

TRANSPARENT ELEKTROCHROME DÜNNSCHICHTZELLEN AUF SOL-GEL BASIS

B. Munro*, S. Krämer*, H. Krug*, H. Schmidt*, P. Kahanek** und R. Kaspar#

Abstract

Dieses Verbundprojekt umfaßt die Entwicklung von elektrochromen Dünnschichtzellen auf der Basis der Sol-Gel Technologie. Hierbei ist die Verarbeitbarkeit der Materialien zu Schichtsystemen für zwei verschiedene Anwendungsbeispiele (Kfz-Rückblickspiegel und Fenster) zu demonstrieren. Es wurden Synthesewege zur naß-chemischen Herstellung von elektrochromen Wolframoxid-Schichten und Ionenspeicher-Schichten (Gegenelektrode) entwickelt. Zusätzlich wurde ein neuartiger hochleitender Festkörperelektrolyt auf Basis organisch modifizierter Silane synthetisiert. Darüber hinaus werden auch grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt, beispielsweise zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Als eine der Hauptmeßmethoden wurde die Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie (EIS) eingesetzt. Die bisher hergestellten Komponenten zeigen eine typische Eindunklung von 80% auf 20% Transmission mit einer Schaltzeit von 100 s.

Einleitung und Stand der Technik

Elektrochromie ist ein alt bekanntes Phänomen, welches 1969 durch Arbeiten von Deb [1] in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses geriet. Seit diesem Zeitpunkt sind wegen der Vielzahl von Anwendungsbereichen (z.B. abblendbare Kfz-Rückspiegel, „Smart Windows“ und Anzeigen) einen Interesse in der Forschung und Entwicklung zu verzeichnen. Bis heute haben über physikalische Abscheidungsverfahren (z.B. Sputtern oder Aufdampfverfahren) hergestellte Systeme wegen der hohen Kosten keine breite Anwendung gefunden. Deswegen wird die elektrochrome Dünnschichtzelle über die Sol-Gel-Technik entwickelt, weil dies die Herstellung mit niedrigem finanziellen und technischen Aufwand ermöglicht.

Elektrochrome Werkstoffe zeichnen sich durch eine reversible Änderung ihrer optischen Transmission nach Anlegen eines elektrischen Feldes aus. Anorganische elektrochrome Werkstoffe sind in der Regel Oxide von Übergangsmetallen, z.B. WO_3 , MoO_3 , NiO und V_2O_5 [2, 3]. Wegen seiner hohen Einfärbefizienz findet Wolframoxid (WO_3) am häufigsten Einsatz [2, 3]. In einer kompletten elektrochromen Zelle werden unterschiedliche Schichten zu einem Verbund zusammengesetzt: Eine elektrochrome Schicht, eine Ionenspeicherschicht und ein Elektrolyt. Zusätzlich werden optische transparente Elektroden benötigt (z.B. ITO-Gläser), um den elektrischen Kontakt zur Zelle herzustellen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit basiert auf über einen speziell entwickelten Weg zur Herstellung von Wolframoxid (WO_3) als EC-Schicht, auf ITO, einer Ceroxid-Titanoxid Schicht ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) als Gegenelektrode bzw. Ionenspeicherschicht und einem lithiumionenleitenden Elektrolyt auf Basis eines anorganisches-organisches Kompositwerkstoffes.

* Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Gebäude 43, Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken

** Bischoff Glastechnik GmbH & Co. KG, Alexander Str. 2, D-75015 Bretten

Donnelly HOHE GmbH & Co. KG, Industriestraße, D-97904 Dorfprozelten

Das Gesamtziel des Projektes umfaßt die Entwicklung bis zu kompletten elektrochromen Dünnschichtzellen auf der Basis der Sol-Gel Technologie. Hierbei ist die Verarbeitbarkeit der Materialien zu Schichtsystemen für zwei verschiedene Anwendungsbeispiele (Kfz-Rückblickspiegel und Fenster) zu demonstrieren. Anwendungsbezogene Ziele sind unter anderem die Optimierung der Eigenschaften des Beschichtungsmaterials (Rheologie, Topfzeiten etc.), elektrochemische Charakterisierung, Untersuchung des Langzeitverhaltens und Entwicklung geeigneter Techniken zur großflächigen Beschichtung.

Experimenteller Teil: Synthese

Die WO_3 -Beschichtungssole wurden über eine modifizierte Peroxowolframsäureroute hergestellt. Dies ermöglicht die Einstellung höherer Solkonzentrationen (bis 20 Gew. %). Bei dieser Syntheseroute wird Wolframpulver in einem Gemisch aus wässriger Wasserstoffperoxidlösung, einer organischen Säure und einem Alkohol gelöst. Die so erhaltene Lösung wird bis zur Trockne einrotiert und das daraus entstehende Pulver kann nach Bedarf in Alkohol redispersiert werden. Die Topfzeit des Beschichtungsols beträgt bei einer Lagerungstemperatur von 6 °C einige Wochen.

Zur Herstellung von CeO_2 - TiO_2 -Beschichtungssolen wurde eine Sol-Gel Route basierend auf Titanisopropylat ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) und Cemitrat hexahydrat, ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), als Ausgangssubstanzen entwickelt. Die Precursoren wurden in Alkohol gelöst und eine definierte Zeit unter Rückfluß erhitzt, um eine definierte Teilchengröße und Viskosität einzustellen.

Die WO_3 -Schichten sowie die CeO_2 - TiO_2 -Schichten wurden auf ITO-Glassubstraten mittels Tauchbeschichtung unter definierten Luftfeuchtebedingungen hergestellt. Schichten mit einer sehr guten optischen Qualität und einer Dicke von 220 nm (WO_3) bzw. 140 nm (CeO_2 - TiO_2), nach thermischer Behandlung, konnten mit einem Tauchvorgang erzielt werden. Substrate bis zur einer Größe von 35 x 35 cm² konnten so beschichtet werden. Die WO_3 -beschichteten Gläser werden bei Temperaturen zwischen 100°C und 250°C ausgeheizt, wobei die optimale Temperatur sowie andere Parameter, wie z.B. Ausheizdauer, Luftfeuchte etc., in Hinsicht auf den Eindunklungsgrad, Schaltzeiten und Langzeitstabilität, zur Zeit mittels der statistischen Versuchsplanung eingestellt werden. Die CeO_2 - TiO_2 -Schichten wurden bei 400°C ausgeheizt.

Das in der elektrochromen Dünnschichtzelle verwendete Polymerelektrolyt System besteht aus 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS), LiClO_4 , Tetraethoxysilan (TEOS), $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und Tetraethylenglykol (TEG).

Experimenteller Teil: elektrochemische Charakterisierung

Die Leitfähigkeit der Elektrolytproben wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (HP 4192 Impedance Analyser) in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und als Funktion der Temperatur ermittelt.

Die WO_3 -Schichten wurden in Dreielektroden-Flachzellen mit flüssigen Elektrolyten (LiClO_4/PC) bei verschiedenen Potentialen gegen ein Ag/AgClO_4 -Bezugselektrode gepolt um ihr Schaltverhalten zu untersuchen. Gleichzeitig wurde mittels eines Multichannel UV-VIS Spektrometers (ZEISS SPECORD

S10) die mittlere Transmission im Bereich 380 -800 nm in Abhängigkeit von der Zeit erfaßt. Durch solche Messungen lassen sich die Ein- und Entfärbekinetik aufzeichnen und die Schaltzeiten können quantitativ ermittelt werden. Der Einfluß der Herstellungsparameter wie Luftfeuchte oder Ausheiztemperatur auf die elektrochromen Eigenschaften der Schichten konnten so untersucht werden.

Um den chemischen Diffusionskoeffizienten von Li^+ in die WO_3 -Schichten zu bestimmen, wurden WO_3 -beschichtete ITO-Gläser in einer Dreielektroden-Zelle mit flüssigem Elektrolyten (LiClO_4/PC) bei einer Spannung von -1,2 V (gemessen gegen eine Ag/AgClO_4 Bezugselektrode) eingefärbt. Für die Messungen wurde ein elektrochemischer Impedanzanalysator der Fa. Zahner verwendet. Nach mehreren Stunden sinkt der Strom auf μA als ein quasi-stationärer Zustand wird erreicht. Dann wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen (Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz, Wechselspannung 50 mV). Weil WO_3 selbst ein Halbleiter ist, gibt es praktisch keinen Spannungsabfall über die Dicke der Schicht und die Einfärbung wird von der chemischen Diffusion bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Leitfähigkeiten der Elektrolytproben lagen bei 25°C zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Scm^{-1} . Die Leitfähigkeiten sind ausreichend für den Einsatz in elektrochromem Dünnschichtzellen.

Bild 1 zeigt die Ein- und Entfärbekinetik nach 100 Schaltzyklen für WO_3 -Schichten, die bei unterschiedlichen Luftfeuchten (20 % bzw. 40 %) und unterschiedlichen Ausheizdauern (1 h bzw. 2 h) hergestellt wurden. Die Ausheiztemperatur betrug 120°C . Es sind nur geringe Unterschiede in der Schaltkinetik und in der Eindunklung in Abhängigkeit von der Luftfeuchte zu erkennen.

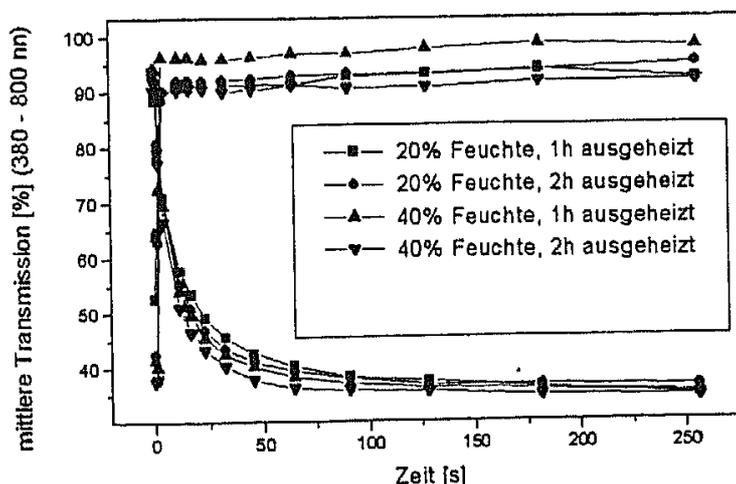


Bild 1: Einfluß der Luftfeuchte und der Ausheizdauer auf die Ein- und Entfärbekinetik von WO_3 -Schichten bei Polarisation in einem nichtwässrigen Elektrolyten; Dipgeschwindigkeit 4 mm/s; Ausheiztemperatur 120°C ; 100 Schaltzyklen

Darüber hinaus wurde die Schaltkinetik der Gesamtzellen bestimmt. Dabei wurde die Transmissionsänderung zwischen 80% (entfärbt) und 20% (gefärbt) mit einer Halbwertszeit unter 30 s bestimmt.

Diffusionskoeffizienten wurden für WO_3 -Schichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt [4,5]. Verschiedene Prozesse tragen zur

elektrochromen Wirkung bei, u.a.: Ladungstransfer, Elektronenleitfähigkeit, Ionentransport und chemische Diffusion der Lithiumionen in die WO_3 -Schicht. Von diesen Prozessen bestimmt im wesentlichen der langsamste Schritt die Schaltzeiten und dies ist in der Regel die chemische Diffusion der Lithiumionen in die WO_3 -Schicht. Der Diffusionskoeffizient kann als Maßstab für den Vergleich von WO_3 -Schichten, die mittels unterschiedlicher Methoden hergestellt werden dienen. Bild 2 zeigt das Impedanzdiagramm (Nyquist-Auftragung) einer WO_3 -Schicht (Ausheiztemperatur 200°C , 20% Luftfeuchte) in LiClO_4/PC , Spannung $-1,2\text{ V}$ gegen eine Ag/AgClO_4 Bezugselektrode.

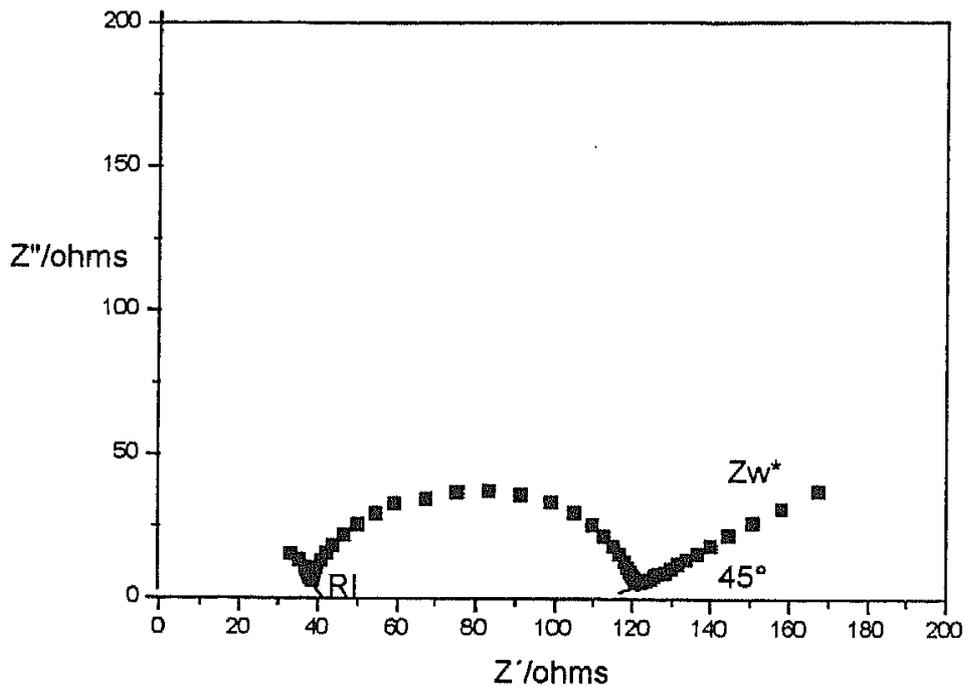


Bild 2: Impedanzdiagramm (Nyquist-Auftragung) einer WO_3 -Schicht in LiClO_4/PC , Spannung $-1,2\text{ V}$ gegen eine Ag/AgClO_4 Bezugselektrode

Das Impedanzdiagramm (Bild 2) setzt sich aus mehreren Elementen zusammen. Bei hohen Frequenzen ist ein Schnittpunkt (R_1) zu beobachten, der dem Widerstand der WO_3 -Schicht plus dem Widerstand des Elektrolyten entspricht [4, 5]. Der Halbkreis ist dem Ladungstransfer (θ) und die Steigung mit annähernd 45° der diffusionsgesteuerten Impedanz, auch Warburg Impedanz (Z_w^*) genannt, zuzuordnen. Die Wechselstromantwort eines solchen elektrochromen Systems kann mittels eines „Randles“ Ersatzschaltbildes beschrieben werden [4].

Im Falle eines kleinen Diffusionskoeffizienten (D) oder einer dicken Probe ergibt sich eine Phasenverschiebung von 45° und die Warburg Impedanz wird folgendermaßen beschrieben [6]:

$$Z_w^* = |Z| \cos(\pi/4) - j |Z| \sin(\pi/4) \quad (1)$$

Hierbei entspricht $|Z|$ der Größe der Impedanz und $j = -1^{1/2}$.

Laut Ho et al.[4] kann $|Z|$ durch die Gleichung 2 ausgedrückt werden:

$$|Z| = |((V_M(dE/dy)\omega^{-1/2})/(zFD^{1/2} a))| \quad (2)$$

Der Diffusionskoeffizient läßt sich aus dieser Gleichung berechnen. Hierbei ist V_M das Molvolumen ($V_M = 42,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für WO_3); F die Faraday Konstante (96485 C mol^{-1}); z ist die Anzahl der Elektronen ($z = 1$); a die Elektrodenoberfläche in cm^2 ; ω die Kreisfrequenz; D der chemische Diffusionskoeffizient und dE/dy die Stöchiometrieänderung durch Spannungsvariation die mittels coulometrischer Titration bestimmt werden kann. Hier wurde für dE/dy ein Wert von 3,6 eingesetzt [4]. Es wurden unterschiedlich hergestellte WO_3 -Schichten überprüft (20% bzw 40% Luftfeuchte, 1h bzw. 2h Ausheizdauer), wobei keine deutliche Variation der Werte als Funktion der unterschiedlichen Herstellungsparameter zu erkennen war. Alle Werte lagen zwischen 10^{-11} und $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte stimmen größenordnungsmäßig mit Literaturwerten für gesputterte oder aufgedampfte Schichten [2] überein (s. Tab. 1), wobei der relativ hohe Wert zum Teil auf Spuren von Wasser in dem LiClO_4/PC -Elektrolyten zurückzuführen ist.

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten von Li^+ in WO_3 -Schichten, die über den Sol-Gel-Prozeß bzw. durch Sputtern oder Aufdampfen hergestellt wurden.

Herstellungsart	$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	Literatur
Sol-Gel	$5,0 \times 10^{-11}$	diese Arbeit
gesputtert	$2,6 \times 10^{-11}$	[4]
aufgedampft	$2,8 \times 10^{-11}$	[4]

Mit den so hergestellten WO_3 -Schichten und dem Nanokompositelektrolyt wurden Bauteile von $35 \times 35 \text{ cm}^2$ hergestellt. Sie zeigen eine sehr gute optische Qualität und homogene Einfärbung. Gute Kerndaten werden für die Zellen gemessen: reversible Transmissionänderung von 80% auf 20%, bei einer Halbwertszeit von unter 30s. Die Diffusionskoeffizienten für Sol-Gel- WO_3 -Schichten die hier mittels EIS ermittelt wurden, sind vergleichbar mit Literaturwerten für physikalisch hergestellte Schichten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Deb, Appl. Opt. Suppl. 3 (1969) 192.
- [2] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer und D. R. Rosseinsky: „Electrochromism: Fundamentals and Applications“, VCH, Heidelberg, 1995.
- [3] C. G. Granqvist: „Handbook of Inorganic Electrochromic Materials“, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [4] C. Ho., I. D. Raistrick und R. A. Huggins; J. Electrochem. Soc. 127(2) (1980) 343.
- [5] D. R. Franceschetti und J. R. Macdonald; J. Electrochem. Soc. 129(8) (1982) 1754.
- [6] J. R. Macdonald: „Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems“; John Wiley and Sons, New York, 1987.

Dieses Projekt wird durch Mittel des BMBF unter dem Förderkennzeichen 03N2001 finanziell unterstützt.