

氧化銦錫薄膜於不同電解液之變色探討

Indium tin oxide films explore discoloration in different electrolytes

鄭文達¹、陳龍雄²

Wern-Dare Jehng¹, Long-Xiong Cheng²

¹ 國立勤益科技大學機械工程系

¹ Department of Mechanical Engineering ,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail : jen102@ncut.edu.tw

² 國立勤益科技大學機械工程系

² Department of Mechanical Engineering ,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail : srally2005@yahoo.com.tw

摘要

近年來電致變色玻璃的運用以及發展快速，利用施加不同電壓使其電致變色層產生變色，可達到濾光及阻擋不同光波的入射量。以往電致變色元件為多層結構 Glass\ITO\WO₃\Electrolyte\ITO\Glass，其中 ITO 為導電層，WO₃ 為主要變色層，Electrolyte 為無水過氯酸鋰電解液層。本研究探討電致變色元件製程的改良，以 ITO 層作為導電層與主要變色層，減少 WO₃ 製程。並實驗以不同離子作為電致變色層離子遷入之用，實驗採用鋰離子 Li⁺、鈉離子 Na⁺、鉀離子 K⁺。當組裝成電致變色元件後，施以不同的電壓，再以紫外光光譜儀測量其著色與去色的穿透度，藉以瞭解 ITO 薄膜遷入不同離子之著色率差異。實驗結果表明：ITO 玻璃可有效變色，而且遷入鈉鉀離子著色率比鋰離子優異。

關鍵字詞：電致變色、ITO 薄膜、電解質

ABSTRACT

In recent years the use of electrochromic glass, and the development of the applied voltage to produce color electrochromic layer, to filter and block of different incident light. Electrochromic device is made of Glass\ITO\WO₃\Electrolyte\ITO\Glass, ITO is an electrically conductive layer, WO₃ is an electrochromic layer, Electrolyte is a LiClO₄ layer. In this study, ITO is as electrically conductive layer and electrochromic layer. And this study tried different electrolyte ions, Li⁺, Na⁺ and K⁺. When assembled into electrochromic devices after, subject to different voltages, then measured by UV spectrometer coloring to color the light penetration. To understand the color reaction rate and light penetration about different electrolyte ions moving into ITO thin film. The results show that: ITO thin film can be an electrochromic layer, and the color reaction rate of Sodium-ion and potassium-ion is better than Lithium-ion.

Key Words: Electrochromic, ITO thin film , Electrolyte

1. 前言

電致變色元件的著色是由於主要變色層經由電化學遷入離子，如氫、鋰和鈉...等等元素的遷入造成材料結構改變。目前研究最廣泛的電致變色元件為三氧化鎢薄膜[1]。其電致變色原件導電玻璃的電極施以負電壓，另一面施正電壓，會達到著色的效果。待著色完畢後，反之，把兩邊正負極反接，此時會出現逆反應的現象（即去色）。當施加電壓大小不同，所變的顏色穿透度速度也會有所不同，退色效果也會有所不同。在此過程中元件或試片產生著色/退色現象，被稱為電致變色[2-4]。

2. 主要內容

電致變色原件的組成結構大多為多層結構[1]，以三氧化鎢電致變色元件為例，Glass\ITO\WO₃\Electrolyte\ITO\Glass，本研究考慮到ITO導電玻璃已商品化方便購買，但主要變色層多是經由真空濺鍍或溶膠凝膠等製程才能製造之材料，對於研究領域的加工曠日費時，再者，使用之電解液材料多為過氧酸鋰-碳酸丙烯酯溶液，製造過程對研究人員間接產生危害，將來元件商品化若電解液外漏，對一般使用者必定產生健康影響以及嚴重的心理恐懼。

本研究探討將ITO導電層直接當成導電與變色層，減去原本變色層的製程，並針對不同電解液對電致變色元件與個別試片之關係，藉由紫外光譜儀分別量測元件、個別ITO變色薄膜試片在著色/退色反應之光穿透度，並交互比對，從其中探討不同電解液對電致變色原件之影響。

本研究的實驗方法為：

1. 首先將ITO玻璃使用超音波震盪器清洗並烘乾試片，否則薄膜在通電壓後著色、退色狀況時，

產生薄膜脫落現象。

2. 調配各1莫耳濃度之過氧酸鋰溶液、氯化鈉溶液、氯化鉀溶液。

3. 使ITO玻璃分別與上述各溶液進行電致變色反應，依序通以-1伏特、-2伏特、-3伏特進行著色，再依序通以+1伏特、+2伏特、+3伏特進行褪色。其電致變色反應時間為5秒。電壓範圍超過-3伏特試片則有燒毀的情況發生。

4. 使用紫外可見光分光譜儀，量測ITO變色薄膜試片在著色/退色反應之光穿透度。薄膜著色後顏色呈現墨綠色，當施加負電壓於變色元件越大電壓，著色會越趨近於墨綠色，不同離子之電解液皆有著色反應。陽光照射在地球表面可見光波長範圍大約在300 nm ~ 800 nm區域，故作為本研究量測穿透度之參考波長，如下圖1至圖12。

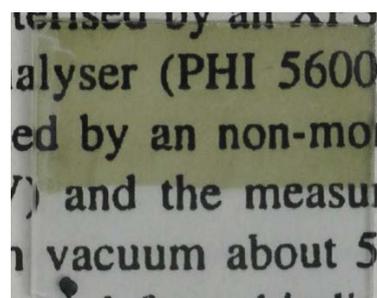


圖 1. ITO 玻璃使用 -3 伏特於 1 莫耳濃度之過氧酸鋰溶液進行著色。

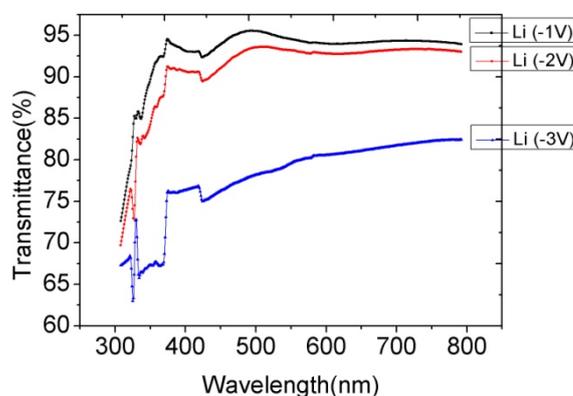


圖 2. ITO 玻璃使用 -1 伏特、-2 伏特、-3 伏特於 1 莫耳濃度之過氧酸鋰溶液進行著色後之穿透率

量測圖

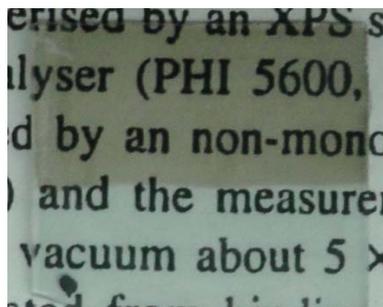


圖 3. ITO 玻璃使用+3 伏特於 1 莫耳濃度之過氯酸鉀溶液進行褪色

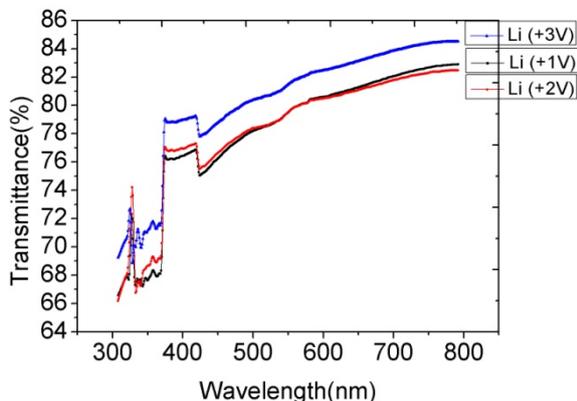


圖 4. ITO 玻璃使用+1 伏特、+2 伏特、+3 伏特於 1 莫耳濃度之過氯酸鉀溶液進行褪色後之穿透率量測圖

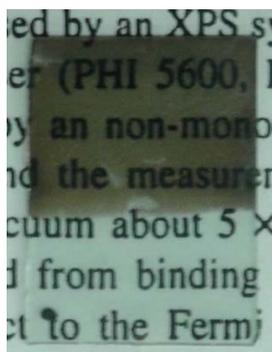


圖 5. ITO 玻璃使用-3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鈉溶液進行著色

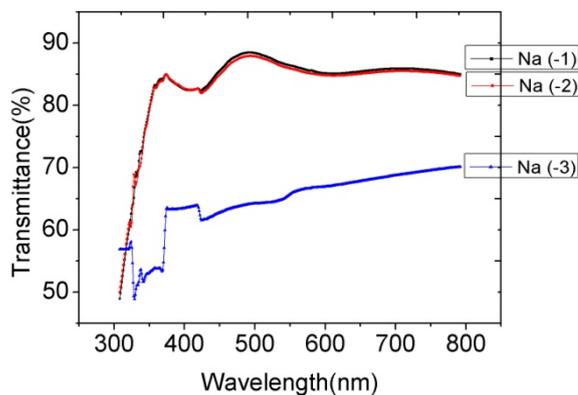


圖 6. ITO 玻璃使用-1 伏特、-2 伏特、-3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鈉溶液進行著色後之穿透率量測圖。

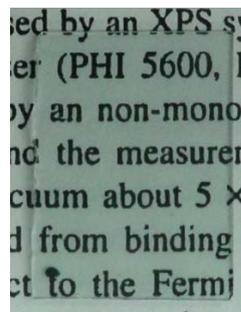


圖 7. ITO 玻璃使用+3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鈉溶液進行褪色

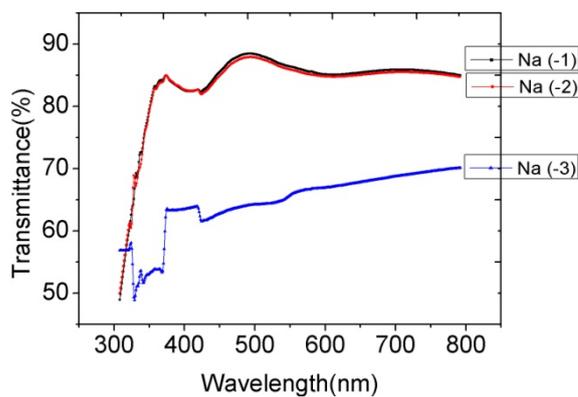


圖 8. ITO 玻璃使用+1 伏特、+2 伏特、+3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鈉溶液進行褪色後之穿透率量測圖

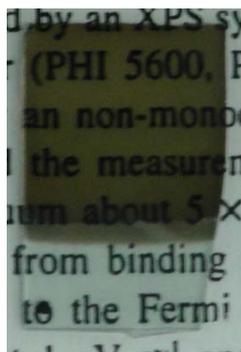


圖 9. ITO 玻璃使用 -3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鉀溶液進行著色

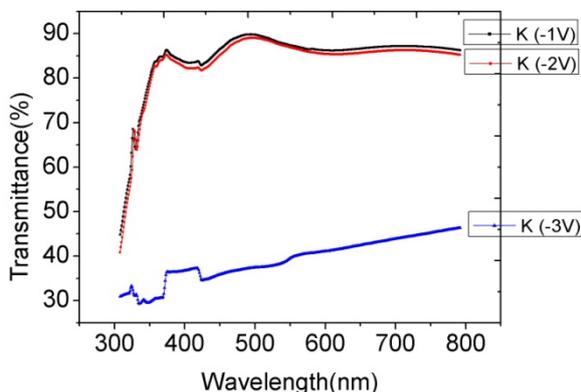


圖 10. ITO 玻璃使用 -1 伏特、-2 伏特、-3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鉀溶液進行著色後之穿透率量測圖

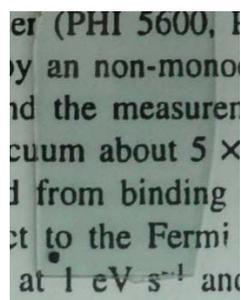


圖 11. ITO 玻璃使用 +3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鉀溶液進行褪色

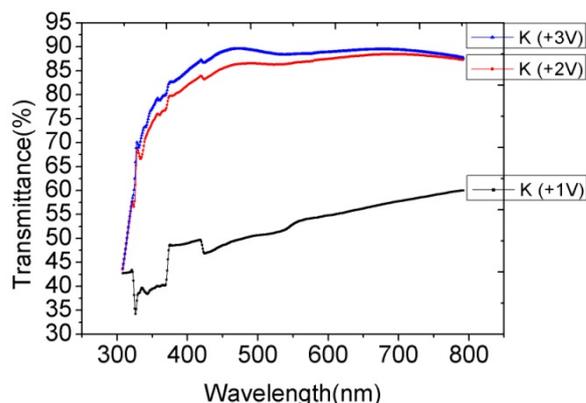


圖 12. ITO 玻璃使用 +1 伏特、+2 伏特、+3 伏特於 1 莫耳濃度之氯化鉀溶液進行褪色後之穿透率量測圖

3 結果與討論

由實驗結果圖 13 可看出 ITO 玻璃使用鋰離子進行電致變色反應效果不佳，著色態穿透率仍然高達 75% 至 80%，而褪色狀態則無法完全退回透明態，穿透率最高值只有 82%。根據 Ashrit[5] 等人的研究指出，非晶氧化鎢薄膜在注入高密度的電子和正離子(Li+)時，可能使薄膜中形成不可逆的介電鎢酸鹽相(Li₂WO₄)，而非可逆的鎢青銅結構(Li_xWO₃)。本研究團隊推測鋰離子進入 ITO 層時同樣形成一不可逆結構，導致褪色不完全。

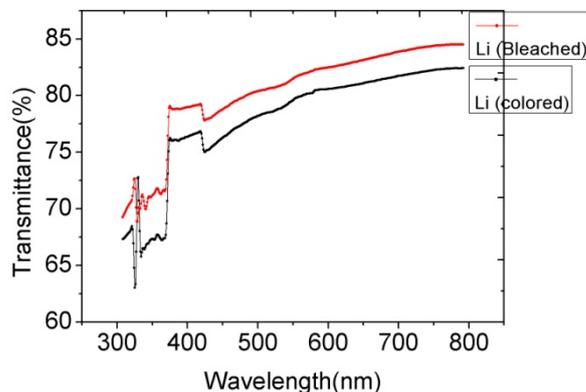


圖 13. ITO 玻璃使用過氯酸鋰溶液進行著色與褪色之穿透率差異

由實驗結果圖 14 可看出ITO玻璃使用鈉離子進行電致變色反應著色態穿透率為 60%至 65%，而褪色狀態則完全退回透明態，由圖 7 可見，穿透率最高值達 95%。根據林保障[6]等人的研究指出三氧化錳薄膜在含有鈉離子的 1.0MNaClO₄/PC電解液中，薄膜的著色響應慢，著色效率也低。而本研究對ITO薄膜使用含有鈉離子的 1.0M NaCl電解液，著色響應可在 5 秒內完成，著色態穿透率也低於 65%。

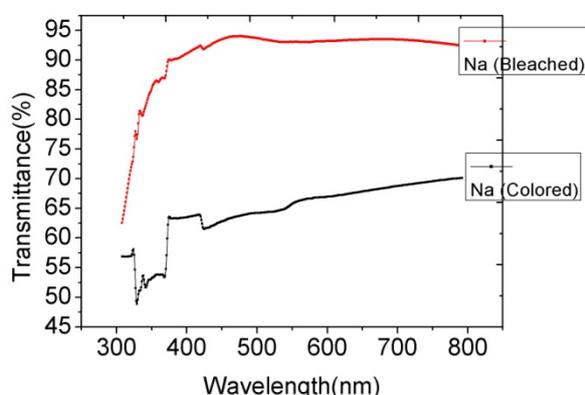


圖 14. ITO 玻璃使用氯化鈉溶液進行著色與褪色之穿透率差異

由實驗結果圖 15 可看出 ITO 玻璃使用鉀離子進行電致變色反應著色態穿透率為 30%至 40%，而褪色狀態則完全退回透明態，由圖 11 可見，褪色狀態穿透率最高值達 90%，由圖 15 可見。

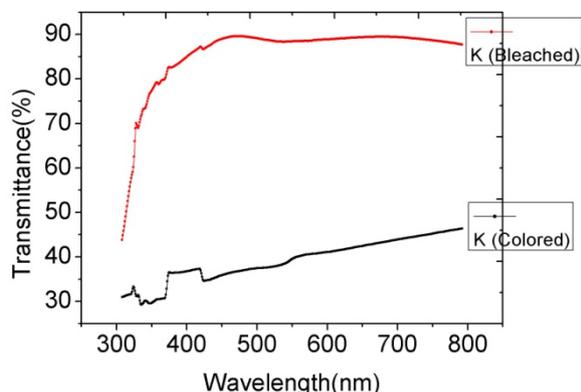


圖 15. ITO 玻璃使用氯化鉀溶液進行著色與褪色之穿透率差異

4 結論

1. ITO 可有效當作電致變色層。
2. 鋰離子(LiClO₄)遷入 ITO 薄膜後無法完全退回透明狀態。
3. 鈉離子(NaCl)可當作電解液供 ITO 薄膜進行電致變色反應，其著色態穿透率降為 65%。
4. 鉀離子(KCl)可當作電解液供 ITO 薄膜進行電致變色反應，其著色態穿透率降為 40%，著色效果為三者中最佳，見圖 16。

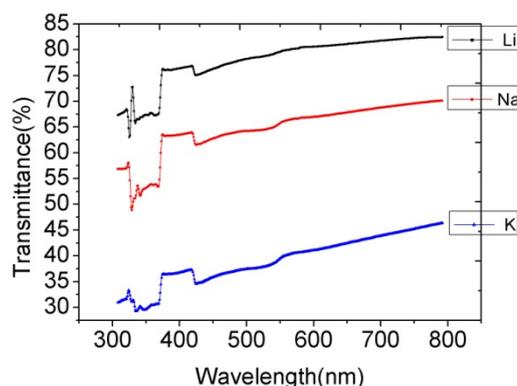


圖 16. ITO 玻璃使用 Li+ Na+ K+三種離子之著色態穿透率比較

5 參考文獻

1. 鄭文達、王川豪、田宗正，WO₃ 變色薄膜不同氧氫比之變色探討，奈米技術與材料研討會，2010。
2. G. Leftheriotis, P. Yianoulis Development of electrodeposited WO₃ films with modified surface morphology and improved electrochromic properties. *Solid State Ionics*, 179, 2192–2197, 2008.
3. E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films. *Solid State Ionics*, 165, 175-180, 2003.
4. Michihiko Kitao, Masaki Makifuchi, Kazuo Urabe Residual charges and infrared absorption in electrochromic WO₃ films prepared by hydrogen-introduced sputtering, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 219-230, 2001.
5. P.V. Ashrit, G. Bader, Vo-Van Truong Electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films, *Thin Solid Films*, 320 324-328, 1998.
6. 林保障、何國川，三氧化錳薄膜電極之製備及其電致色變性質研究，國立台灣大學，1998。