

## Weiterentwicklung elektrochromer Dünnschichtsysteme auf Glas über naßchemische Verfahren

S. Heusing, B. Munro, T. Koch, P. Zapp, M. Mennig, H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM), Saarbrücken

### EINLEITUNG

Großflächige elektrochrome (EC) Verglasungen können als „Smart Windows“ und Sonnendächer zur variablen Kontrolle der Energieeinstrahlung in der Gebäude- und Fahrzeugverglasung eingesetzt werden und dadurch zur Energieeinsparung beitragen. Durch scaling-up des im INM entwickelten EC-Systems der Form Glas/FTO (engl: fluorine doped tin oxide)/WO<sub>3</sub>/anorganisch-organischer Kompositelektrolyt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO konnten bereits großflächige Demonstratoren mit der Laminattechnik hergestellt werden, wobei mit zunehmender Größe technische Schwierigkeiten beim Zusammenbau der EC-Zellen auftraten. Im Rahmen der Gesamtzielsetzung, elektrochrome (EC) Dünnschichtzellen über die Sol-Gel-Technik zu entwickeln, die mit niedrigem finanziellen und technischen Aufwand hergestellt werden können, sollte daher eine neue Montagetechnik entwickelt werden, die die Herstellung großflächiger EC-Zellen erleichtert. Voraussetzungen für die industrielle Anwendung der elektrochromen Zellen sind eine reversible und große Änderung der optischen Transmission im sichtbaren Bereich, kurze Schaltzeiten und ein hoher Memory-Effekt. Weiterhin sollte die Einfärbung bei großen EC-Zellen möglichst homogen über die gesamte Fläche erfolgen. Die mit der neuen Montagetechnik hergestellten EC-Zellen wurden daher auf diese Eigenschaften hin untersucht.

### EXPERIMENTELLES

Zur Herstellung der EC-Zellen wurden die Glassubstrate (K-Glas (17 Ω/□) oder TEC8 (8 Ω/□)) mit der elektrochromen WO<sub>3</sub>-Schicht bzw. der CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ionenpeicherschicht mittels Tauchbeschichtung beschichtet (Ziehgeschwindigkeit 4 mm/s) und bei 240 °C (1 h) bzw. 450 °C (15 min) ausgeheizt. Die Herstellung der WO<sub>3</sub>- und CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Sole und des Kompositelektrolyts wurden bereits beschrieben

[1,2]. Die beschichteten Glassubstrate wurden an allen Seiten mit 12 mm breitem Kupferband umklebt und zur allseitigen Kontaktierung mit einem doppelseitig klebenden Spacerband (ca. 1 mm Dicke) vormontiert. Anschließend wurde die Zelle mit Elektrolyt befüllt und der Elektrolyt ausgehärtet (12 h, 105 °C). Zur Untersuchung der optoelektrochemischen Eigenschaften wurden die EC-Zellen chronoamperometrisch gefärbt (-2 V bis 2,5 V, 300 s) und entfärbt (+2 V bis +2,5 V, 300 s) und gleichzeitig die Transmission mit einer Photodiode (λ=650 nm)/Photodetektor-System gemessen. Um die Homogenität der Einfärbung über die Fläche zu untersuchen, wurden diese Messungen in verschiedenen Abständen zum schmalen Rand eines 50 x 80 cm<sup>2</sup> großen EC-Fensters durchgeführt. Die Transmissionsspektren der vollständig ge- und entfärbten Zellen (nach 300 s) wurden mit einem Zeiss SPECORD UV/VIS S10 Spektrometer aufgenommen.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit der neuen Montagetechnik wurden EC-Zellen bis zu einer Größe von 50 x 80 cm<sup>2</sup> hergestellt, wobei die Vorteile gegenüber der Laminattechnik die leichtere blasenfreie Befüllung der EC-Zellen mit Elektrolyt und die geringen Elektrolytverluste sind. Die Transmissionsänderung und die Schaltzeiten (t<sub>90</sub> = Zeit um 80 % des Transmissionshubs zu erreichen) sind in Bild 1 und Bild 2 dargestellt.

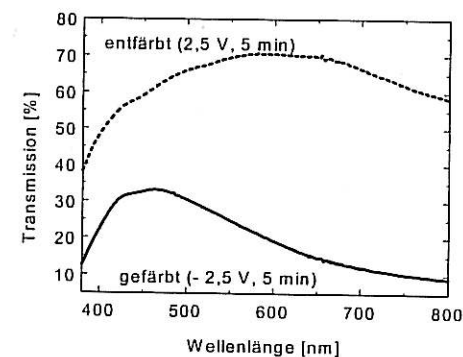
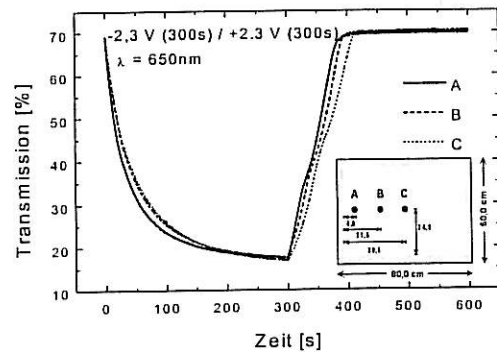


Bild 1: Transmissionsspektren einer ge- und entfärbten EC-Zelle (Größe 50 x 80 cm<sup>2</sup>), gebaut mit der neuen Montagetechnik mit TEC8 (8 Ω/□) als transparentes leitfähiges Glassubstrat.

Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, sind die Zellen bei Anlegen einer Spannung von  $\pm 2,5$  V reversibel ein- bzw. entfärbbar, wobei eine Transmissionsänderung von 70 % auf 25 % erreicht wird.



**Bild 2:** Transmission einer elektrochromen Zelle ( $50 \times 80 \text{ cm}^2$ ) bei 650 nm (Ein- (-2,3 V) bzw. Entfärbung (+2,3 V)), Messung der Transmission an verschiedenen Stellen des EC-Fensters (Punkte A, B, C, siehe Inset in Bild 2).

Die Schaltzeiten der Zellen (Bild 2) sind trotz der größeren Elektrolytdicke (1 mm) nicht länger als bei EC-Zellen, die über die Laminattechnik (0,1 mm) hergestellt wurden [3]. Sie betragen für  $50 \times 80 \text{ cm}^2$  große EC-Zellen bei potentiostatischer Schaltung ca. 120 s für die Einfärbung ( $t_{90}$ , -2,5 V) und ca. 70 s für die Entfärbung ( $t_{90}$ , +2,5 V). Die Einfärbung und Entfärbung erfolgt am Rand der EC-Zelle schneller als in der Mitte der EC-Zelle (siehe Bild 2), was auf den Spannungsabfall am Schichtwiderstand der Glassubstrate zurückzuführen ist.

Bei Verwendung von TEC8-Substraten ( $8 \Omega/\square$ ) beträgt der Unterschied zwischen den Transmissionswerten am Rand (Abstand zum Kupfer (Cu)-Kontaktstreifen 4 cm) und in der Mitte des Substrats (Abstand zum Cu-Kontaktstreifen 24 cm bzw. 39 cm, s. Inset in Bild 2) bei einer  $50 \times 80 \text{ cm}^2$  großen EC-Zelle maximal 5 % bei der Einfärbung und maximal 14 % bei der Entfärbung (Schaltbedingungen: -2,3 V, 300 s (Einfärbung)/ +2,3 V, 300 s (Entfärbung)). Nach einer Zeit von 60 s (Einfärbung) bzw. 100 s (Entfärbung) ist der Unterschied zwischen der Transmission am Rand und in der Mitte der EC-Zelle auf 4 % gesunken. Die Schaltzeiten ( $t_{90}$ ) nehmen vom Rand zur Mitte des EC-Fensters nur geringfügig zu: Beim Einfärben von 106 s auf 132 s und beim Entfärben von 67 s auf 77 s (siehe Bild 2). Die gute Homogenität der EC-Zellen beim Ein- und Entfärbvorgang ist auf die

allseitige Kontaktierung und die Verwendung eines leitfähigen Glassubstrats mit niedrigem Schichtwiderstand (TEC8) zurückzuführen [4,5].

Die Zellen zeigen einen sehr guten Memory-Effekt, das bedeutet, die Änderung der Transmission im gefärbten und entfärbten Zustand ohne Anlegen einer Spannung (d.h. ohne Stromfluß) ist gering: Die Transmissionsänderung der EC-Zelle im gefärbten Zustand ist  $<1\%$  absolut nach 4 h ohne Spannung (d. h. die Transmission nimmt innerhalb von 4 h z. B. von 24 auf 25 % zu) und 5-8 % absolut nach 24 h (d.h. die Transmission nimmt z.B. von 24 % auf 30 % zu). Im entfärbten Zustand sind die Zeiten bis zur Transmissionsänderung länger, d. h. der Memory-Effekt ist entsprechend besser. Zum Auffrischen des gefärbten bzw. entfärbten Zustandes ist somit nach z. B. 4 h für eine kurze Zeit ( $< 1 \text{ min}$ ) ein geringer Stromfluß nötig, der wesentlich geringer ist, als der zur gesamten Änderung des Transmissionszustandes notwendige. Die Langzeitstabilität dieser EC-Zellen wurde bisher an kleinen Formaten ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) untersucht. Bei chronoamperometrischem Schalten (-2 V, 120 s/ +2 V, 120 s) sind die EC-Zellen bis über 8000 Zyklen stabil. Aus den oben beschriebenen Ergebnissen geht hervor, daß sich mit der Fülltechnik elektrochrome Zellen bis zu einer Größe von  $50 \times 80 \text{ cm}^2$  blasenfrei herstellen lassen, die homogen ein- und entfärben und einen guten Memory-Effekt über die gesamte Fläche zeigen.

#### DANKSAGUNG

Die Autoren bedanken sich hiermit bei Herrn P. Röhlen, Prinz Optics, Stromberg, und seinen Mitarbeitern für Ihre Unterstützung bei der Vorbehandlung der Glassubstrate.

#### LITERATUR

- [1] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug and H. Schmidt, SPIE, **3136**, 470 (1997).
- [2] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug und H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids **218**, 185 (1997).
- [3] S. Heusing, M. Mennig, B. Munro, P. Zapp, T. Koch, H. Schmidt, Proc. ICCG 1998, to be published in Thin solid films.
- [4] T. Kamimori, J. Nagai, M. Mizuhashi, Solar Energy Materials **16**, 27 (1987).
- [5] J.M. Bell, I.L. Skryabin, G. Vogelmann, Proceedings of the third symposium on electrochromic materials, The Electrochemical Society, **96-24**, 396 (1997).