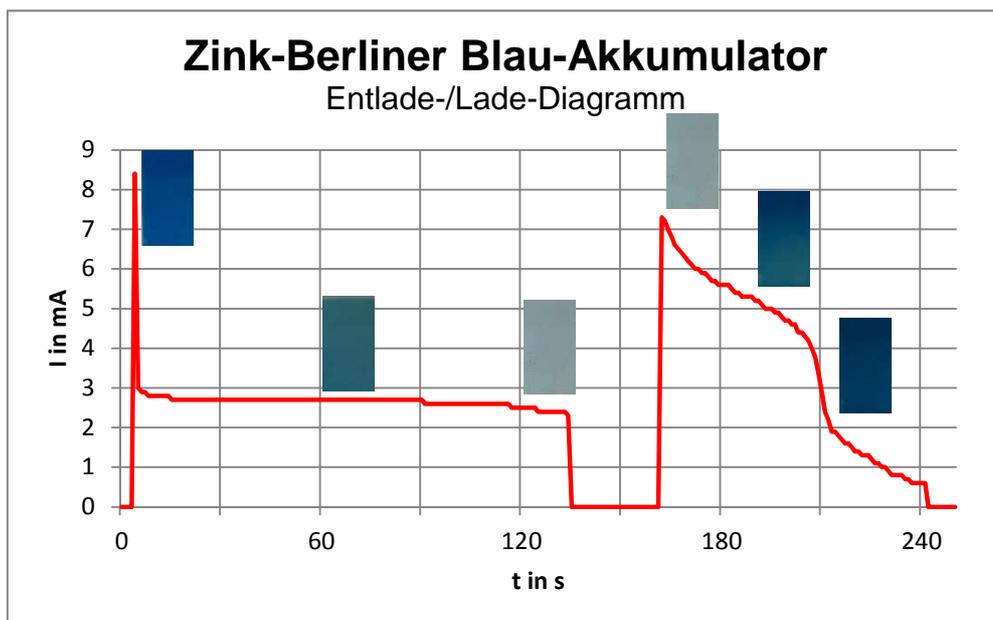


Abb. 22: Stromstärke-Zeit-Diagramm eines Entlade-/ Ladevorgangs eines Zink-Berliner Blau-Akkumulators.

Schlussbetrachtung

Ziel dieser Online-Ergänzung zum Artikel „‘smart windows‘ helfen Energie sparen – Berliner Blau als elektrochromes Material für den Einsatz in der Schule“ ist es, eine fundierte theoretische Grundlage zu geben und die im gedruckten Artikel vorgestellten Experimente sowie weitere ergänzende Experimente mit detaillierten Versuchsbeschreibung vorzustellen. Interessierten Leserinnen und Lesern soll so ermöglicht werden einen tieferen und umfangreicheren Einblick in das Themenfeld der Elektrochromie am Beispiel von Berliner Blau zu erhalten. Außerdem werden Beschaffungshinweise für einzelne Materialien gegeben. Dies alles soll dazu führen, dass möglichst viele Lehrende Zugang zu diesem interessanten Themenfeld erlangen und dies als Multiplikatoren in die Schulen und Hochschulen weitertragen und präsentieren.

Beschaffungshinweis:

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

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

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

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) *A. Kraft, M. Rottmann, K.-H. Heckner*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2006, 90, 469-476.
- 2) scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2009/2551/pdf/aeg200614.pdf (13.10.2016).
- 3) www.gesimat.de/data/produktinformation-EC.pdf (13.10.2016).
- 4) *N. M. Rowley, R.J. Mortimer*, Sci. Prog. 2002, 85, 243 – 262.
- 5) *S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, J. Fang*, J. Colloid Interface Sci. 2010, 346, 12 – 16.
- 6) *B. Russo, G. Z. Cao*, Appl. Phys. A 2008, 90, 311-315.
- 7) *P. R. Somani, S. Radhakrishnan*, Mater. Chem. Phys. 2002, 77, 117 – 133.
- 8) *R. J. Mortimer*, Chem. Soc. Rev. 1997, 26, 147 – 156.
- 9) *H. Schmidt*, PdN-ChiS 2002, 51, 2 – 10.
- 10) *K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff*, Acc. Chem. Res 1986. 19, 162 – 168.
- 11) *D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff*, J. Phys. Chem. 1981, 85, 1225 – 1231.
- 12) *M. Nashan, J. Freienberg, D. Wittstock*, Chemkon 2007, 14, 189 - 191.
- 13) *M. Kaneko, T. Okada*, J. Electroanal. Chem. 1988, 255, 45 – 52.
- 14) *M. Pasta, C. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. McDowell, R. Huggins, M. Toney, Y. Ciu*, Nat. Commun. 2014, 5, 3007.
- 15) *D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer*, Adv. Mater. 2001, 13, 783 – 793.
- 16) *C. Wagner, M. Oetken, M.*, PdN-ChiS 2014, 63, 33 - 41.
- 17) *L. Walder*, ChiuZ 2005, 39, 430-431.
- 18) *K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore*, Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- 19) *A. Kraft*, Bull. Hist. Chem. 2008, 33, 61-67.