

WO₃와 MoO₃ 이중층을 가진 전기변색 소자에 관한 연구

Study of electrochromic cells in WO₃/MoO₃ double-layer structure

임석범^{*}, 임동규^{*}, 백희원^{*}, 김영호^{*}, 조봉희^{**}, 유인중^{***}, 변문기^{***}
수원대학교 전자재료공학과, 전기공학과, C.S Eng.^{***}

S. B. Lim^{*}, D. G. Lim^{*}, H. W. Back^{*}, Y. H. Kim^{*}, B. H. Cho^{**}, I. J. Yoo^{***}, M. G. Byun^{***}
Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon,
Dept. of Electrical Electronic Eng., The University of Suwon^{**},
C.S Engineering Co.^{***}

Abstract

The electrochromic properties of WO₃/MoO₃ and MoO₃/WO₃ double-layers have been systemically studied. The double-layers were made by a e-beam evaporation method and investigated by studying optical modulation, transmittance, and cyclic voltammetry. The devices exhibit good optical properties with wavelength range of 400 to 1100 nm(visible and infrared) during coloration as a function of lithium ion charge injection. It has shown that the double-layer electrochromic thin films are improved the electrochromic properties, but the electrochemical properties are less stable.

Key Words(중요용어) : electrochromic(전기변색), coloration(착색), double-layer(이중층)
charge injection(전하주입), cyclic voltammetry(순환전위전류)

1. 서 론

전기변색은 전압의 인가에 따라 재료의 색이 변화하는 현상이다. 최근에는 전이 금속 산화물 박막에 리튬 삽입을 기본으로 하여 투과율의 조절이 가능한 전기변색 소자가 관심을 끌고 있으며, 지난 20여년 동안 착소색 및 메모리 특성으로 인하여 전기변색에 대한 기술논문과 특허들이 많이 발표되어 왔다.¹⁻³⁾ 이러한 전기 변색 재료들은 스마트 윈도우나 디스플레이에 응용될 것이라고 기대된다.

전기변색 재료들은 광학적 성질을 변화시킬 수 있는데 전압의 인가에 따라 산화, 환원반응에 의하

여 재료의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이며, 전기변색 박막을 사용하여 정보표시 및 태양광 투과를 변조하는 것이 가능하다. 그 결과로 에너지 효율의 증대와 절약을 가져올 수 있다.

환경에 의해 밝기가 변함으로써 응답을 조절할 수 있는 투과율을 지닌 스마트 윈도우를 만드는 것이 오랜 꿈으로만 알려져 왔다. 스마트 윈도우는 상업 건물의 창을 통한 열 이익과 손실을 제어하여 종합적인 빌딩의 에너지 이용에 큰 효과를 가진다.

최근 이러한 전기변색 재료 중에서 환원 발색형으로 WO₃와 MoO₃는 박막의 광 흡수율이 균일하고 자연에 가까운 색을 나타내기 때문에 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.⁶⁻⁷⁾

본 연구에서는 WO₃와 MoO₃를 이중박막 구조가 되도록 제작하였다. 진공증착방법⁸⁾으로 제작한 후 이중박막의 광 특성 및 전기화학적 특성을 조사하였으며, ITO glass / (WO₃, MoO₃) 박막 / 1M

* : 수원대학교 전자재료공학과
경기 화성군 봉담읍 와우리 산2-2
Fax : 0331) 223-2699
E-mail : yhkim@mail.suwon.ac.kr

LiClO₄-Propylene Carbonate(PC) / Pt 대향전극 구조를 갖는 전기변색소자를 구성하여 박막의 종류에 따른 각 박막의 안정성과 전기변색 특성에 대한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

시료로 WO₃(5N, 고순도 화학, Japan) grain type과 MoO₃(4N, Rare Metallic CO., Japan) powder type을 사용하였고, e-beam evaporator (Model : Auto 306, Edward)를 사용하여 atmosphere 분위기에서 진공 증착 방법으로 수행하였다. 초기 진공도는 1.0×10⁻⁵ torr로 유지시키고, e-beam source를 이용하여 작업 진공도는 3.0×10⁻⁵ torr를 유지시키며 증착을 수행하였다. 기판과 source와의 거리는 10~15 cm로 하였으며, boat는 cermet boat를 사용하였다. 증착시 기판 온도는 radiant heater를 사용하여 100 °C를 유지하도록 하였다. 기판으로는 ITO glass(21 Ω/□)와 Si-wafer, glass를 동시에 loading 하였으며, 증착된 박막의 두께 측정은 Ellipsometer (Model : L-116B HP85B, Gaetner)를 사용하여 측정하였다. ITO glass 기판의 크기는 50/20/1.5 mm 이고, 증착시 증착 면적은 15×10 mm²로 일정하게 유지하였다.

전해질은 propylene carbonate(PC) 유기용매와 LiClO₄를 사용하여 1M LiClO₄-PC 액체전해질을 제조하여 사용하였다.

전기화학적 특성을 알아보기 위하여 증착된 박막과 Pt wire를 작업전극과 상대전극으로 사용하고, Ag/AgCl을 기준전극으로 하는 3전극법으로 Battery Cycler (WBCS3000, WonATech)를 이용하여 순환전위전류 특성을 조사하였다. 전위주사속도는 10 mV/s로 하고, -0.5 V에서 2.5 V사이에서 측정하였다.

ITO glass / (WO₃, MoO₃) 박막 / 1M LiClO₄-PC / Pt 대향전극 구조를 갖는 전기변색소자를 구성하고, Sweep function generator (Model : G305, Hung Chang)를 사용하여 ±2.0 V, 120 초 주기를 유지하여 인가하고, 중간에 20 초씩 쉬는 방법으로 10회 이상 반복 실험하여 정상상태에 도달한 후에 double beam spectrophotometer (Model : UV-3101, SIMADZU)를 이용하여 리튬이온 주입양에 따른 투과율 및 광 변조 특성을 조사하였으며, 주입된 전하량은 Coulomb meter (Model : HF-201, Hukuto Denko)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공 증착 방법으로 기판 온도를 100 °C에서 제작한 결과 비정질의 MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 박막을 얻을 수 있었다.

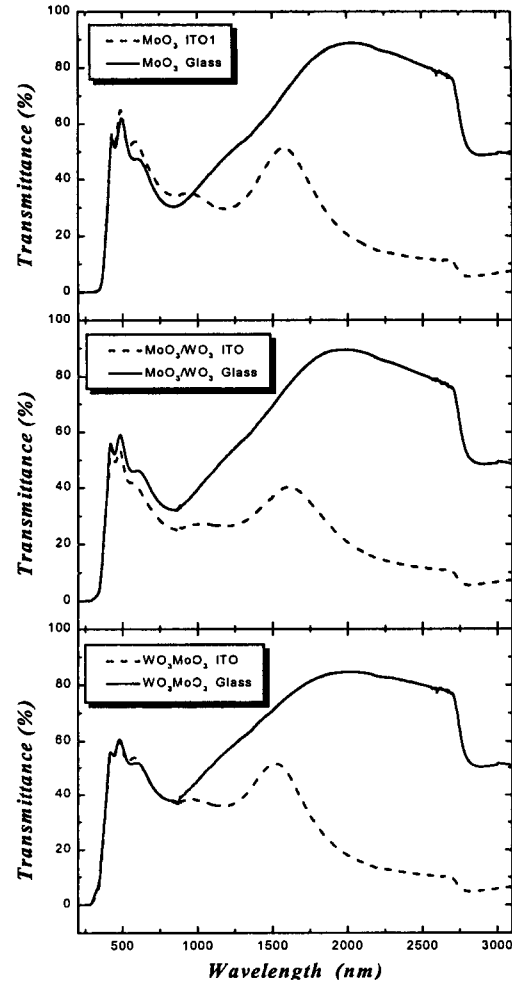


그림 1. 비정질 MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 일렉트로크로믹 소자의 기판에 따른 초기 투과율

Fig. 1. Initial spectral transmittance of electrochromic device using amorphous MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ films

그림 1은 증착된 박막의 ITO glass와 glass에서의 초기 투과율을 나타내고 있다. 가시광선 영역(400~700 nm)에서는 50 % 이상의 투과율을 나타내었고, 증착된 박막의 색은 MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 모두 푸른색을 띠었다.

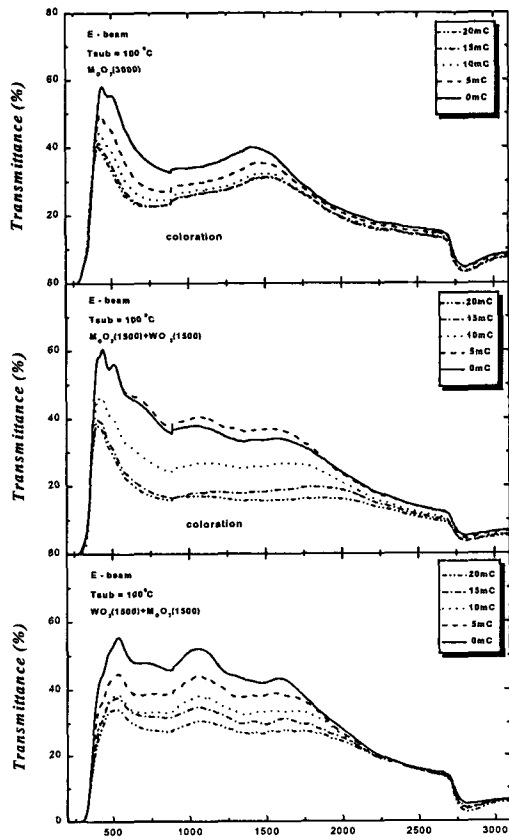


그림 2. 리튬이온 주입량에 따른 비정질 MoO_3 , MoO_3/WO_3 , WO_3/MoO_3 일렉트로크로믹 소자의 광 투과율

Fig. 2. Spectral transmittance of electrochromic device using amorphous MoO_3 , MoO_3/WO_3 , WO_3/MoO_3 films during coloration as a function of lithium ion charge injection

그림 2는 리튬이온 주입량에 따른 착색의 정도를 광 투과율로 나타낸 것이다. 동일한 양의 리튬이온 주입시 MoO_3/WO_3 박막은 10 mC 이상 주입시 급격히 투과율이 감소하는 경향을 보였으나 MoO_3 박막과 WO_3/MoO_3 박막은 피크의 수준을 유지하며 서서히 투과율의 감소를 나타내었다. 이는 리튬이온의 주입에 따라 에너지가 $\text{WO}_3(1.4\text{eV})$ 가 $\text{MoO}_3(1.56\text{eV})$ 에 비해 더 낮기 때문에 WO_3 가 더 빠르게 나타나는 것이라고 사료된다.

그림 3은 착색(coloration)과 소색(bleaching)의 차이를 광 투과율로 비교한 것이다. MoO_3 단일막보다 이중막 구조를 가지는 MoO_3/WO_3 , WO_3/MoO_3

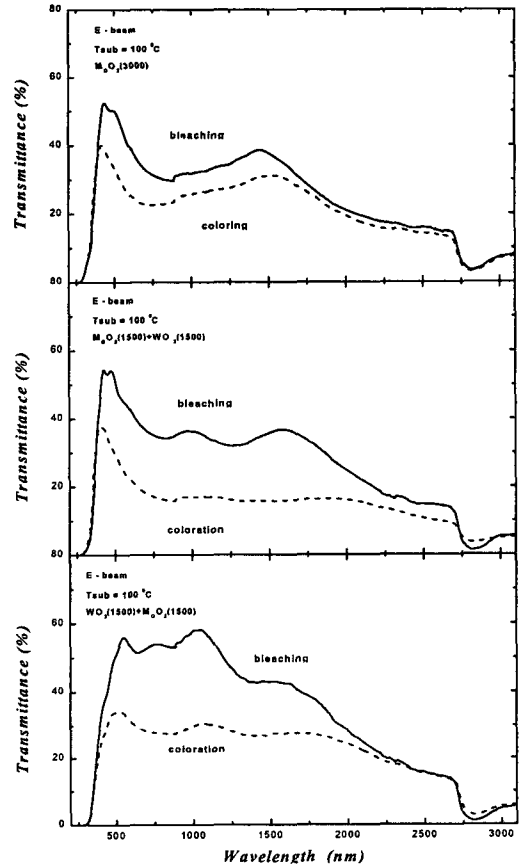


그림 3. 주입된 리튬이온에 따른 착색의 광 투과율 비교

Fig. 3. Comparison of Spectral transmittance of coloration with bleaching as a lithium ion charge injection

의 경우가 더 큰 착색의 차이를 내었다. 가시광선과 적외선 영역(400~1100nm)에서는 20%이상의 투과율 변화가 관찰되었다.

그림 4는 박막의 순환전위전류를 측정된 그림이다. MoO_3 와 WO_3/MoO_3 의 산화피크는 0.3 V에서 나타났으며, MoO_3/WO_3 는 0 V에서 나타났다. 환원반응은 -0.5 V에서 0.5 V사이 부근에서 나타나고 있으며, 1 V이하의 낮은 전위영역에서 흐르는 환원전류는 착색에 의한 것이고, 전위주사를 반전시켜 높은 전위영역에 흐르는 산화전류는 소색에 해당한다. 최대 2.8 mA/cm^2 과 -6 mA/cm^2 부근에서 전류 피크치를 보였다. WO_3/MoO_3 의 경우 주기의 증가에 반응성이 감소하는 면을 보였다.

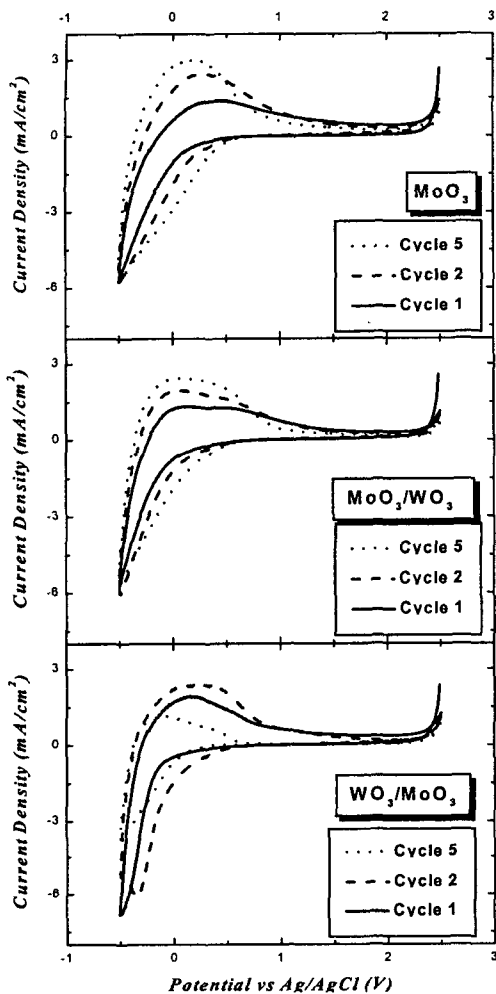


그림 4. 10mV/s의 전위주사속도로 측정된 비정질 MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 박막의 순환전위전류곡선

Fig. 4. Cyclic voltammogram of electrochromic device using amorphous MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ films at sweep rates of 10mV/s.

4. 결론

진공 증착 방법으로 제작한 비정질의 MoO₃, MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 박막으로 이중박막의 전기변색 특성을 조사하였다. 이중박막은 MoO₃ 단일박막과 마찬가지로 색은 푸른색을 띠었으며, MoO₃ 단일박막과 초기 투과율에서 거의 유사한 특성을 나타내었다. 실제 리튬이온 주입에 따른 착소색의 광

변조 특성에서 MoO₃/WO₃, WO₃/MoO₃ 이중박막이 더 큰 광변조를 나타내었다. 이중박막의 이온주입에 따른 착색의 정도가 다른 것은 물질의 에너지 차이로 사료되며, WO₃가 MoO₃에 비해 더 적은 양에도 빠르게 반응하는 것으로 보인다. 순환전위전류곡선의 측정 결과 MoO₃ 단일박막이 이중박막보다 반응성이 좋게 측정되었다.

이중박막이 단일박막보다 착소색의 정도가 더 좋게 나타났으며, 단일박막에 비해 두 배 정도의 착소색 효과를 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 순환전위전류곡선에서 보듯이 반응성이 불규칙한 면이 보여, 이를 보완한다면 전기변색소자에 응용 가능하다고 사료된다.

참고 문헌

- [1]. K. Kuwabara, S. Ishikawa, K. Sugiyama, and Bull. Chem. Soc. Jpn 60, (1987), 747.
- [2]. M. Rezzazi, O. Bohnke and J. Pagetti, Displays 8, (1987), 119.
- [3]. K. Yamanaka, Jpn J. Appl. Phys. 25, (1986), 1073.
- [4]. J. Nagai, Solid State Ionics, 40/41, (1990), 383.
- [5]. R. B. Golder, in Solid State Ionic Devices, Proc. Int'l. Seminar, eds. B. V. R. Chowdari and S. radhakrihna (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1988) 379.
- [6]. C. M. Lampert, Solar Energy Mater, Vol. 11 (1984), 1.
- [7]. D. K. Benson, C. E. Tracy and J. S. E. M, svensson, SPIE 823, 72. (1987).
- [8]. T. Seke and J. Nagai, Sol. Energy Mater, 22 (1991), 107.
- [9]. B. P. Jelle, G. Hagen, J. Appl. Electrochemistry, Vol. 28. (1998), 1061.
- [10]. S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, Thin Solid Films, 343-344, (1999), 183.