

氧化鋰鎢薄膜沈積於可撓式基板之電致色變特性研究

王志明¹、林鑫志¹、張瑞洋²

¹正修科技大學電機工程系

²中山大學電機工程學系

摘要

本研究利用 Li_2O 混合 WO_3 製備出 Li_xWO_3 粉末，並使用電子束蒸鍍法製備電致色變薄膜，藉由摻雜方式增加薄膜之離子遷出入量，使得電致色變元件(Electrochromic device, ECD)具有更佳的電致色變特性。

以 PET/ITO/膠態電解質(Gel polymer electrolyte, GPE) / $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ /ITO/PET 結構之 ECD 在驅動電壓 3.5 V 時具有最佳之電致色變特性，其在波長 550 nm 時，光學穿透率差($\Delta T\%$)為 33%，光學密度差(ΔOD)為 7.56，消耗電荷量(Q)為 5.94 mC/cm² 及著色效率(η)為 92 cm²/C。元件在著色後，於室溫下放置 24 小時之光學穿透率從 7% 上升到 38%。

關鍵詞：電子束蒸鍍法、電致色變元件、氧化鎢、氧化鋰。

Electrochromic Properties of LiWO_3 Thin Film on Flexible Substrate

¹Chih-Ming Wang, ¹Sin-Jhih Lin, ²Jui-Yang Chang

¹Department of Electrical Engineering

Cheng Shiu University

Kaohsiung 833, Taiwan

²Department of Electrical Engineering

National Sun Yat-sen University

Kaohsiung 804, Taiwan

In this study, Li_2O is doped to WO_3 to prepare Li_xWO_3 powder and the electron beam evaporation is used to fabricate electrochromic films, expecting to increase the amount of ions moved in/out by doping, the electrochromic device (ECD) with better electrochromic characteristics can be obtained.

With PET/ITO/Gel polymer electrolyte (GPE)/ $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ /ITO/PET structure, the best ECD characteristics can be obtained at the drive voltage of 3.5 V, the transmittance variations ($\Delta T\%$) at the wavelength of 550 nm is 33%, optical density variations (ΔOD) is 7.56, the intercalation charge (Q) is 5.94 mC/cm² and the coloration efficiency (η) is 92 cm²/C. After this ECD was colored for 24 hours, the transmittance increases from 7% to 38% at room temperature (R.T.).

Keywords : electron beam evaporation, electrochromic device, WO_3 , Li_2O .

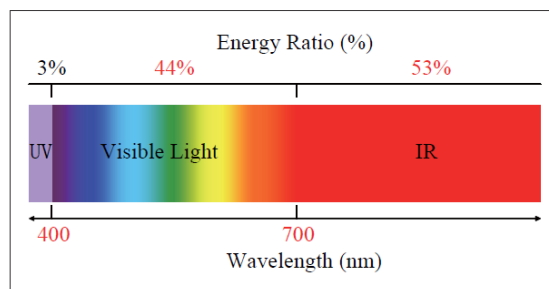


一、前言

隨科技發展蒸蒸日上，為了生活上的更加便利，抑或是為了促進經濟蓬勃發展，人們每天都在不停的消耗地球的能源，因此造成地球暖化及能源短缺的危機，而對於永續發展的過程中將面臨嚴苛的考驗，在於尋找適當的替代能源前，全世界都積極想辦法節能，拯救全氣候暖化的議題刻不容緩。

然而，目前全世界都會區之多數建築物為了美觀及太陽光導入增加採光，主要都以大面積的玻璃帷幕建造為主，但看似有利減省照明用電，往往忘記會有大量的熱能進入該空間。熱能主要來源為太陽光中的紅外光，直接穿過玻璃導入，使室內溫度提高時，而空調使用量也會增加，因此空調電量需要付出更大的代價。

在經濟部能源局及台灣綠色生產力基金會最新的「2018 年非生產性質行業能源查核年報」指出，現今台灣建築物的電力流向，無論是學校、醫院、辦公大樓、量販店、百貨公司及旅館等，大部分建築物空調與照明設備的合計用電佔了近 70%左右[1]，這代表只要減少空調與照明設備用電，則大部分建築物的用電總比例就會有大幅度的下降；且現今大樓的建築無論像是企業之商業型辦公大樓或地方政府建設之市立圖書館及展覽館等，也大量使用玻璃建材作為外牆之趨勢，所以玻璃建材的選用相當重要，優良的玻璃建材能夠提供足夠的光線進入室內，同時可以阻擋大部分來自室外的熱源，能夠有效的達到節省空調以及照明用電量，對於減低空調與照明設備用電就會有顯著的效果，使用改良的電致色變系統(Electrochromic system)智慧節能窗，除了能有效率的以小幅度的電能變化量達到大幅度光學調變之外，更能降低空調與照明用電。電致色變系統是利用外加電場，使離子注入變色材料中，讓材料產生顏色的變化，進而影響材料對光的穿透能力，其優點是可以用人為操作，根據使用者無論身處在冬、夏季、寒、熱帶或日照長短，都能依照需求以驅動電壓調節可見光與紅外光穿透率的系統，如圖一所示。



圖一、太陽光譜能量分布圖[2]。

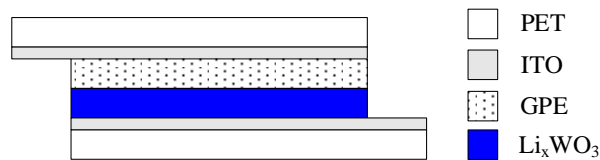
根據研究顯示[3]，將電致色變節能窗運用在建築物上，當玻璃呈現著色態時，可同步吸收或反射可見光與紅外光，降低空間的空調用量，而當玻璃呈現褪色態時，可讓可見光與紅外光進入屋內，減少暖氣與照明用電（圖二），達到減低空調成本與電能消耗量。



圖二、電致色變節能窗實際應用[3]。

2010年美國 National Renewable Energy Laboratory (NREL)研究指出[4]，美國每年消耗約 40% 能源(1 Quad=10¹⁵ Btu)在建築物上。若能以電致變色節能窗安置於建築物，就可以節省約八分之一的能源，也就是說美國每年建築物消耗能源的 5%，同時也預估未來節能窗的價格也將會下降 70% 以上，並提升產品實用性與增加節能窗用途之面積。

因全球氣候暖化，對於空調系統的依賴性也逐漸變大，這方面也加速地球暖化現象，在目前有限的資源下節能減碳就顯得更為重要。為因應這些問題，智慧節能玻璃的需求逐年增加，電致色變技術是解決這些問題的方法之一，但若想實際應用於生活中(交通及建築)上，其特性還需再進行改良。本研究使用電子束蒸鍍法(Electron beam evaporation)在 ITO/PET 可撓式基板上沉積 Li_xWO_3 薄膜並以膠態電解質(GPE)作為離子傳導層製備電致色變元件，其結構如圖三所示。由於陰極(WO_3)是具有優越著褪色特性的變色材料，以單層元件為例，其缺點在於過多的離子遷入後無法遷出變色薄膜，而造成褪色時有殘色的現象。因此藉由摻雜 Li_2O 增加離子遷出入量及元件著色效率。



圖三、電致色變元件結構示意圖。

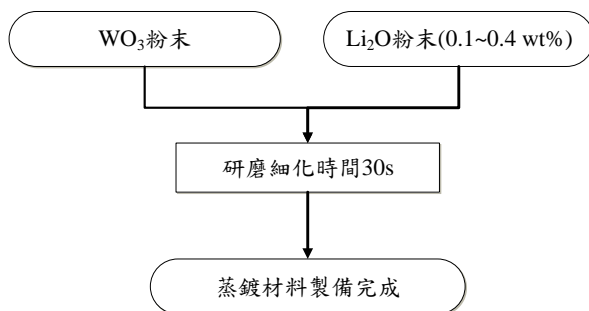
二、研究方法

本研究使用電子束蒸鍍法沉積 Li_xWO_3 薄膜並製作成電致色變元件。首先粉末調配及基板清洗，再進行蒸鍍粉末與薄膜製備，最後進行元件之光學及電性分析。

1. WO_3 摻雜 Li_2O 之粉末製備

本研究之鎢材料為六價而鋰為一價元素，將 WO_3 粉末與 Li 粉末依照原子比例方式調配後，利用高速粉碎機將粉末研磨細化 30 秒，細化後蒸鍍材料即可完成使用，圖四為 WO_3 摻雜不同比例 Li_2O 粉末製備流程圖。

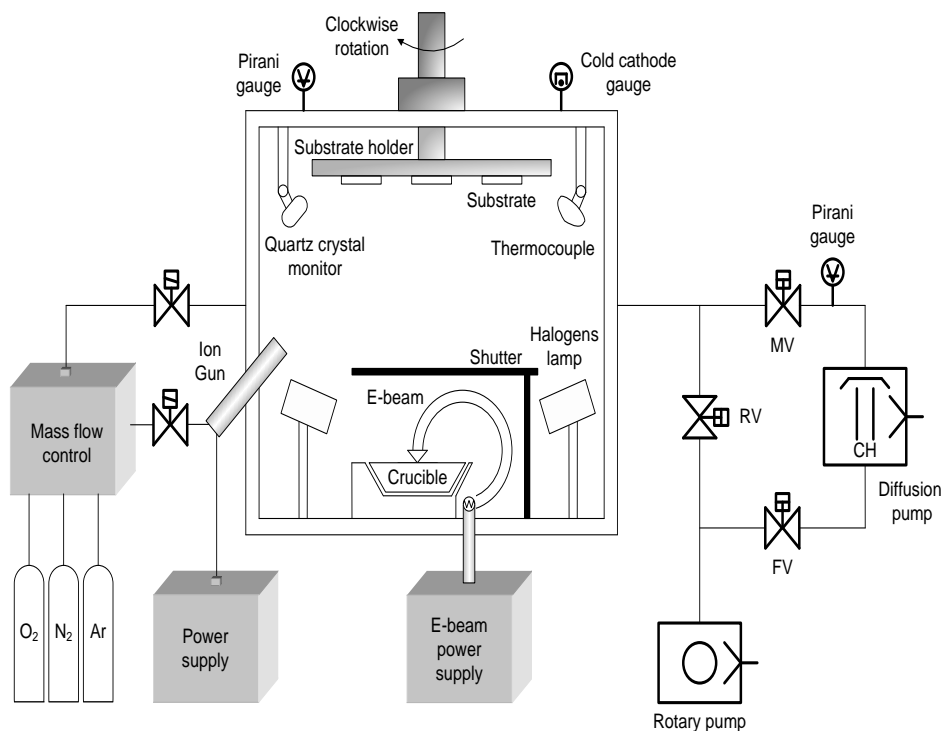




圖四、材料製備流程圖。

2. Li_xWO_3 薄膜之製備

本研究以電子束蒸鍍機(ULVAC, CRTM 6000)來沉積 Li_xWO_3 變色薄膜，其系統如圖五所示。將蒸鍍材料研製為直徑為 1.5 cm 及厚度為 1 cm 的圓形錠狀靶材(Target)，接著將 Target 放置於坩堝內(蒸發源)，再將潔淨的可撻式 ITO/PET 透明導電基板置於離蒸發源 20 cm 之距離及室溫(R.T.)之沉積溫度。



圖五、電子束蒸鍍系統架構圖[5]。

3. 膠態電解質之製備

本研究使用之膠態電解質為離子傳導層並延用本實驗室配方調配而成[6]，離子傳導率為 $1.63 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，其製作流程主要如下：

- (1) 將 40 wt.% 有機溶劑丙醯碳酸酯(Propylene carbonate, PC)與有機溶劑碳酸乙醯(Ethylene carbonate, EC)均勻混合後，加入 1 M LiClO_4 粉末，並以磁石攪拌棒混合溶液溶解均勻後，為了去除溶液中的溶氧需將電解質通入氮氣約一小時，即製備完成液態電解質。



(2) 添加 8 wt.% 之 LiClO_4 及 30 wt.% 之增塑劑(D-600)到液態電解質中，並與高分子重量比 2 : 1 的比例充分混合攪拌，即製備完成膠態電解質。

4. 單層電致色變元件之製備

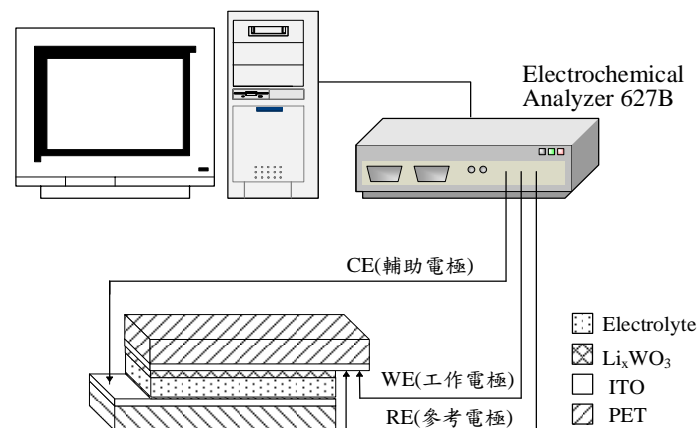
以本研究最佳之製程參數蒸鍍 Li_xWO_3 薄膜製備成電致色變元件，並探討不同原子百分比 Li_xWO_3 薄膜製備之電致色變元件其光學及電化學特性。方法為將鍍有 Li_xWO_3 的薄膜基板與對電極 ITO/PET 基板，以膠態電解質貼合，在使用熱壓機(聯揚精技股份有限公司 LY-LTH)以 85°C 之溫度進行三段熱壓(0.5 ~1.5 Mpa 分別壓合 30 秒)。

5. 紫外-可見-紅外光譜儀(UV-Vis-NIR spectrometer)分析

使用紫外-可見-近紅外線光譜儀(JASCO, V-570)為正修科技大學電機工程系所提供，量測電致色變元件在氧化還原反應時之光學穿透率，光譜儀量測波長範圍為 200 nm 至 2500 nm。採人眼對光線波長為 550 nm 為最敏感，且此波長的太陽光強度也達到最大值[7]，故本研究主要探討在波長 550 nm 可見光時之電致色變元件著褪色效率。

6. 電化學循環伏安(Cyclic voltammogram, CV)量測

使用電化學循環伏安儀(CH Instruments, 627B)為正修科技大學電機工程系所提供。循環伏安法是一種對電致色變元件施加循環電位掃描，以可逆的方式控制電位進行的電化學實驗，其裝置如圖六所示；本實驗掃描速率為 50 mV/s，藉由不同電壓範圍來分析電流對電壓之間的變化，其中具有 Li_xWO_3 薄膜之基板為工作電極(Working electrode, WE)與參考電極(Reference electrode, RE)共用端；另一具有 ITO 薄膜之基板為輔助電極(Counter electrode, CE)。



圖六、循環伏安量測結構示意圖。

7. 記憶效應

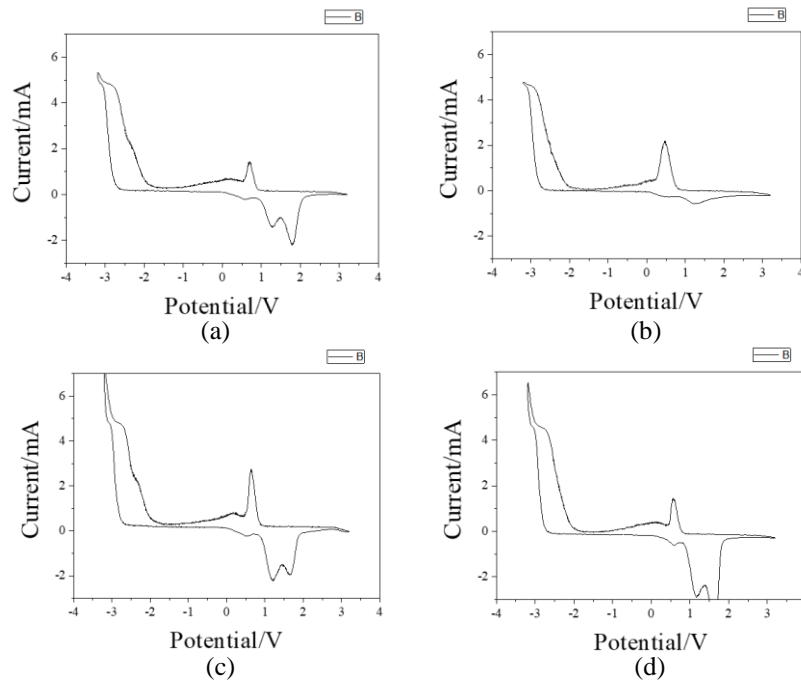
記憶效應為施加一電壓使電致色變元件進行著色後移除電壓，該元件維持在著色態，以固定光波長 550 nm，紀錄元件時間與穿透率變化之關係，本研究量測記憶效應的時間為 0、2、6、12 及 24 小時。



三、結果與討論

1. 不同Li摻雜量之ECD循環伏安分析

將電致色變元件施加著色電壓 3.5 V 及褪色電壓 -3.5 V，掃描速率固定為 50 mV/s。由圖七可觀察到 WO_3 摻雜 Li 後循環伏安滯環面積有逐漸提高的趨勢，其中以 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 的滯環面積為最大，由此可知薄膜離子遷出入數量較多；而隨著薄膜摻雜量提升到 $\text{Li}_{0.4}\text{WO}_3$ ，滯環面積則變小，由此可知在這個比例下薄膜離子做遷出入的特性不佳；Li 的摻雜能有效使離子更容易遷出入，提升電荷量，但摻雜量過多時，離子不容易遷出入薄膜，儲存的電荷量受到限制。因單層元件的對電極為 ITO，所以離子在 0 V 的吸附效果變差，產生離子從 ITO 表面離開之溢出效應，部分離子離開後被變色層吸附過去，產生著色峰，在不同摻雜物薄膜製成的單層元件一樣有此情況發生 [8]。

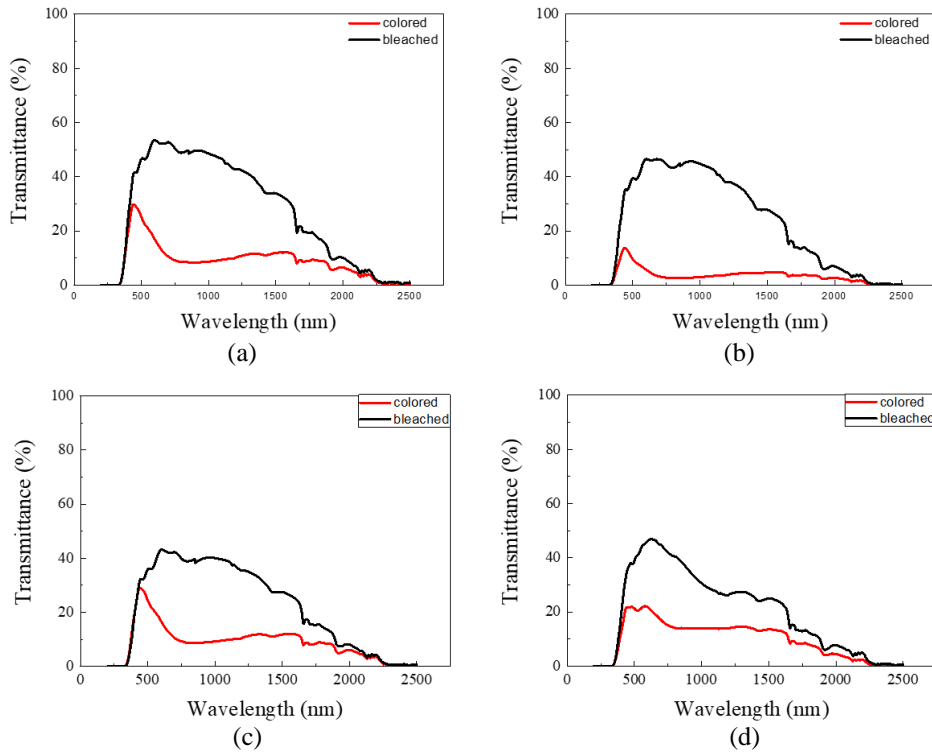


圖七、不同 Li 摻雜量之 ECD 循環伏安圖：(a) $\text{Li}_{0.1}\text{WO}_3$ ，(b) $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ ，(c) $\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$ ，(d) $\text{Li}_{0.4}\text{WO}_3$ 。

2. 不同Li摻雜量之ECD光學特性與著色效率分析

圖八為不同 Li 摻雜量之 ECD 穿透率光譜，結果顯示在波長 550 nm 時， $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜具有最佳之著色態穿透率(T_c)，且隨著 Li 摻雜量提高($x > 0.2$)，褪色態穿透率(T_b)並無太大之變化，使得 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜具有最佳之穿透率差($\Delta T = T_b - T_c$)。不同 Li 摻雜量之 ECD 特性如表 1 所示，其中光學密度差 $\Delta OD = \log(T_b/T_c)$ 。結果顯示當摻雜量過太多時，其著色效率($\eta = \Delta OD/Q$)均低於 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜之著色效率，此現象可能由於 Li 摻雜量超過 0.2 時， Li_xWO_3 薄膜之微結構改變使得 Li 離子之遷出入薄膜不易而造成其著色不明顯[9]，因此 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜具有最佳的電致色變元件的光學特性。





圖八、不同 Li 摻雜量之 ECD 穿透率光譜圖：(a) $\text{Li}_{0.1}\text{WO}_3$ ，(b) $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ ，(c) $\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$ ，(d) $\text{Li}_{0.4}\text{WO}_3$ 。

表 1. 不同 Li 摻雜量之 ECD 特性結果($\lambda@550 \text{ nm}$)。






薄膜	褪色穿透率 $T_b(\%)$	著色穿透率 $T_c(\%)$	穿透率差 $\Delta T(\%)$	消耗電荷量 $Q (\text{mC}/\text{cm}^2)$	光學密度差 ΔOD	著色效率 $\eta (\text{cm}^2/\text{C})$
$\text{Li}_{0.1}\text{WO}_3$	48	20	28	7.02	0.38	54
$\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$	40	7	33	8.29	0.75	92
$\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$	40	20	20	5.94	0.30	50
$\text{Li}_{0.4}\text{WO}_3$	41	22	19	9.47	0.27	28

3. ECD記憶效應分析

ECD 本身即為電化學電容器，具有儲存及釋放電荷的功能，當施加偏壓於元件電極，伴隨元件充電會產生著色的效果；當移除偏壓源後，儲存在 ECD 之電荷會隨著時間的消逝緩慢的遷出薄膜，就會造成元件逐漸的放電並同時褪色。記憶效應即是指對元件充電後，在未給予偏壓下，ECD 的著色穿透率會回升的幅度，其幅度越小代表元件內部自我放電現象越慢。

本研究所得之 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 有最佳的著褪色穿透率並以電壓 3.5 V 施加於已經製備好的 ECD 使其著色後，移除電壓並持續量測 24 小時之光學穿透率變化，如圖九所示。量測結果顯示在 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜所製成之 ECD 起始狀態之光學穿透率為 7%，靜置 24 小時後，光學穿透率回升至 38%，回升斜率約為每小時 1.58%。



時間 元件	0 小時	2 小時	6 小時	12 小時	24 小時
$\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ (Tc)	7%	14%	20%	30%	38%
元件圖					

圖九、ECD 記憶效應($\lambda @550 \text{ nm}$)。

四、結論

本研究結果為經由熱壓製備 ECD 進行光學及電化學分析及對元件之不同驅動電壓、記憶效應及壽命測試，得知 WO_3 摻雜 Li_2O 最佳組成成份為 $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ ，結論如下：

1. 經循環伏安分析發現， Li_xWO_3 ($x=0.1\sim 0.4$) 薄膜其循環伏安之滯環面積在 $x=0.2$ 時最大，由此可知摻雜 $x=0.2$ 時提升電荷量最多，但當摻雜量超過 $x=0.2$ 時，離子遷出入薄膜會比較不容易，進而使得 ECD 元件特性變差。
2. 於室溫下， $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 薄膜厚度為 530 nm，其 ECD 具有最佳之電致色變特性。在正負 3.5 V 之驅動電壓下， $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3$ 之 ECD 特性於波長 550 nm 時，穿透率差($\Delta T\%$)為 33%、光學密度差(ΔOD)為 0.75、消耗電荷量(Q)為 8.29 mC/cm^2 及著色效率(η)為 92 cm^2/C 。

致謝

本研究由正修學校財團法人正修科技大學教育部改善師資經費補助(計畫編號：CS-109-03)。

參考文獻

1. 經濟部能源局，「2018 年非生產性質行業能源查核年報」，pp.19-20，2018。
2. 龔宇睿，「電致變色材料發展趨勢」，工業材料雜誌，第 330 期，pp.120-129，2014。
3. 鄭耕哲，「電致色變智慧型節能窗之特性與發展現況」，工業材料雜誌，第 290 期，pp.102-108，2011。
4. J. Verrengia, "Smart Windows: Energy Efficiency with a View", <https://www.nrel.gov/news/features/2010/1555.html>, 2010.
5. 溫治宇，「氧化鎢-氧化鎳互補式電致色變元件及新穎式膠態電解質之研究」，碩士論文，正修科技大學電機工程系，2010。
6. 黃國瑜，「膠態高分子電解質之研製及其應用於電致色變元件之開發」，碩士論文，中山大學電機工程學系，2013。
7. M. Grätzel, "Heterogeneous photochemical electron transfer", CRC Press, Boca Raton, 1989.
8. Z. H. Zhang, Y. J. Huang, J. J. Ge, C. P. Liu, T. H. Lu and W. Xing, "WO₃/C hybrid material as a



highly active catalyst support for formic acid electrooxidation”, *Electrochemistry Communications*, 10, pp.1113-1116, 2008.

9. K. Ishida, Y. Ikeuchi, C. Tassel, H. Takatsu, C. M. Brown and H. Kageyama, “High-Pressure Synthesis of Non-Stoichiometric Li_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$) with LiNbO_3 Structure”, *Inorganics*, 7, pp.63-69, 2019.

