

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

互補式電變色節能元件之開發

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2622-E-002-033-CC3

執行期間：92年12月01日至93年11月30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：黃詩雯、董才士

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 94 年 3 月 1 日

提升產業技術及人才培育研究計畫

互補式電變色節能元件之開發

Development of Complementary Electrochromic Devices

計畫編號：NSC 92-2622-E-002-033-CC3

執行期限：92 年 12 月 1 日至 93 年 11 月 30 日

主持人：何國川 國立台灣大學化學工程所

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，將由溶劑 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-3,4ethylenedioxythiophene, 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。

本研究的重點將針對整個元件的設計，以兩極電量搭配為實驗變因，從實驗中，觀察元件的性質與兩極電量之間的關係，我們得到當兩極電量比接近一時，對整個元件無論是電化學性質或是光學性質都能達到最佳的表現。另外，在導電高分子的著色效率及元件整體著色效率以及加乘性的討論方面，亦是電致色變性質重要的一環，此元件的著色效率經量測為 312 cm²/C。該元件的光電性將被利用於製作省能窗。而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 43%。

關鍵詞：電致色變元件、聚三甲基塞吩、導電高分子、著色效率。

Abstract

The project is mainly to develop a novel all-organic electrochromic device. Electrodeposition of PMeT in a strong Lewis acid (BFEE) can yield good quality,

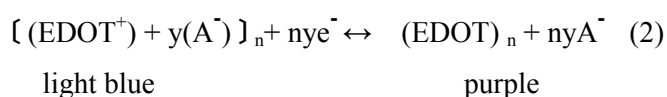
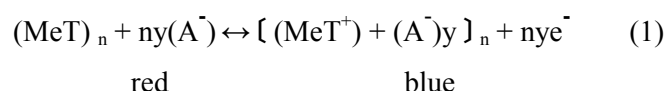
homogeneous, and electroactive PMeT films. On the basis of the study on PMeT, we can take it as a good material for electrochromic device. Also, PEDOT is a very good electrochromic material. Combine the two thiophene derivatives above we have seen the application potential of this device.

In this study, the PMeT-PEDOT ECD was been optimized by the charge capacity ratio of the two conducting polymers. The coloration efficiencies of each electrode and the ECD were also completely reported. Currently, the device PMeT-PEDOT has a high coloration efficiency of 312 cm²/C and a maximum ΔT% at 655 nm of 43%.

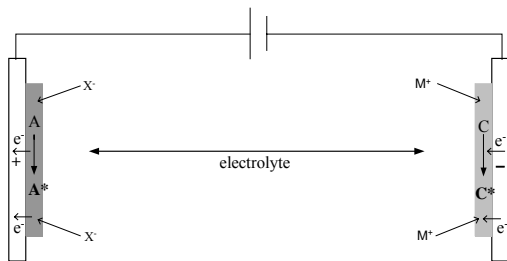
Keywords: Electrochromic device, poly(3-methylthiophene), PEDOT, coloration efficiency

二、緣由與目的

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。本研究將針對全塞吩(兩極均是塞吩衍生物)的電致色變元件(PMeT/LiClO₄ in PC/PEDOT)，來作其電致色變性質的研究，以下是此一電致色變元件的組成及變色情形：



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，在元件操作時，當 PMeT 進行氧化反應時，PEDOT 進行還原反應，如 Eq. (2)，PEDOT 自電極表面得到電子，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。圖一為一個典型的薄膜型元件工作原理示意圖。



圖一、典型的薄膜型元件工作原理示意圖

PMeT 為一傳統的導電高分子，近來以一種強路易士酸 Boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) 當溶劑所電聚合得到的 PMeT 薄膜具有好的電化學活性[1]，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。Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 其特殊的光電特性與穩定性後，PEDOT 逐漸演變為一種新的材料，且發展出自己的衍生物，而 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。[2]

三、研究方法

本研究所發展之全新 PMeT/LiClO₄ in PC/PEDOT ECD, 兩極均由塞吩 (thiophene) 衍生物所組成，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 LiClO₄ 溶於 PC 的液態電解質 接著，則探討 PMeT 與 PEDOT 單極在 PC 電解質中的電化學性質與分析其光譜特性。

因此，我們先由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，本研究的重點將針對整個元件的設計，以兩極電量搭配為實驗變因，從實驗中，觀察元件的性質與兩極電量之間的關係。本研究除了探討此系統的電化學與光譜性質之外，更希望能尋求此元件最佳的性能，例如具備高視覺度的顏色變化與長期的穩定性。我們從兩極電量的搭配，觀察其對此系統所造成的影響，進而尋求此系統最佳的設計。實驗步驟如下：

(一)PMeT 薄膜的製備:

- 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 cm²)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 1.5 V 電聚合 PMeT 於 ITO 電極表面，析鍍電量控制為 20 mC/cm²。

(二)PEDOT 薄膜的製備

- 1.量取 0.01 M 3,4- ethylenedioxythiophene 單體。
- 2.將單體倒入裝有 0.1 M LiClO₄ 的 50ml ACN (acetonitrile)電解液的燒杯中。
- 3.以 ITO(2x2 cm²)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 mC/cm²。

(三)PMeT 及 PEDOT 薄膜電極之測試

薄膜電極之電化學及光譜性質測試皆在 0.1M LiClO₄ 之 PC 溶液中進行，三極式之對電極為白金，參考電極為 Ag/Ag⁺。

(四)元件之製備

元件之製備以三部份組成，即

- 1.製備離子傳導層材料
取 0.1M LiClO₄ 溶於 PC (propylene carbonate)中作為液態電解質層。
- 2.薄膜之製備與預先著色
選取相同電量的 PMeT 與不同電量的 PEDOT 薄膜，分別以循環伏安 0.8 V 至 -0.4 V (vs. Ag/Ag⁺)與 0.3V 至 -1.2V (vs. Ag/Ag⁺) 在掃描速度為 100 mV/s 下操作三圈，讓 PMeT 及 PEDOT 薄膜操作穩

定，再分別施以定電位 - 0.4 V 及 0.3V 各 30 秒，使薄膜預先去色。

3. 元件之合成

將配製好的 PC-LiClO₄ 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

(一) 薄膜電化學及光譜特性分析

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操作，自 0.8 V 至 -0.4V (vs. Ag/Ag⁺)，間隔 0.1V，量測元件平衡光譜吸收度，圖二顯示在不同電位下的 PMeT 薄膜平衡吸收光譜。在紅光吸收波長則操作在 0.6V 與 -0.4 V 可有最大吸收度變化。同樣測試 PEDOT 電極，由 0.3 V 至 -1.2 V (vs. Ag/Ag⁺)，間隔 0.1V，量測元件平衡光譜吸收度，可得在 0.3V 與 -1.0 V (vs. Ag/Ag⁺) 之間吸收度變化亦達到飽和，如圖三。

將析鍍出的 PMeT (20 mC/cm²) 與 PEDOT (20 mC/cm²) 薄膜電極作循環伏安法測試，其在掃描速率為 100 mV/s 之下的典型 CV 圖形如圖四所示。PMeT 的掃描範圍由 0.8 V 至 -0.4V；而 PEDOT 的掃描範圍由 0.3 V 至 -1.2 V。在上述的掃描範圍內，PMeT 及 PEDOT 皆具有相當可逆的電化學與光學性質。PMeT 在氧化態(doping state) 為藍色，而還原態(undoping state) 為紅色；而 PEDOT 在氧化態(doping state) 為淡藍色，在還原態(undoping state) 為深紫色。

在薄膜著色效率的量測實驗中，將 PMeT 薄膜施加 60 秒的階梯電位，由 -0.4 至 0.6V (間隔 0.1 V)，同步記錄在波長 655nm 的光譜穿透度及電流響應， ΔOD 與電量密度(q)的關係如圖五所示，而著色效率(η)的定義為 $\eta = \Delta OD / q$ ，可由圖五之斜率計算得到。相同地，將 PEDOT 薄膜施加 60 秒的階梯電位，由 0.3 V 至 -1.0 V (間隔 0.1V)，亦可由穿透度及電流響應得到 ΔOD 與 q 之關係，如圖六所示。在圖五、圖六

當中，我們可以發現，著色效率並不如以往在無機材料上所認知的是一個定值，對於 PMeT 及 PEDOT 等導電高分子來說，著色效率會隨著操作電位的不同而改變，而在文獻的報導中，通常會提出只計算一次階梯電位反應時所造成的光學密度差作為著色效率的量測，即是所謂的複合式著色效率 (composite coloration efficiency) [3]，這樣的定義使得著色效率的量測較為簡單，但較無法提供完整的著色效率與操作電位的關係。

(二) 元件之操作穩定性

以 PMeT 薄膜電極搭配 PEDOT 薄膜電極所得到的元件，施加著色電位 -1.5 V 停留 10 秒，及去色電位 0.5 V 停留 10 秒 (此處的電位皆為 PEDOT vs. PMeT) 的穿透度響應與操作圈數的關係如圖七所示

在波長 655nm 下元件之穿透度變化可達到最大值 43%，在 300 圈的階梯電位操作下，亦能有很好的穩定性。

(三) 元件與薄膜著色效率與其加乘性討論

組裝一個新的 PMeT-PEDOT ECD，固定波長 655 nm，施加階梯電位各 60 秒由 0.7 V 至 -1.7 V (間隔 0.1 V)，同步量測光譜，而其相對應的 ΔOD 與電量密度的關係，則可以由 0.7 V 至 -1.6 V 間相對的光學密度差及電量密度得到，如圖八所示。同樣地，就理論上來說，元件的操作電位可以用兩極的電位分布來表示： $E_{\text{bleach/ECD}} = E_{\text{bleach/PEDOT}} - E_{\text{bleach/PMeT}} = (0.3 \text{ V}) - (-0.4 \text{ V}) = 0.7 \text{ V}$ ，and $E_{\text{color/ECD}} = E_{\text{color/PEDOT}} - E_{\text{color/PMeT}} = (-1.0 \text{ V}) - (0.6 \text{ V}) = -1.6 \text{ V}$ 。且這樣的電位分布所得到的電量累積不論是在各別單極或是整體的元件均十分接近。將圖五、圖六的著色效率與圖八所得到的整體元件著色效率來作比較：對 PMeT 來說，由 -0.4 V 至 0.6 V 的著色效率為 117 cm²/C；對 PEDOT 來說，由 0.3 V 至 -1.0 V 的著色效率為 137 cm²/C。單極薄膜的著色效率在相同的波長之下相加與元件著色效率 (312 cm²/C) 相比十分接近，此乃說明了著色效率的加乘性。

本研究成功地組裝全塞吩電致色變系

統，本研究所達成之穿透率變化範圍在波長 655nm 之下的變化為 9 % (T^d) 至 52 % (T^b)，在三百圈的循環操作之下在最大穿透度的變化上仍維持第一圈的 93 %。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[4~6]。

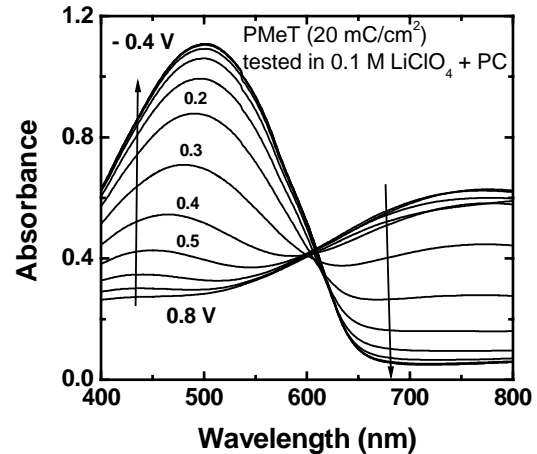
未來將可就操作電位作一系列的實驗作電位的最適化研究，另外一方面，為改善元件封裝問題，目前已嘗試將液態電解質改以半固態或膠態電解質取代，以期能提高穿透度變化及元件長期穩定性。

五、參考文獻

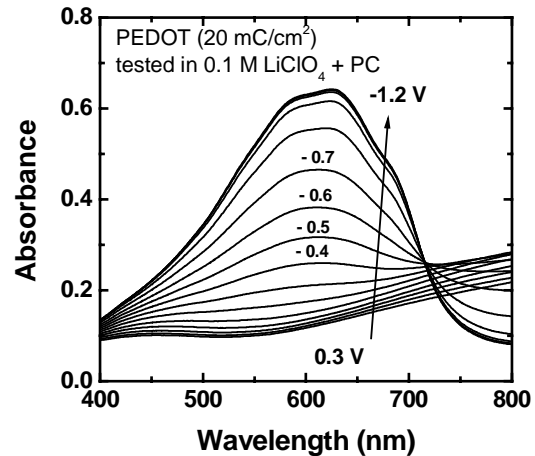
- [1] S. Alkan, *Advanced Functional Materials*, V13, N4, P.331 (2003).
- [2] J. C. Gustafsson, *Solid State Ionics*, V69, 145 (1994).
- [3] G. L. Gaupp, *Chem. Mater.*, V14, 3964 (2002).
- [4] A. Corradini, *Electrochimica Acta*, V35, N11/12, p.1757, 1990.
- [5] C. Arbizzani, *Electrochimica Acta*, V36, N5/6, P.837, 1991.
- [6] A. Corradini, *Journal of Applied Electrochemistry*, V26, N1, p.121, 1996.

六、誌謝

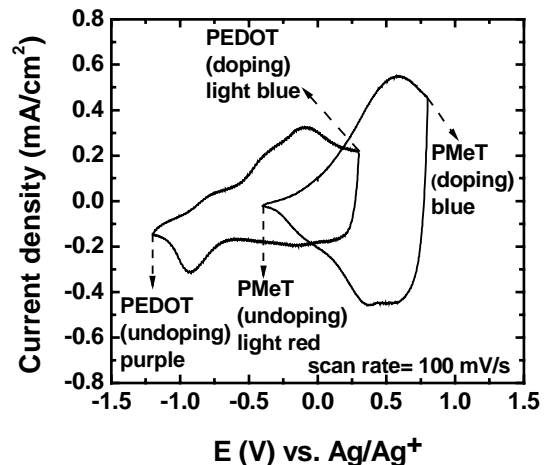
本研究感謝益將企業與國科會工程處之經費資助。



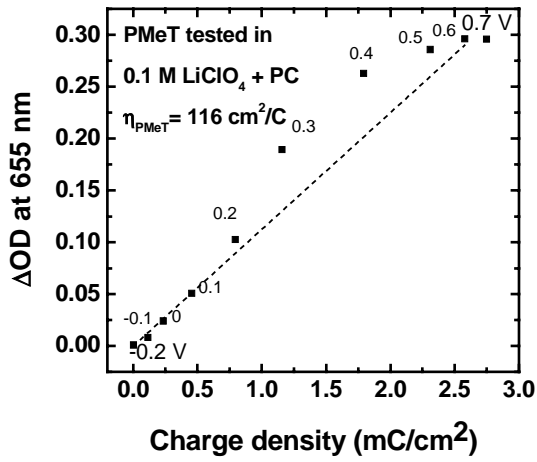
圖二、PMeT 電極在不同電位下的平衡吸收光譜



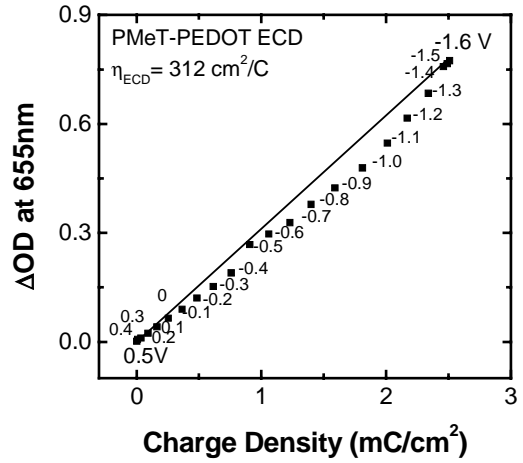
圖三、PEDOT 電極在不同電位下的平衡吸收光譜



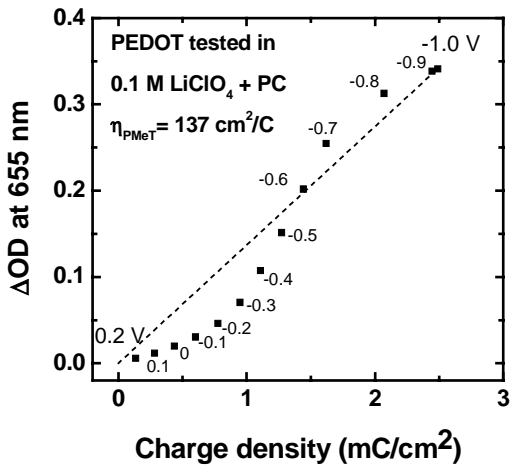
圖四、典型的 PMeT 和 PEDOT 的 CV 圖形



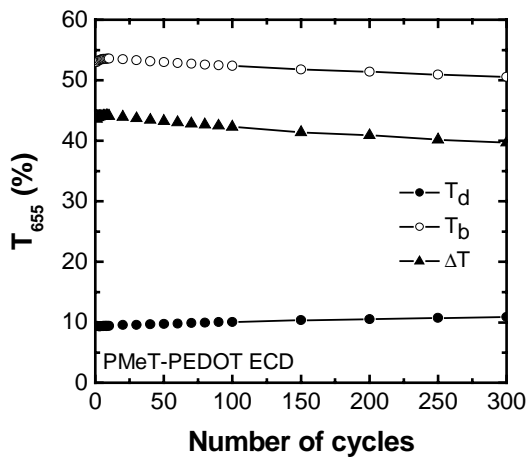
圖五、PMeT 電極之光學密度與電量密度關係圖



圖八、元件其穿透度變化與操作圈數的關係



圖六、PEDOT 之電極光學密度與電量密度關係圖



圖七、元件其穿透度變化與操作圈數的關係