

研製一種含金屬酞菁之新型電致色變元件 Fabricating A Novel Electrochromic Device with Metal Phthalocyanine

計畫編號： NSC89-2214-E002-017

執行期間： 88年8月1日至89年7月31日

計畫主持人：何國川 台灣大學化工所

一、摘要 (關鍵字：電致色變、錳酞菁、聚苯胺)

本研究主要針對錳酞菁薄膜的電致色變反應特性進行分析與探討，實驗以真空蒸鍍法製備薄膜，基材使用透明的氧化錫導電玻璃。利用循環伏安法、階梯電位法與紫外光/可見光光譜儀配合同步量測薄膜的電化學反應、光譜特性與電致色變性質。此外，本研究最後組裝一含錳酞菁薄膜之新型互補式電致色變元件，其組成為 TO / PANi / 1M KCl / MnPc / TO。

Abstract (Keywords: Electrochromism, Manganese phthalocyanine, Polyaniline)

This study is about the systematic exploration on the electrochromism of manganese phthalocyanine (MnPc) thin films. The MnPc thin films were vacuum evaporated onto tin oxide (TO) glass. Cyclic voltammetry, potentiometry, and UV-VIS *in-situ* spectroelectrochemistry were combined to study the electrochemical, spectral and electrochromic properties of MnPc thin films. In addition, a novel complementary electrochromic device incorporating a MnPc thin film was also fabricated. The device structure is TO/PAni/1M KCl/MnPc/TO.

二、計畫緣由與目的

從電致色變材料的研究與應用來看，目前

在無機材料方面發展的歷史較久，發展出來的系統也較完善，但無機材料因受限於材料本身的性質，其顏色變化較單調，多屬單一顏色變化。有機的電致色變材料則可突破這層限制，具有多種顏色變化的能力。金屬酞菁由苯環與金屬元素構成顏色鮮豔且具半導體性質，使其具有朝電致色變領域發展的潛能，對於目前以導電高分子居多的有機電致色變材料，提供了另一種新的研究選擇。

本研究將針對錳酞菁薄膜的光、電、物、化等性質進行量測，並配合適當的實驗儀器與方法，對其氧化還原反應進行研究探討，希望能透過實驗掌握錳酞菁薄膜的電致色變及其相關性質，最後製成一含錳酞菁薄膜的新型電致色變元件。

三、研究方法

錳酞菁薄膜之製備：本研究採用真空蒸鍍法製備錳酞菁薄膜。將已純化過之錳酞菁粉末置入真空蒸鍍機的蒸發源中，並將洗淨的基材 TO 固定在真空系統的基座上，設定蒸鍍參數 (Source 及極板間距、基板溫度、蒸鍍速率、薄膜厚度) 並抽至真空後進行鍍膜程序。

錳酞菁薄膜之物性分析：量測薄膜之晶相、表面型態、附着力與密度等性質，以對薄膜的基礎物性進行瞭解。晶相的量測是使用 X 光繞射分析儀 (XRD)，對蒸鍍在 TO 基材的薄膜進行結晶型態的分析。薄膜的表面結構則是使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察分析。

錳酞菁薄膜之電化學特性分析：

- 利用循環伏安法找出錳酞菁的氧化還原特性峰，決定薄膜的適宜的著色去色反應電位，並觀察反應的可逆性與穩定性，測試薄膜反應的壽命。
- 利用階梯電位法，量測錳酞菁薄膜在著色態與去色態的應答速率與薄膜著色去色所消耗的電量，進一步觀察其電量衰退情形。
- 以 UV-VIS 光譜儀配合 A、B 兩種電化學方法同步量測薄膜的吸收度隨所消耗的電量及電位的變化情形。由薄膜的光學密度差與著色去色反應所消耗的電量，可得到錳酞菁的著色效率。

電致色變元件的製作與組裝：以錳酞菁薄膜為一電極另一電極選擇聚苯胺(Polyaniline, PANi)來搭配組裝成互補式電致色變元件，以 1MKCl 作為電解質。元件的結構如 Fig. 1。

四、研究成果

基材使用透明的導電玻璃 TO，以真空蒸鍍法製備而得的錳酞菁薄膜厚度約 1000Å，經 XRD 鑑定其為非晶相 (Amorphous)。薄膜的電化學與電致色變性質研究結果如下：

錳酞菁薄膜之電化學與電致色變行為：Fig. 2 為典型錳酞菁薄膜循環伏安實驗結果；使用之電解質為 1MKCl 水溶液，電位掃描速率為 20 mV/s，電極面積為 2 cm²，電位由 0V (vs. Ag/AgCl) 往負電位方向開始掃描，以下所有的電位皆是相對於 Ag/AgCl 參考電極。

剛經由真空蒸鍍製備好的薄膜為綠色態，在不同的氧化還原電位下可歷經淡黃綠色→綠色→藍色→紫色等顏色變化，其中藍色為綠色到紫色的過渡態。循環伏安的結果顯示薄膜在 0V 與 -0.9V 附近各有一個氧化還原反應，1.2V vs. Ag/AgCl 處有一不可逆的氧化反應，-1.2V 則有一不可逆之還原反應。

錳酞菁薄膜之吸收光譜特性：本研究以階梯電位法將薄膜操作於不同的氧化與還原電位，配

合 UV-VIS 光譜儀 *In-situ* 量測薄膜在各個電位下的吸收光譜特性，分析電位對薄膜吸收光譜特性的影響，電解質使用 1MKCl 的水溶液。

錳酞菁薄膜在不同的外加電場下具有多種的顏色變化，如 Fig. 3。由薄膜的光譜特性判斷在氧化電位下 Mn^{II}Pc 會氧化為 Mn^{III}Pc，而在還原電位 MnPc 在 -1.0V 與 -1.2V 各發生一還原反應。依不同電位下的光譜特性將薄膜區分為三種主要的狀態：淡黃色態 (+0.5V) 強度最強的吸收峰是 730nm，綠色態 (-0.5V~-0.8V) 是 690nm，而紫色態 (-1.0V~-1.2V) 是 500nm，在 -0.9V 則是綠色到紫色之過渡狀態。

錳酞菁薄膜之著色效率與穩定性：分別以階梯電位測試薄膜在淡黃色態與綠色態及淡黃色與紫色態的電致色變性能。前者以操作在 +0.5V 與 -0.8V 時的著色效率最高薄膜在 $\lambda=550\text{nm}$ 的穿透率變化範圍在 45%~65% 之間。著色效率約為 30cm²/C。後者以操作在 +0.5V 與 -0.9V 或 -1.0V 時的著色效率最高，約為 100 cm²/C。薄膜在淡黃色態與紫色態的電量穩定性如 Fig. 4，在階梯電位連續操作 200 圈下，表現最好的是操作在 +0.5V 與 -0.9V 的薄膜，其次為 +0.5V 與 -1.0V。兩者在 $\lambda=550\text{nm}$ 的穿透率變化範圍皆在 30%~65% 之間。但配合著色效率長期來看，則以操作在 +0.5V 與 -1.0V 的薄膜較穩定。

不同陽離子電解質對錳酞菁電致色變反應之影響：將薄膜在含不同種類的陽離子中進行循環伏安測試，證實電解質水溶液中陽離子的大小會影響薄膜電致色變反應的進行，且其還原反應可能涉及離子的進出。主要的結果可歸納如下：(a) 薄膜在含 1A 族陽離子的電解質中，皆有電致色變反應，且薄膜的顏色變化一致。且離子半徑越小者，其在 -0.8V 氧化反應越明顯，反應峰電流值大小依序為 Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺。(b) 薄膜在含 Ba²⁺ 陽離子電解質中，無電致色變反應，可能原因是 Ba²⁺ 的離子之直徑為 5.78 Å，為錳酞菁分子間距大小之 1.7 倍，進入薄膜時所遭遇的阻力太大，無法發生反應。(c) 在 1A 族的陽離子電解質水溶液中，以含 Cs⁺

的陽離子電解質的反應可逆性最佳。另外薄膜在氧化與還原的電量衰退趨勢並不同，顯示陽離子對薄膜氧化與還原反應的影響不同。(d). 錳酞菁薄膜在 1M HCl 與 pH=3.5 的 KCl 電解質中沒有電致色變反應，因此薄膜無法在酸性的環境下操作。

電致色變元件之製作：本研究首度使用錳酞菁薄膜搭配 PANi 製作一兩極式互補式電致色變元件。元件的工作面積為 $0.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ，電解質使用 1M 的 KCl 水溶液。PANi 顏色變化與電位的關係，由循環伏安測試結果簡單描述如下： -0.2V (淡黃色) $\rightarrow +0.5\text{V}$ (綠色) $\rightarrow +0.7\text{V}$ (深藍色) $\rightarrow +0.8\text{V}$ (紫色)，其中參考電極為 Ag/AgCl。選擇 PANi 是因其為氧化著色的電致色變材料，且氧化過程中歷經的顏色變化十分類似。實驗結果發現元件在 $+1.0\text{V}$ 與 -1.0V 的操作電位下，其著色過程所消耗的電量 q_a 與去色消耗的電量 q_b 十分一致，在 $+1.0\text{V}$ 時著色，PANi 為藍色，MnPc 為深綠色； -1.0V 時兩著皆去色呈淡黃色。元件在波長 550nm 的穿透率變化在 17%~60% 之間如 Fig. 5。

元件的電量會隨操作次數的增加而減少，慢慢趨於穩定狀態。Fig. 6 是元件操作第 50 圈與第 100 圈的電量比較，雖然元件的電量是一開始的 1/3 左右，但著色與去色的電量仍十分接近，第 50 圈與第 100 圈的電量衰退很少。元件的穿透率在第五十圈時是 35%~62%，第 100 圈時是 32%~56%。因此，此系統在液態電解質中，有不錯的穩定性。還有另一優點是 PANi 與 MnPc 都是綠色，因此組裝成元件不需預先充電 (Precharge) 即能使用。

五、參考文獻

- [1] *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. by C.C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, Inc. p.173,174,285(1989).
- [2] J. M. Green and L.R. Faulkner, "Reversible Oxidation and Rereduction of Entire Thin Films of Transition-Metal Phthalocyanine," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, pp.2950-2955 (1983).
- [3] J. Silver, P. Lukes, P. Hey and M. T. Ahmet, "Electrochromism in the Transition-metal

Phthalocyanines. Part2.-Structural Changes in and Properties of [Cr(pc) and [Mn(pc)] Films," *J. Mater. Chem.*, **2**(8), pp.841-847 (1992).

- [4] N. Toshima, S. I. Kawamura and T. Tominaga, "Reversible electrochromism in the Thin Films of Single-Transition Metal Phthalocyanines", *Chem. Lett.*, pp.1299-1302 (1993).
- [5] M. M. Nicholson and F. A. Pizzarello, "Cathodic Electrochromism of Lutetium Diphthalocyanine Films," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(8), p.1740 (1981).

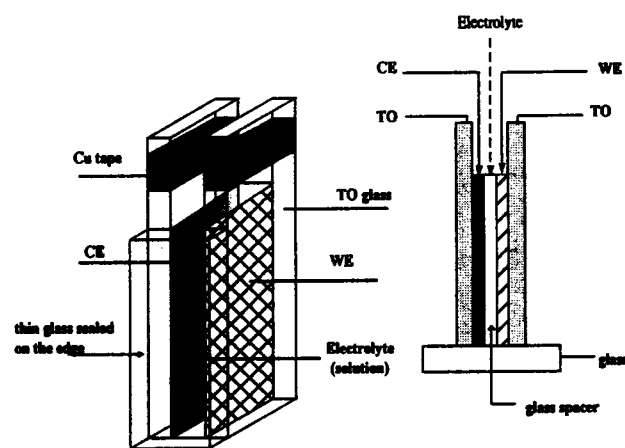


Fig. 1: The structure of an ECD constructed by TO/PAni/1M KCl/MnPc/TO, cell gap = 0.3 cm

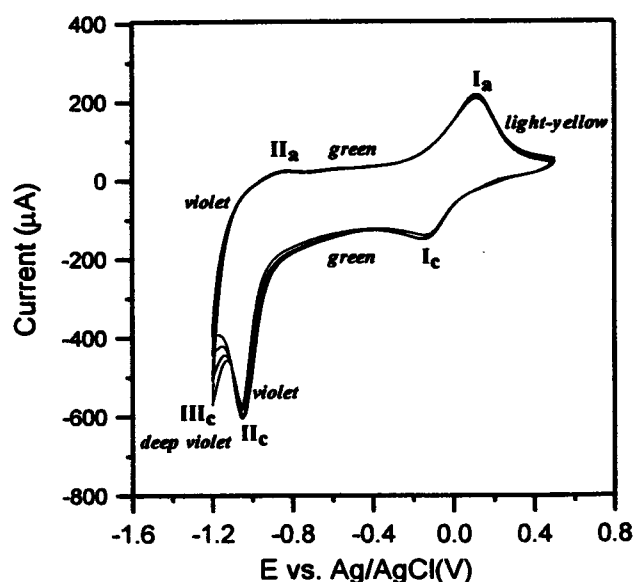


Fig. 2: Cyclic voltammogram of a MnPc thin film in 1N KCl, scan rate = 20 mV/s; area = 2.4 cm^2 ; numbers of cycle = 4, see Table 4-2 for corresponding peak potentials

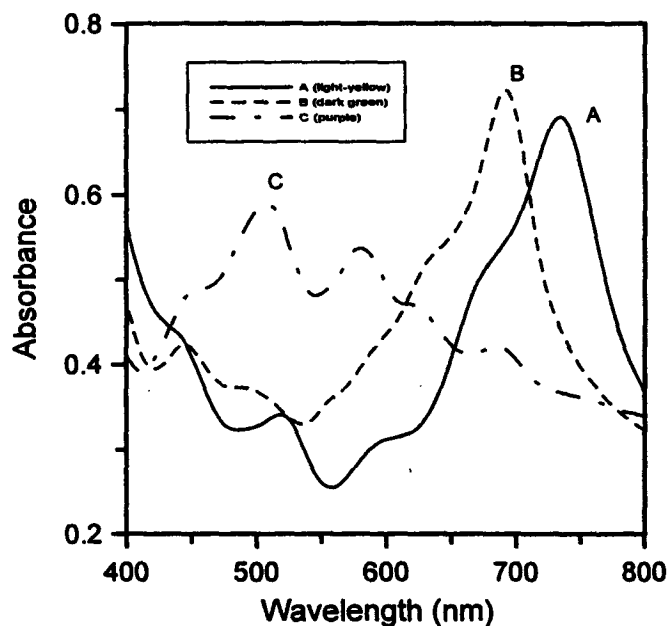


Fig. 3: *In-situ* UV-VIS absorption measurements corresponding to three typical colors of a MnPc thin film in 1N KCl at different potentials A: +0.5V, B: -0.7V, C: -1.0V.

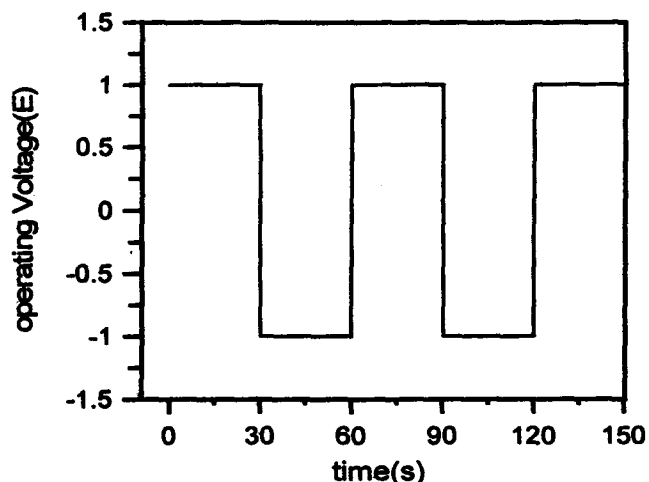
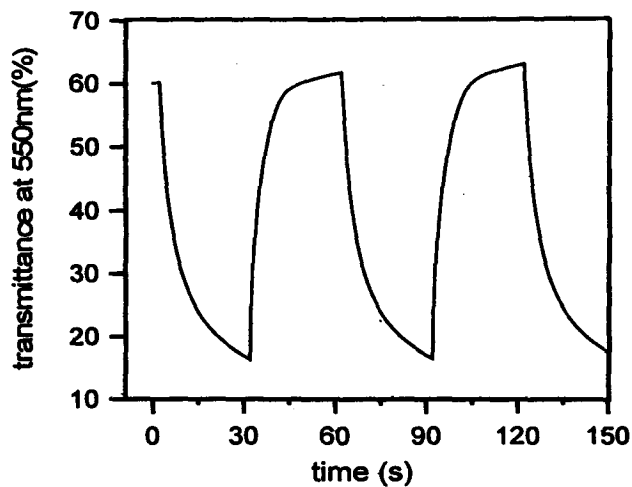


Fig. 5 Transmittance at 550nm of an ECD: TO /Pani /KCl(1M) / MnPc/TO switched by a double potential step. Switching potential: +1.0V vs. Ag/AgCl for coloring, -1.0V vs. Ag/AgCl for bleaching

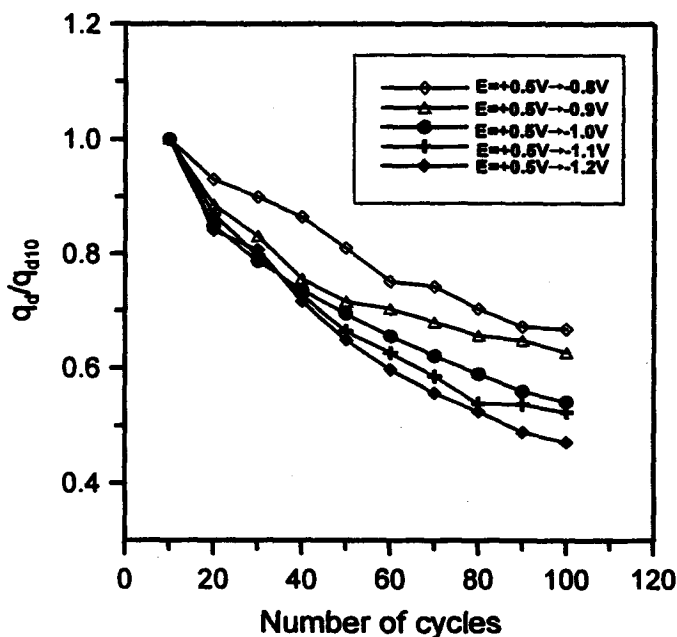


Fig. 4 Charge decrease of coloring process q_d for MnPc thin films switched at different reduced potentials: $E_{\text{oxd.}}=+0.5\text{V}$, $E_{\text{red.}}=-0.8\text{V}\sim-1.2\text{V}$.

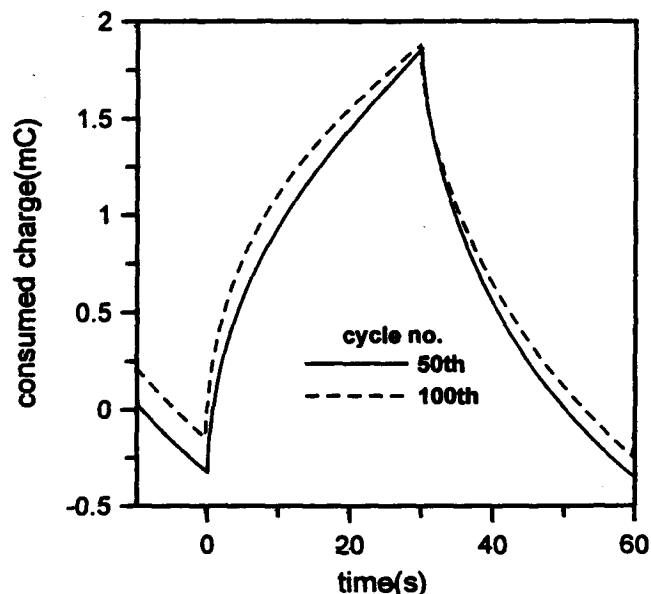


Fig. 6 Consumed charge of an ECD TO/Pani/KCl(1M)/MnPc/TO switched by a double potential step. Switching potential: +1.0V vs. Ag/AgCl 30sec for coloring, -1.0V vs. Ag/AgCl 30sec for bleaching, cycle number=50 and 100