

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(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-020-

執行期間：93年08月01日至94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

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 31 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(2/3)

A Study on the Mechanism and Device Application of Electrochromic Materials

計畫編號：NSC 93-2214-E-002-020

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：何國川 國立台灣大學化學工程學系暨研究所

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，第二年由導電高分子聚苯胺(PANI)出發，借由量測其電化學和電致色變性質及其穩定性測試，發現在電解質中加入質子酸有助於增加薄膜之穩定性，並嘗試搭配聚二氧乙基塞吩(poly-3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)，組成一個兩極均為導電高分子之電致色變元件。該元件的光電性將被利用於製作省能窗。目前的實驗結果得到此元件最大光學穿透率調幅(570 nm)約在 43%，並具有良好的循環操作穩定性。

關鍵詞：電致色變元件、聚二氧乙基塞吩、聚苯胺

Abstract

This main objective of this project is to develop a novel all-organic electrochromic device. From the electrochemical and spectral analyses, the adding of acid into electrolyte enhanced the cycling stability of PANI. Also, PEDOT is a very good electrochromic material for its high optical attenuation (ΔT), long term stability, and high coloration efficiency. By combining the two conducting polymer above, we have demonstrated the application potential of this device. Currently, the device PANI-PEDOT has a reasonable electrochromic performance and its maximum optical attenuation (ΔT at 570 nm) is around 43%. The electrochromic device also has good cycling stability.

Keywords: Electrochromic device, PEDOT, Polyaniline

二、緣由與目的

在過去數十年以來，科技的發展帶給人類更舒適便利的生活品質，人們利用各式各樣的能源來滿足生活所需，但卻造成地球環境的破壞，包括臭氧層破洞、溫室效應、酸雨等，這些問題無一不與能源的使用息息相關。因此，如何有效地、以不污染環境的方式來運用並節約能源，是我們當前最急切的任務。若以變色玻璃來取代傳統的玻璃窗，一方面將可取代窗簾，另一方面將可有效阻擋熱源，進而減少空調的使用，達到節省能源的目的。因此，在這方面的應用上，變色材料(chromic materials)占有極重要的地位。

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鍍膜技術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 windows)上的應用備受矚目，其最大優點在於阻隔陽光的照射，及減少冷氣的使用量，進而達到節約能源的作用。

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 PANI 與 PEDOT，均屬於第三類導電高分子。

PANI 是一種具有多種顏色變化的導電高分子，屬於氧化著色的一種材料。還原態的 PANI 呈現近乎透明的淡黃色，隨著電位的增加，PANI 薄膜經由綠色到深藍色再到黑色。由於 PANI 中苯環與苯環間是以 -NH- 連接，造成了 PANI 具有質子化以及去質子化(deprotonation)的性質，也是其有別於其它導電高分子的一個特色。此外，質子化也會改變 PANI 的形態而引起薄膜顏色的變化，在高 pH 時，薄膜呈現黑色，隨著溶液 pH 的減少，薄膜顏色將歷經深藍色再變為綠色[1-3]。

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[4-5]。因而在本研究當中嘗試將 PANI 和 PEDOT 搭配作一全導電高分子之電致色變元件，並評估其元件性能。

三、研究方法

我們首先由 PANI 及 PEDOT 薄膜的電化學與光學特性著手研究，在瞭解了薄膜的基本性質之後，接著對電致色變元件做一探討。

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) 於清洗後的導電玻璃之導電面貼上銅箔膠帶作為匯流作用(bus bar)，以幫助導電與電流分佈，並且將環氧樹脂膠帶貼在四周，一方面以固定導電玻璃的活性面積為 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ ，另一方面以做為元件的厚度控制層(spacer)。

聚苯胺

(1) 配製含有 1 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 以及 2 N HCl 之水溶液 50 mL 做為電鍍液。

(2) 以 ITO ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 作為工作電極，白金作為對電極， Ag/Ag^+ 作為參考電極，以定流密度 $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 電聚合 PMeT 於 ITO 電極表面，析鍍時間為 500 s。

聚二氧乙基塞吩

(1) 配製含有 0.1 M LiClO_4 溶於已預先除水之 MeCN 溶液 100 mL。

(2) 配製含有 0.01 M EDOT 單體溶於步驟 (1) 之溶液 50 mL，並且曝於氮氣環境下 10 分鐘，以去除溶液之含氧量。

(3) 以 ITO ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 作為工作電極，白金作為對電極， Ag/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 $20 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 。

3.2 製備離子傳導層材料

取 0.1M LiClO_4 及 1mM HClO_4 溶於 PC(propylene carbonate) 中作為液態電解質層。

3.3 薄膜前處理

將 PANI 與 PEDOT 薄膜，分別以循環伏安 $0\text{V} \rightarrow -0.5\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+) 與 $0.3\text{V} \rightarrow -1.2\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+) 讓 PANI 及 PEDOT 薄膜與電解質間達成穩定，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

於 PEDOT 薄膜電極上滴上配製好的液態電解質，然後再將 PANI 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

Fig. 1(a) 為 PANI 薄膜之循環伏安圖，由實驗結果中可發現，當操作電位控制在 -0.5~0.3 V 之間時，PANI 薄膜具有良好的循環操作穩定性，薄膜之電量於一開始幾圈時會逐漸增長，其可能是因為薄膜中之離子與電解質中之離子需先行達成平衡。而其相應之反應電量如 Fig. 1(b) 所示，由此

更可明確地發現，薄膜電量增長的趨勢以及薄膜之良好的穩定性。

Fig. 2 為 PANI 薄膜在改變操作電位或是電解質中有無質子酸的條件下之穩定性。由圖中可得知，在電解質溶液中未加質子酸的性形下，當操作電位高達 0.6 V 時，薄膜之穿透度調幅快速地縮減，而降低操作電位至 0.3 V 時則有助於增加薄膜之穩定性。而當電解質溶液中有些微的質子酸存在時，即使當操作電位至 0.6 V 時，薄膜仍具有良好的穩定性。其主要原因是 PANI 薄膜於高電位時會進行脫氫的反應，因此，若能於電解質溶液中加入少量的質子酸，將有助於增加此反應的可逆性。

Fig. 3 為 PANI-PEDOT 電致色變元件之於階梯電位操作下之穿透度變化(a)與元件相應之電流響應(b)。若定義穿透度變化的 95% 為元件之響應時間，則由圖中可計算出元件之著色響應時間為 1.1 s，而去色響應時間為 0.4 s，顯示以導電高分子為變色材料之電致色變元件具有相當快速的反應時間。由 Fig. 3(b) 之電流響應，可積分計算出元件於著色時所消耗的電量(q)為 2.12 mC/cm²，去色時為 2.17 mC/cm²，並可經由平均計算出反應電量約為 2.14 mC/cm²，以及由 Fig. 3(a) 計算出光學密度差($\Delta OD = \log(\text{去色態穿透度}/\text{著色態穿透度})$)為 0.61，並由計算出元件於波長 570 nm 時之著色效率($\eta = \Delta OD/q$)為 285 cm²/C。與 PANI 及 PEDOT 著色效率，分別為 25 cm²/C 與 206 cm²/C 的加成近似，顯示互補式電致色變元件之著色效率約為兩電致色變薄膜著色效率的和。

Fig. 4 為電致色變元件之長期操作穩定性。由此實驗可以得知，著色操作電壓為 1.0 V 的元件操作之 11,400 圈時之穿透度調幅為 41.6%，還有原始的 96%，23,200 圈時為 33.8%，為原先的 78%。顯示此電致色變系統具有良好的循環操作穩定性，以及其未來於應用上的可行性。

五、參考文獻

- [1] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, and A. F. Richter, *Synth. Met.*, **18**, 285 (1987).
 [2] A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **84**, 27

(1997).

- [3] A. Baba, S. Tian, F. Stefani, C. Xia, Z. Wang, R. C. Advincula, D. Johannsmann, and W. Knoll, *J. Electroanal. Chem.*, **562**, 95 (2004).
 [4] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 87 (1994).
 [5] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganäs, *Polymer*, **35**, 1347 (1994).

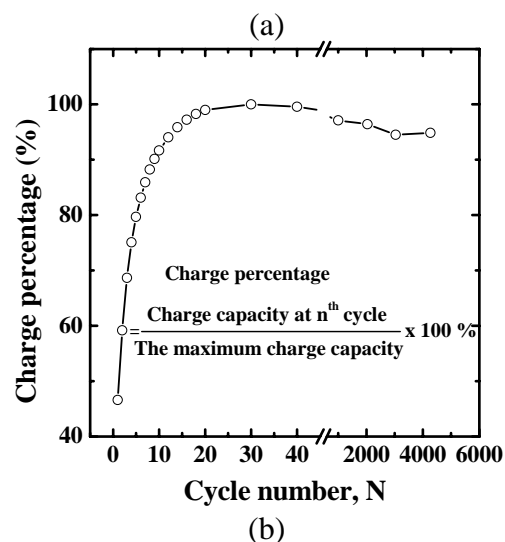
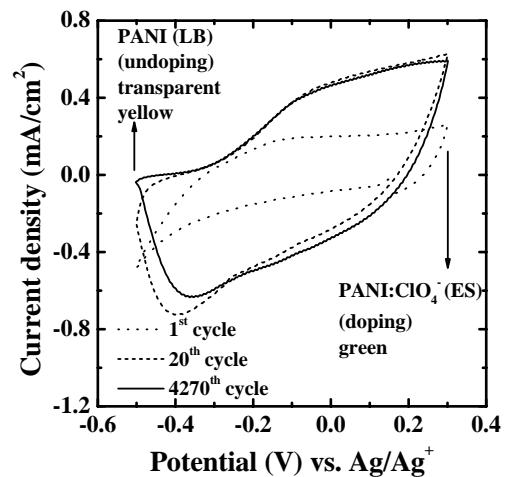


Fig. 1 (a) The cycling stability of PANI cycled between -0.5 and 0.3 V in 0.1 M LiClO₄ - 1 mM HClO₄ - PC solution with a scan rate of 100 mV/s. (b) The corresponding charge percentage.

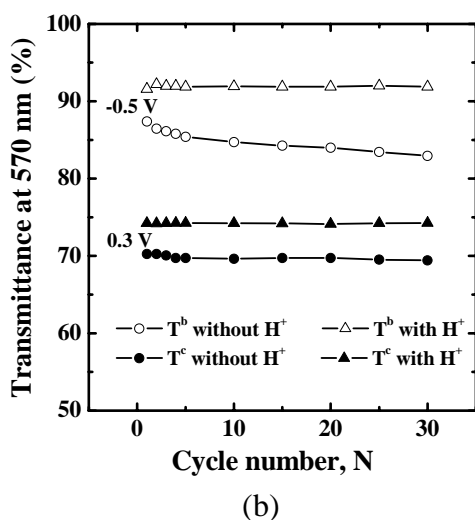
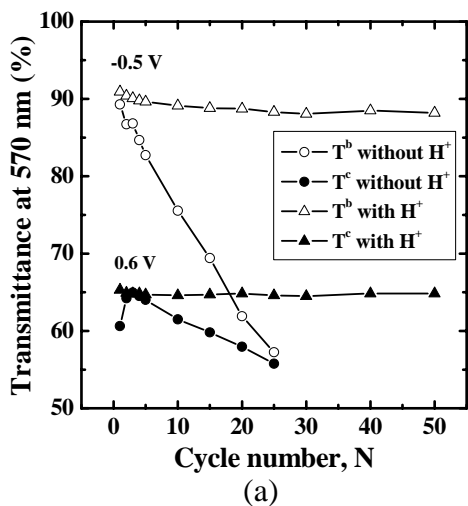


Fig. 2 The transmittance of PANI at 570 nm as a function of cycle number cycled by using potential step method between -0.5 V and (a) 0.6 V; (b) 0.3 V with an interval of 30 s in 0.1 M LiClO₄ - 1 mM HClO₄ - PC or 0.1 M LiClO₄ - PC solution.

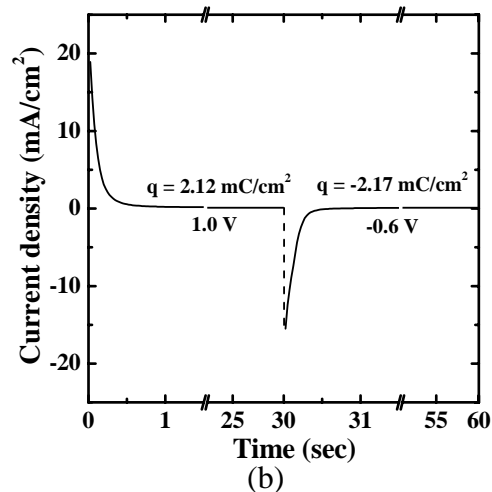
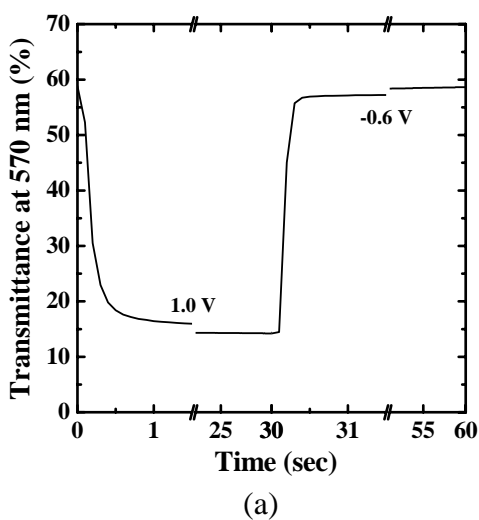


Fig. 3 (a) The transmittance response of the PANI-PEDOT ECD at 570 nm under double potential step test and (b) the corresponding current response. The coloring voltage is 1.0 V and the bleached voltage is -0.6 V.

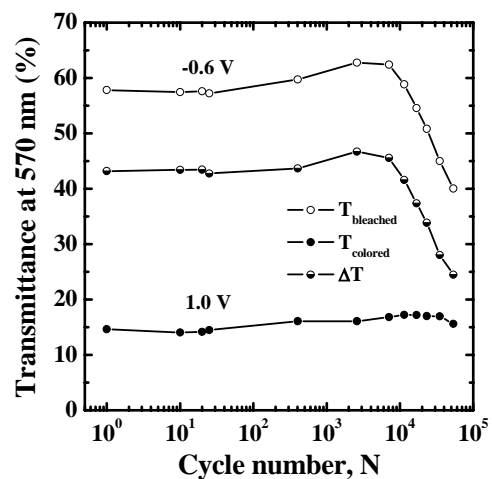


Fig. 4 The transmittance at 570 nm at the bleached state, colored state and the transmittance difference as a function of the cycle number in the cycling test. The coloring voltage is 1.0 V and the bleached voltage is -0.6 V.