

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 電致色變材料反應機制之探討及元件應用之研究(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-037-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：何國川

計畫參與人員：董才士、黃詩雯

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 1 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 電致色變材料反應機制之探討及元件應用之研究(1/3)

### A Study on the Mechanism and Device Application of Electrochromic Materials

計畫編號：NSC 92-2214-E002-037

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：何國川 國立台灣大學化學工程研究所

#### 一、中文摘要

本計畫的目的主要在建立一個新的全有機電致色變系統，希望使用有機電變色性材料於兩極以降低製程的複雜性。本計畫分三年完成，第一年由一個新的溶劑 Boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) 電聚合聚三甲基塞吩 (poly-3-methylthiophene, PMeT) 出發，量測其電化學和電致色變性質及其穩定性測試，作為有機變色性材料的單極測試。再嘗試搭配聚二氧乙基塞吩 (poly-3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)，組成一個兩極均為塞吩衍生物的導電高分子之全有機電致色變元件。該元件的光電性將被利用於製作省能窗。目前初步的實驗結果得到此元件最大光學穿透率調幅(655nm)約在 44%。

**關鍵詞：**電致色變元件、聚二氧乙基塞吩、聚三甲基塞吩、

#### Abstract

This project is mainly to develop a novel all-organic electrochromic device. Electrodeposition of PMeT in a strong Lewis acid (BFEE) can yield good quality, homogeneous, and electroactive PMeT films. On the basis of the study on PMeT, we can take it as a good material to be used in electrochromic devices. Also, PEDOT is a very good electrochromic material for its high optical attenuation ( $\Delta T$ ), long term stability, and high coloration efficiency. Combining the two thiophene derivatives above we have seen the application potential of this device. Currently, the device

PMeT/PEDOT has a stable electrochromic performance and its maximum optical attenuation ( $\Delta T$  at 655nm) is around 44%.

**Keywords:** Electrochromic device, PEDOT, Poly-methylthiophene,

#### 二、緣由與目的

在二十一世紀的初期，高科技發展一日千里，帶給人類更快速便捷的資訊傳遞，其最終目的就是希望能提供人們一個舒適安全的生活環境。然而，生活品質的提升所帶來的能源需求量大增，也是發展科技同時所需面臨的問題，善用資源與能源開發才能解決能源耗竭的問題，在這方面變色材料扮演了重要的角色。

而人類過去不當的都市建築政策，使居住環境急速惡化，造成能源浪費與都市氣溫升高。為了應付日益炎熱的都市氣候，家家戶戶更加速使用冷氣、加速排熱，造成都市更加炎熱化的惡性循環。如今台灣的大都會區，在夏季市中心與市郊的最高溫差甚至高達 3~4 。根據台電的統計，在夏季尖峰外部氣溫每上升 1 ，空調設備耗電量，比郊外高出四分之一，使都市熱島效應有如火上加油。

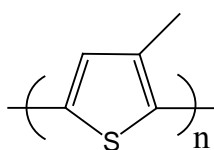
本計畫的目的主要在建立電變色薄膜與節能窗元件的基礎製造技術。電致色變技術在智慧型窗戶 (smart window) 上的應用備受矚目，其最大優點在於阻擋陽光的照射，及減少冷氣的使用量，進而達到節約能源的作用。

而所謂電致色變效應 (Electrochromism) 是指「一電活性物質經過電子轉移或氧化還原反應，會呈現不同的顏色變化或吸收光譜的改變」，由於

其特殊的電變色性質，使得應用領域也愈來愈廣，如現今常見的商業化產品—Nikon公司的電致色變太陽眼鏡與美國 Gentex 公司生產的防眩光電致色變後視鏡，而其他的應用包括：汽車的車頂窗、飛機駕駛艙的擋風玻璃、漏電檢測器/電池電位感測器、圖案或數字顯示器、可調陽光入射量的智慧型窗戶等等。

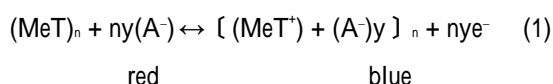
目前已被開發的電致色變材料可略分為以下三類：(I) 過渡金屬氧化物；(II) 過渡金屬氰化物；(III) 有機化合物或導電高分子)等。而本研究的兩極材料 PMeT 與 PEDOT，均屬於第三類導電高分子。

三甲基噻吩(PMeT)為一傳統的導電高分子，如圖一，八零年代以來有許多對於其電致色變性質的研究<sup>[1-4]</sup>，以往以傳統溶劑(如 MeCN)所電聚合的薄膜電化學活性和穩定性並不甚好，近來以一種強路易士酸(BFEE)當溶劑所電聚合得到的 PMeT 薄膜具有好的品質及電化學活性<sup>[5]</sup>，本實驗即用此一方法電鍍 PMeT 薄膜於 ITO 電極表面，得到電致色變性質良好的薄膜電極。



圖一 PMeT 結構圖

本研究將以非傳統有機溶劑電鍍之三甲基噻吩(PMeT)薄膜電極為主，進行針對全有機的電致色變元件之研究，以下是此 PMeT 薄膜電極的組成及變色情形：



由 Eq. (1)中 A-為陰離子，可以得知 PMeT 在進行氧化反應時，自電極表面丟出電子，此時溶液中的陰離子進入薄膜平衡電性；相反地，當 PMeT 進行氧化反應時，此時元件另一極薄膜電極將進行還原反應，而薄膜內的陰離子則離開薄膜平衡電性。當氧化還原反應相反時，這樣的電子傳導以及離子進去的過程亦相反。而在電致色變性質上，PMeT 在氧

化態為藍色，還原態為紅色，

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)其特殊的光電特性與穩定性後，使得 PEDOT 與其衍生物在電致色變材料的應用上具有相當好的表現。<sup>[6]</sup>因而在本研究當中初步嘗試將 PMeT 和 PEDOT 搭配作一全有機電致色變元件。

### 三、研究方法

我們先由 PMeT 薄膜的性質探討元件電化學與光譜特性的研究，除了對這個新的系統有基礎性的瞭解之外，本研究必須確定以 BFEE 所析鍍之 PMeT 的電化學活性及電致色變性質。

首先是薄膜的製備，PMeT 薄膜是利用定電位析鍍，PEDOT 薄膜亦同，而電解質則是利用 TBABF<sub>4</sub> 溶於 PC 的液態電解質。接著，則探討 PMeT 單極在 PC 電解質溶液中的電化學性質與分析其光譜特性。再發展全新之 PMeT/TBABF<sub>4</sub> in PC/PEDOT ECD。

實驗步驟如下：

#### 3.1 薄膜的析鍍

##### 導電玻璃的前處理

- (1) 將導電玻璃 (Tin oxide ,TO ) 切割成適當的大小後，在超音波震盪器中以 0.1N 的 HCl 中酸洗五分鐘。
- (2) 將吹乾後的玻璃四周貼上銅箔。

##### 聚三甲基噻吩

- (1) 量取 0.01M 3-methylthiophene 單體。
- (2) 將單體倒入裝有 50ml BFEE 的燒杯中。
- (3) 以 ITO(2x2 cm<sup>2</sup>)作為工作電極，白金作為對電極，Ag/Ag<sup>+</sup>作為參考電極，以定電位 1.5 V 電聚合 PMeT 於 ITO 電極表面。析鍍電量控制分別為 5, 10, 15, 20 mC/cm<sup>2</sup>。

##### 聚二氧乙基噻吩

- (1) 量取 0.01M 3,4-ethylenedioxythiophene 單體。
- (2) 將單體倒入裝有 50ml MeCN (acetonitrile)的燒杯中。

(3) 以 ITO( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) 作為工作電極，白金作為對電極， $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  作為參考電極，以定電位 1.2V 電聚合 PEDOT 於 ITO 電極表面。析鍍電量控制為  $25 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 。

### 3.2 製備離子傳導層材料

取 0.1M TBABF<sub>4</sub> 溶於 PC(propylene carbonate) 中作為液態電解質層。

### 3.3 薄膜前處理

將 PMeT 與 PEDOT 薄膜，分別以循環伏安  $0.8\text{V} \rightarrow -0.5\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 與  $0.3\text{V} \rightarrow -1.2\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 讓 PMeT 及 PEDOT 薄膜操作穩定，再分別施以定電位 -0.5V 及 0.3V 各 30 秒，使薄膜預先去色。

### 3.4 元件組裝

將配製好的 PC-TBABF<sub>4</sub> 液態電解質滴上 PEDOT 薄膜電極，然後再將 PMeT 薄膜電極蓋上，將多餘的電解質液壓出並拭乾，最後將四周以 Torr seal 封合。

## 四、研究成果

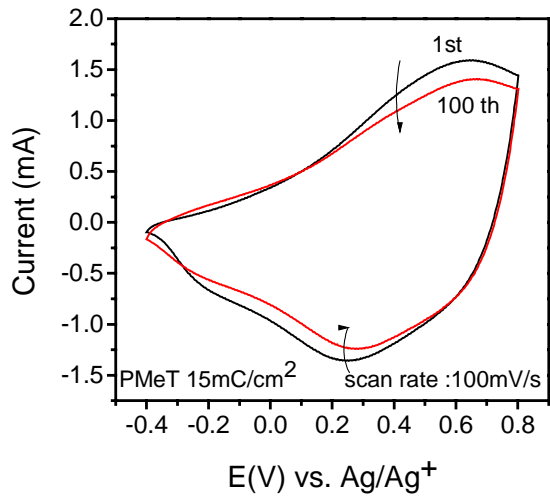
以 BFEE 所析鍍出的 PMeT 薄膜在有機相溶液中的電致色變性質相當穩定，在 PC/TBABF<sub>4</sub> 溶液當中作 CV 穩定度測試，在 100 圈後仍有良好的可逆性如圖二所示。在波長 680nm 下的同步 CV 量測光學穿透度如圖三所示，在 -0.4V 和 0.8V 間亦有極佳的可逆性及高穿透度變化。在確認元件的操作電位實驗中，我們先以 PMeT 作為工作電極，進行定電位 (+0.8V -0.5V) 操作，並同步量測元件平衡光譜吸收度的變化，圖四顯示吸收度變化與薄膜電極操作電位之間的關係。由圖中可發現，操作在 0.8V 與 -0.5V 之間可造成最大的吸收度改變。同樣測試 PEDOT 電極，得到在 0.3V 與 -1.2V 之間吸收度變化亦達到飽和。而由定電位方法所析鍍出不同電量的 PMeT 薄膜電極在波長 680nm 下的穿透度變化如圖五。

此元件的測試結果在波長 655nm 下具有最大穿透度變化，固定 -0.6V 和 1.6V 的階梯電位 (20 秒一個響應) 得到的穿透度變化如圖六，在 200 圈的循環之後最大穿透度變化由原本的 44% 降到 35%，相較於過

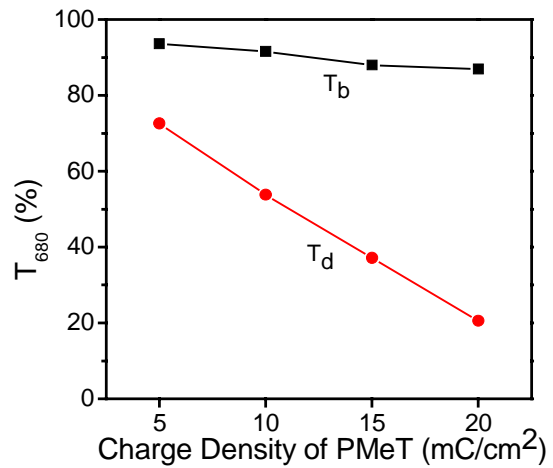
去以 PMeT 為主的電致色變元件及 all-thiophene 衍生物的電致色變元件，已有相當的進展<sup>[7-9]</sup>。未來研究的重點將在提升元件之穩定性，以及找尋其它全有機電變色材料，真正製造一實用之電變色性元件。

## 五、參考文獻

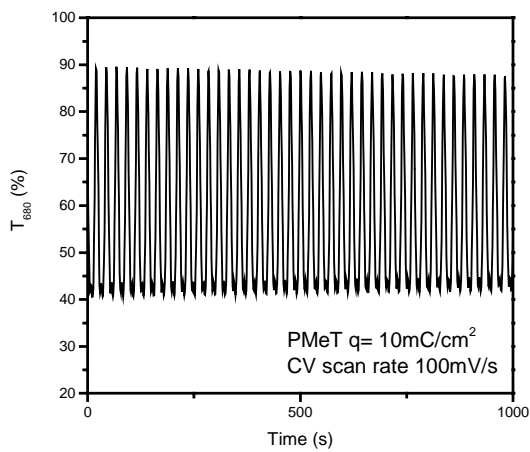
- [1] Fu-Jann Pern, J. Electrochem. Soc., V137, N9, P.2769(1990).
- [2] M. Mastragostino, Synthetic Metals, V28, C501(1989).
- [3] A. Corradini, Electrochimica Acta, V35, N11/12, P.1757(1990).
- [4] C. Arbizzani, Electrochimica Acta, V36, N5/6, P.837(1991).
- [5] S. Alkan, Advanced Functional Materials, V13, N4, P.331(2003).
- [6] J. C. Gustafsson, Solid State Ionics, V69, 145 (1994).
- [7] A. Corradini, Electrochimica Acta, V35, N11/12, p.1757(1990).
- [8] Catia Arbizzani, Electrochimica Acta, V36, N5/6, P.837(1991).
- [9] A. Corradini, Journal of Applied Electrochemistry, V26, N1, p.121(1996).



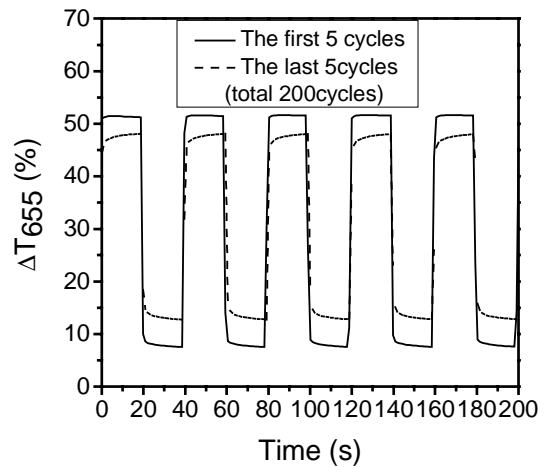
圖二 PMeT/ITO CV 穩定度測試



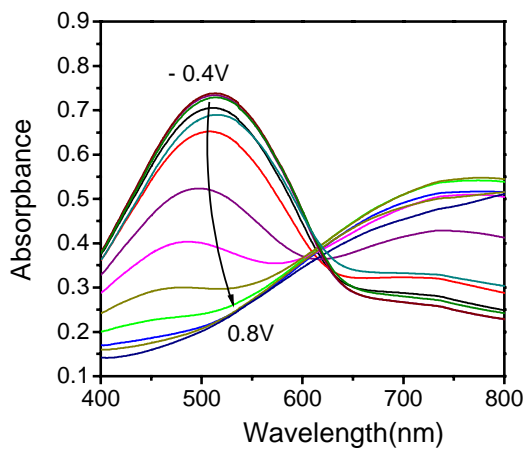
圖四 不同析鍍電量的 PMeT 薄膜在波長 680nm 下的穿透度



圖二 PMeT/ITO 同步 CV 穿透度響應圖



圖五 元件(PMeT q=15mC/cm<sup>2</sup>)施以階梯電位(-0.6V to 1.6V)的穿透度響應



圖三 PMeT/ITO 在不同電位下的吸收光譜