

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究-期末報告

低驅動電壓電致變色元件之新型電解質研究

計畫編號： 108A010

受委託機關(構)：國立臺灣大學化學工程系

計畫主持人：何國川

聯絡電話：(02)3366-3020

E-mail address：[kcho@ntu.edu.tw](mailto:kcho@ntu.edu.tw)

核研所聯絡人員：陳柏聞

報告日期： 2019 年 12 月 23 日

# 目錄

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 摘要.....                                                 | 3  |
| Abstract .....                                          | 4  |
| 一、文獻回顧.....                                             | 5  |
| 二、實驗方法與步驟.....                                          | 10 |
| 三、結果與討論.....                                            | 13 |
| 1. 普魯士藍奈米粒子之合成步驟 .....                                  | 13 |
| 2. 奈米普魯士藍之光學與電化學特性 .....                                | 14 |
| 3. PB/WO <sub>3</sub> 電致色變元件.....                       | 16 |
| 4. WO <sub>3</sub> /NiO 元件與高分子離子液體之奈米纖維薄膜固態電解質之結合 ..... | 17 |
| 四、結論與成果評估.....                                          | 23 |
| 五、參考文獻.....                                             | 24 |

## 摘要

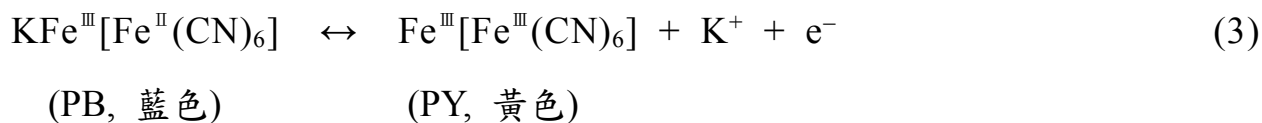
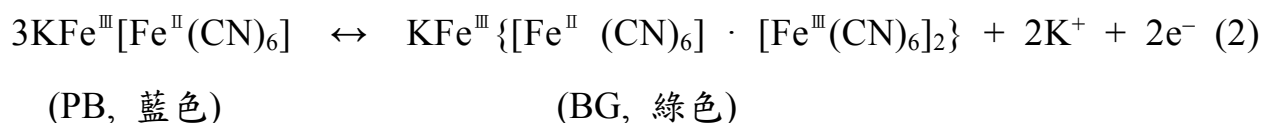
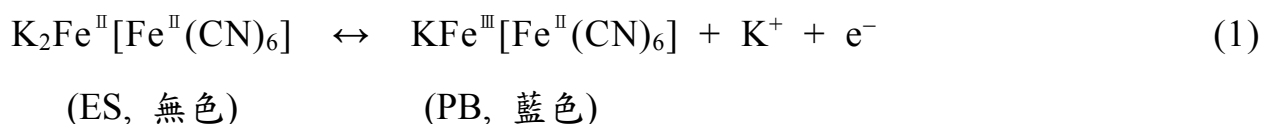
本計畫開發之奈米顆粒普魯士藍(Prussian blue, B)選為工作電極，以核能所提供之三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )選為輔助電極，並開發高分子離子液體(Polymeric ionic liquid, PIL)以電紡技術製備奈米纖維作為固態電解質應用於電致色變元件。 $\text{WO}_3$  顏色從透明狀態變為深藍色狀態，其穩定性佳、高著色效率和快速響應時間使其成為可靠的材料，但其仍然在長期穩定性上不佳。於是，開發奈米顆粒 PB 與  $\text{WO}_3$  搭配，以改善 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 之長期穩定性不佳的問題。本計畫開發之奈米顆粒 PB 以 1,000 rpm 塗佈成膜可獲得最高穿透度變化( $\Delta T = 81.5\%$ )；然而核能所提供之  $\text{WO}_3$  的  $\Delta T$  為 48%，其響應時間分別為  $\tau_b (=9.4 \text{ s})$  和  $\tau_c (=15.1 \text{ s})$ ，為了與  $\text{WO}_3$  作電量匹配，選用 2,000 rpm 之 PB 電極，其穿透度變化為(73.5%)，響應時間分別為  $\tau_b (=7.9 \text{ s})$  和  $\tau_c (=2.9 \text{ s})$ 。PB/ $\text{WO}_3$  ECD 在 650 nm 下，其  $\Delta T$  為 40.2%，響應時間分別為  $\tau_b (=15.1 \text{ s})$  和  $\tau_c (=0.9 \text{ s})$ ；PB 與  $\text{WO}_3$  搭配後， $\Delta T$  明顯降低，原因在於電解質中的陰離子難以進出  $\text{WO}_3$  薄膜。為了解決此問題，本計畫開發 PIL 以電紡技術製備奈米纖維作為固態電解質，藉由 PIL 上的官能基帶有正電荷的特性，以靜電作用力改善電解質中的陰離子難以進出  $\text{WO}_3$  薄膜的問題。PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 在 660 nm 下，其  $\Delta T$  為 53.4%，響應時間分別為  $\tau_b (=9.5 \text{ s})$  和  $\tau_c (=4.0 \text{ s})$ ；經過 1,000 圈的連續切換操作電壓於 -0.8 V 與 1.5 V 之間，穿透度變化還維持初始  $\Delta T$  的 91.2%。本計畫成功開發奈米顆粒 PB 與  $\text{WO}_3$  搭配，同時，開發 PIL 並以電紡技術製備奈米纖維作為固態電解質改善 ECD 之穿透度變化不佳和長期穩定性不佳的問題。

## Abstract

In this project, nano-particle Prussian blue (PB) developed was selected as the working electrode, tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) provided by INER was selected as the counter electrode, and polymer ionic liquid (PIL) was developed to prepare nanofiber by electrospinning is used as a solid electrolyte in an electrochromic device (ECD). The color of  $\text{WO}_3$  changes from a transparent state to a dark blue state. Its good stability, high coloring efficiency, and fast response time make it a reliable material, but it is still not good in long-term stability. Therefore, the combination of nano-particle PB and  $\text{WO}_3$  was developed to improve the problem of poor long-term stability of the PB/ $\text{WO}_3$  ECD. Nano-particle PB was spin-coated on ITO glass by 1000 rpm to obtain the highest transmittance change ( $\Delta T = 81.5\%$ ). However, the  $\Delta T$  of  $\text{WO}_3$  provided by INER is 48%. In order to match the electrical balance with the  $\text{WO}_3$  electrode, the PB electrode of 2,000 rpm was used. The  $\Delta T$  of PB electrode (2,000 rpm) was 73.5%, and the response times were 7.9 s ( $\tau_b$ ) and 2.9 s ( $\tau_c$ ), respectively. The  $\Delta T$  of the PB/ $\text{WO}_3$  ECD at 650 nm was 40.2%, and the response times were 15.1 s ( $\tau_b$ ) and 0.9 s ( $\tau_c$ ), respectively. The  $\Delta T$  of the ECD is significantly reduced, because the anions of the electrolyte are difficult to enter and exit the  $\text{WO}_3$  film. In order to solve this problem, the PIL was developed to prepare nanofibers by electrospinning technology as a solid electrolyte. With the positive charge of the functional groups on the PIL, the problem of the anion in the electrolyte being difficult to enter and exit the  $\text{WO}_3$  film was solved by electrostatic force. The proposed PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD exhibits  $\Delta T$  of 53.4% at 660 nm, and the response times were 9.5 s ( $\tau_b$ ) and 4.0 s ( $\tau_c$ ), respectively. After 1,000 cycles of continuous switching, the retention remains at 91.2% of its initial  $\Delta T$ . The nano-particle PB and the nanofiber of the PIL were successfully developed for improving the poor transmittance change and long-term stability.

## 一、文獻回顧

本計畫著重於氧化著色材料和高分子電解質的開發。本計畫使用的普魯士藍為過鍍金屬錯合物材料之代表，具有四種不同的氧化還原態，還原態至氧化態分別為普魯士白(Prussian white, PW)，也稱Everitt's salt, ES，普魯士藍(Prussian blue, PB)，柏林綠(Berlin green, BG)，普魯士黃(Prussian yellow, PY)[1]。藉由陽離子的進出，普魯士藍會被氧化成綠色的柏林綠或無色透明的普魯士白，前者的可逆性較差，後者則因為其顏色變化明顯且具有高達 $10^5$ 圈以上的循環壽命，因此多被選為普魯士藍操作範圍。在多種離子當中，屬 $K^+$ 離子較常用，因為其具有最佳的穿透度，但也可以是其他 $NH_4^+$ 、 $Rb^+$ 及 $Cs^+$ 等陽離子。環境酸鹼度方面，在 pH 值為 2~3 的電解質中，有最適合普魯士藍/普魯士白的氧化還原反應，因其具有穩定的循環壽命。普魯士藍的氧化還原反應式為：



其中BG 被認為是1/3 的普魯士藍與2/3 的普魯士黃之混和。電鍍之普魯士藍薄膜依據本實驗室的研究經驗[2]，其穿透度變化在 690 nm 的光波長下約為 42%，此材料在 4 cm<sup>2</sup> 的工作面積下著去色時間分別為 35 以及 55 秒，此為一高對比且穩定著去色的電致色變材料[2]。除了電鍍的普魯士藍，奈米普魯士藍粒子近年來正被開發出來[3-4]，目前已知可均勻分散在水相或是有機

相中，並以旋轉塗佈成膜在基材上，初步測試已有相當良好的電致色變性質。然而套用奈米普魯士藍粒子製作成薄膜的文獻為數不多。本計畫使用普魯士藍奈米粒子以噴塗塗佈的技術成膜，並使用此新塗佈製程的奈米級普魯士藍粒子薄膜製作出電致色變元件。

Crumbliss 等人[7, 8]曾研究 PB 於有機溶劑碳酸丙烯(Propylene carbonate, PC)中的電化學性質，經由研究證實，無論在水溶液、10 vol % H<sub>2</sub>O/PC 或無水 PC 溶液中，其陽離子選擇性皆是  $K^+ > Na^+ > Li^+$ 。Leventis 等人[9]已對 PB 在 acetonitrile (ACN)與 N,N-dimethyl formamide (DMF)有機溶液中的穩定性做探討發現 PB 在含 1.0 M NaClO<sub>4</sub>/MeCN 或 1.0 M NaClO<sub>4</sub>/DMF 溶液中，超過  $2 \times 10^4$  圈的循環操作後，其 PB/ES 循環伏安電量約仍有原先的 50%，顯示其有不錯的循環壽命。1987 年，Miyamoto[10]等人以 PB 為材料成功製作出 PB/PB ECD。而 Oyama 等人[11]則選擇 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 做為鹽類溶於高分子 poly(ethylene oxide) (PEO)與 poly(acrylic acid) (PAA)中，元件在 600 nm 具有約 60%的穿透度變化，但著去色時間皆大於 80 s。Habib 等人[12, 13]發展不同的電解質，其元件穿透度變化分別為 31%、40%，但以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 提供離子來源的元件，在操作數圈後，即不再呈現顏色變化。

而 Gotoh 等人[14]在 2007 年提出藉由電鍍方式製備的普魯士藍薄膜，製備出三種不同顏色的油墨：藍色的 PB 奈米粒子，黃色的鎳普魯士藍類似物 (Ni-PBA)奈米粒子，以及紅色的鈷普魯士藍類似物 (Co-PBA)奈米粒子。Ayako 等人[15]則於 2009 年提出於製備普魯士藍薄膜時以鈉陽離子交換鉀陽離子來改變其的性質。

而先前文獻普魯士藍薄膜多是使用電鍍法成膜。表一歸納電鍍普魯士藍薄膜搭配其他電致色變材料組成電致色變元件：

表一 電鍍普魯士藍薄膜搭配其他電致色變材料組成電致色變元件文獻整理

| Cell configuration                                                                                      | Voltages (V)<br>Bleach/Color | $\lambda_{\max}$ (nm) | $T_b/T_c$ ( $\Delta T$ ) (%)<br>Cycle life | Ref.         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|--------------|
| PB/1M LiClO <sub>4</sub> <sup>a</sup> in PC/PB                                                          | 1.2~1.4/0<br>yellow/blue     | —                     | 60/10 (50)<br>—                            | [10]         |
| PB/KCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>b</sup> in                                                     | -/-                          | 633                   | 56/14 (42)                                 | [12]         |
| PEO <sup>c</sup> -PU <sup>d</sup> /K <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                       | trans./blue                  | —                     | —                                          | [13]         |
| PB/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e</sup> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>f</sup> in         | -0.5/0.5                     | 690                   | 52/12 (40)                                 | [16]         |
| PVA <sup>g</sup> /K <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                                        | trans./blue                  | —                     | —                                          | [17]         |
| PB/Li <sup>+</sup> -OMPE <sup>h</sup> /Li <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                  | -1.0/1.0<br>trans./blue      | 790                   | 63/32 (31)<br>—                            | [17]         |
| PB/PolyAMPS <sup>i</sup> /H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                                | -0.6/1.2<br>trans./blue      | 550                   | 55/3 (52)<br>20,000 cycles                 | [18]<br>[19] |
| PB/P(VSA-VP) <sup>j</sup> /H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                               | -0.6/1.2<br>trans./blue      | 550                   | (39-57)<br>—                               | [20]         |
| PB/P(HEMA) <sup>k</sup> /H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                                 | -1.0/0.5<br>trans./blue      | 650                   | 77/20 (57)<br>10 <sup>5</sup> cycles       | [21]         |
| PB/0.2 M LiClO <sub>4</sub> in<br>$\gamma$ BL <sup>l</sup> /H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub><br>nanobrick | -0.8/0.8<br>trans./blue      | 754                   | 56/6/ (50)<br>—                            | [22]         |

<sup>a</sup> Lithium perchlorate, <sup>b</sup> potassium trifluoromethanesulfonate, <sup>c</sup> poly(ethylene oxide), <sup>d</sup> polyurethane, <sup>e</sup> phosphoric acid, <sup>f</sup> potassium phosphate, <sup>g</sup> poly(vinyl alcohol), <sup>h</sup> oxymethylene poly(oxyethylene), <sup>i</sup> poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid), <sup>j</sup> copolymer of vinsulfonic acid and 1-vinyl-2-pyrrolidinone, <sup>k</sup> poly(2-hydroxyethylmethacrylate), <sup>l</sup>  $\gamma$ -butyrolactone

離子液體(Ionic liquids, ILs)具有良好之性質如低揮發性、低自燃度、高熱

穩定性、寬廣的電化學操作電位以及高離子導電度等特性。因此當電化學元件之電解質溶液含有離子液體時，受益於上述之優點，電化學元件的性質將獲提升，如操作穩定度、對電位窗耐受度以及熱穩定性等。若電解質系統調配得當，電化學元件將可免去使用有揮發性的有機溶液，使得操作安全度提升，對環境之影響也會降低。電化學元件之研究中，使用離子液體作為電化學元件之電解質，以期改善電化學元件各種性質之研究已被提出[23]，但一般離子液體於室溫接近液態，在電化學元件操作中，於較大電位窗及電流仍會出現衰退現象。因此本計畫提出一新穎高分子化離子液體(Polymeric ionic liquid)，提高離子液體之膠化程度以防止流動，並增強其對電位及電流之耐受度。

綜合上述特點，含有離子液體之電解質於各類電化學元件中已被提出用，例如染料敏化太陽能電池[24]、鋰離子電池[25]、超電容[26]、電致色變元件[27]等。本計畫之目標著重於開發含有新穎高分子化離子液體並將之應用於電致色變元件。

電解質層因作為兩電極間電荷傳輸媒介而扮演著極為重要的角色，電化學元件之操作壽命受限在於液態電解質(有機溶劑相或水相電解質)在高溫或長時間的操作不穩定(揮發或洩漏等問題)，因此開發半/全固態電解質(Quasi/all-solid-state electrolyte)對於此類元件之普及相當重要。本計畫以半年期間，研發新穎離子液體電解質：結合兩性高分子 Poly(oxyethylene)-imide (POEI)官能基(如圖 1(a))來提升電解質之耐受性，並透過離子液體高分子化(Polymeric ionic liquid)，結合 Imidazolium 陽離子為主之離子液體(如圖 1(b))進入高分子中，與各種陰離子之搭配來找出最適化之組成。最終將此類新型高分子化離子液體電解質應用於電致色變元件，探討其性能表現。

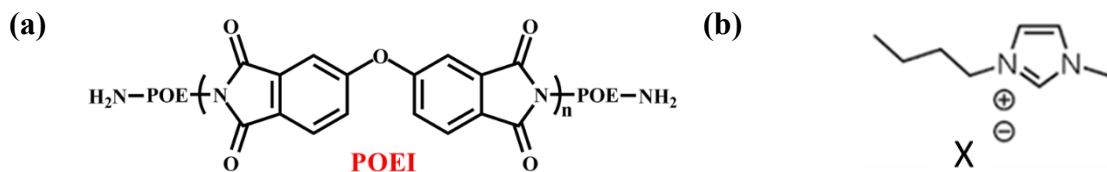


圖 1 (a) 兩性高分子 poly(oxyethylene)-imide (POEI)及(b) Imidazolium 陽離子。

本研究於電致色變元件，電致色變材料係指在施加電壓下，產生之氧化還原反應，而使得材料本身對於可見光之吸光度產生變化，而引起顏色變化。電致色變材料所組成之電致色變節能窗戶，不管是設置在辦公大樓或居家建築中，將可有效減少太陽光進入建築物的熱量，使得室內空調能源以及照明能源使用減少，以有效達到節能的目的。電致色變元件依照材料之性質不同，可再細分為薄膜型、溶液型、以及兩種兼具之混合型。薄膜型之電致色變元件之構造包含兩透明導電基材作為陰陽極，並在上面分別塗佈一層電致色變材料。薄膜型電致色變元件對於電解質溶液要求為：良好的導離度，以期提升元件之著去色響應速度；以及電解質溶液的揮發度，以防止隨著操作時間增加而流失電解質溶液導致的元件衰退。

本研究提出一新穎之電致色變元件設計，藉由本實驗室開發之新穎高分子化離子液體電解質(POEI)為基礎，並搭配薄膜型電致色變元件具有還原著色之三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )，以及普魯士藍(PB)。高分子化離子液體電解質提供了良好導離度及塑化性質，對於元件之穩定度期待能有提升。藉由奈米纖維特性，製備出一全新半/全固態之薄膜型電致色變元件。

## 二、實驗方法與步驟

從近年的文獻中指出，奈米普魯士藍粒子的製作方式是先使用三價鐵水溶液( $\text{Fe}^{3+}$ )混合鐵氰化銨( $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) 或者鐵氰化鈉( $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )所形成普魯士藍染料分子(pigments)後，再添加表面處理劑連續攪拌至少一星期，使此普魯士藍奈米粒子能完全均勻分離於水溶液中。合成的方法如下圖 2 所示[14]。

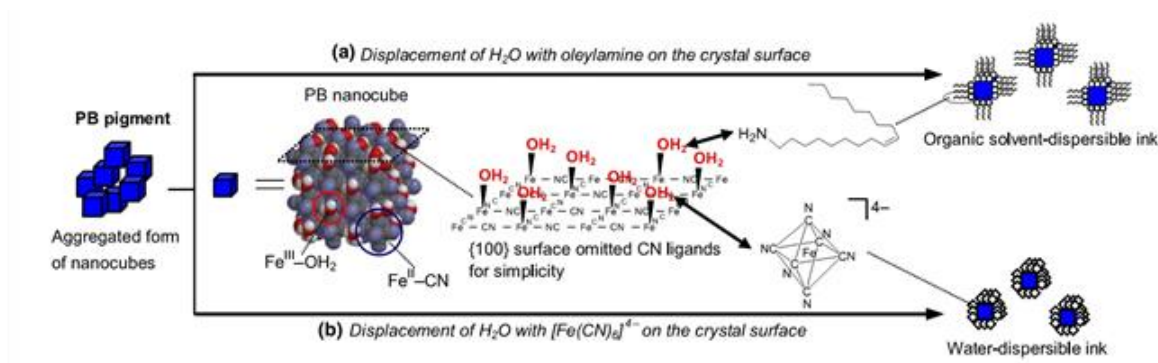


圖 2 普魯士藍奈米粒子之合成方法。

取 100 mg 之奈米普魯士藍(PB)溶於 1 mL 的 DIW 中，待完全溶解後，吸取 80  $\mu\text{L}$  PB 溶液並滴在 ITO 表面，以不同的轉速(1,000, 2,000, 3,000, 4,000 rpm)塗佈旋轉 30 min。將塗佈好的 PB 薄膜放置在加熱板上，以 70  $^{\circ}\text{C}$  烘烤 30 min，即可獲得 PB/ITO。

本實驗室在過去對半/全固態電解質之合成與製備已有一些經驗。在本計畫中合成出以 POEI-Imidazolium 為基礎之新穎高分子化離子液體(Polymeric Ionic Liquid, PIL)為主要目的，本計畫以參考文獻上之合成方法選用 ODPA 與 POE 做為起始物，合成兩性高分子 poly(oxyethylene)-imide (POEI)，其後再進行官能基改質來和 1,3-二氮唑(imidazole)的碳鏈衍生物作反應製備出高分子化離子液體，接著再透過陰離子( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 和

$N(SO_2CF_3)^-$ 等)置換反應來獲得適合本計畫元件之陰離子鹽類，本計畫之合成基礎根據下圖 3(陰離子表示為  $X^-$ )：

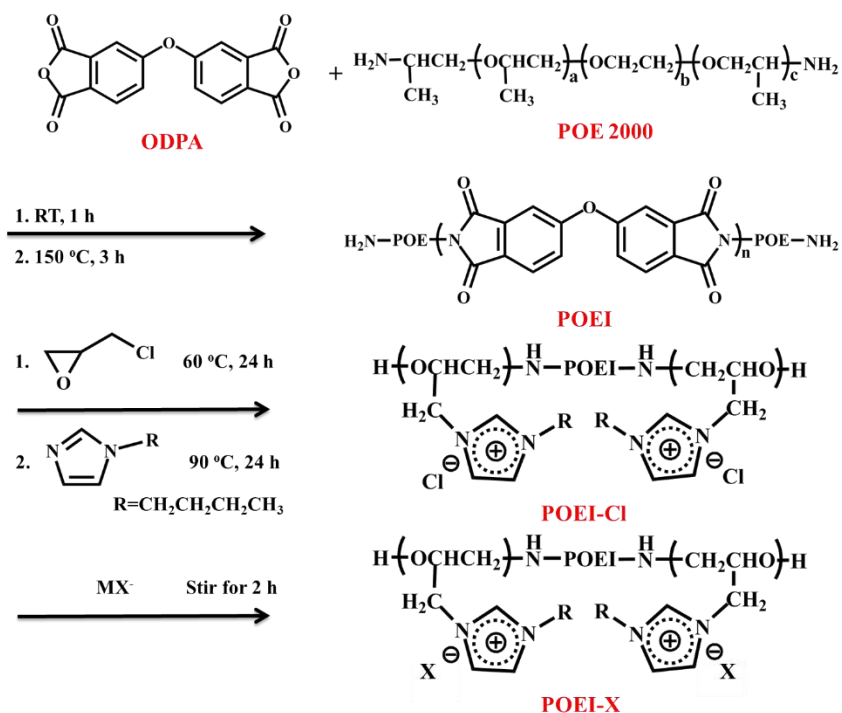


圖 3 合成新型高分子化離子液體電解質之概念圖。

在成功合成出 POEI 後，為求於電致色變元件之最佳化，選用適合之陰離子針對 POEI 上之離子液體陽離子基團 1,3-二氮唑(imidazole)進行置換，合成出一具有不同陰離子之新穎高分子化離子液體以進行元件之最佳化。

本計畫運用電紡技術製備電致色變元件的固態電解質，電紡技術製備電解質已在許多電化學領域廣泛地被運用，例如：燃料電池[28]、鋰離子電池[29]、超電容電池[30]，以及染料敏化太陽能電池[31-32]。在電致色變元件領域中只有少數文獻運用電紡技術製備固態電解質[33-37]，但全固態式電致色變元件目前尚未被發表過。圖 4 為電紡技術之操作示意圖，將不同濃度之 PVdF-HFP 和 POEI-IX (PIL;  $X^-$ :  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ )混和高分子溶液注入針筒中，並設定電壓為

20 kV，流速為 0.015 mL/h，針頭與收集板之間的距離為 15 cm，時間為 20 min。

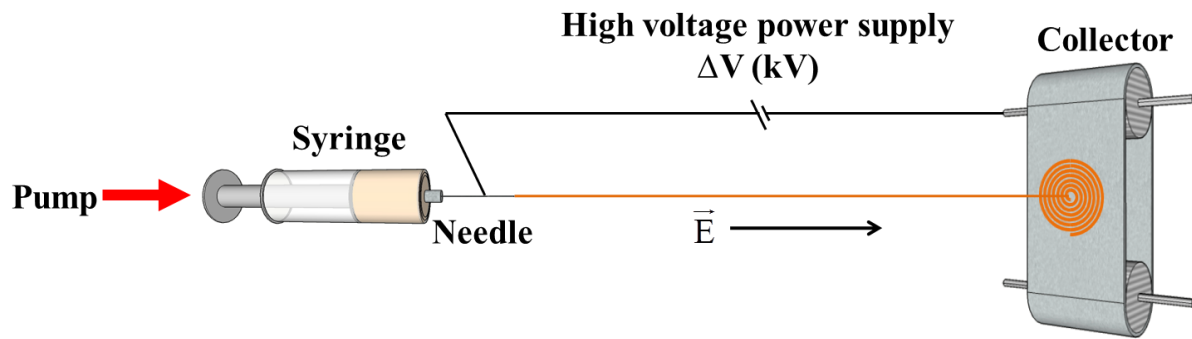
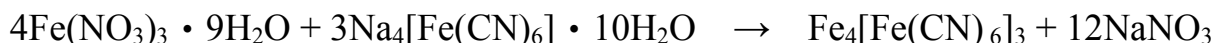


圖 4 電紡技術之操作示意圖。

### 三、結果與討論

#### 1. 普魯士藍奈米粒子之合成步驟

普魯士藍顏料(Fe-HCF core)反應式如下:



首先分別配置 15 mL 0.008 mol 之  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  於樣品瓶和 15 mL 0.006 mol 之  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  於離心管中，完全溶解後將樣品瓶中的溶液倒入離心管中，並立即使用震盪器均勻攪拌，溶液會呈現深藍色膠狀溶液，將離心管放入離心機以 4000 rpm 之轉速 15 min，移除上層澄清液。為了將反應物清洗掉，在離心管中加入 DIW 並均勻分散，再放入離心機以 4000 rpm 之轉速 5 min，移除上層澄清液，此步驟重複 6 次，最後即可獲得普魯士藍粒子(Fe-HCF core)。

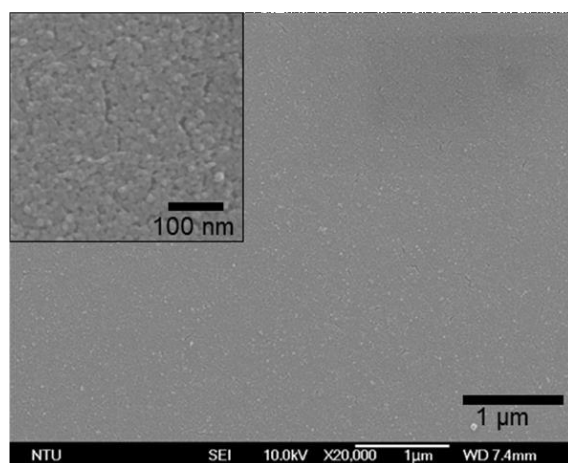


圖 5 普魯士藍奈米粒子之 SEM 圖

為了得到奈米級普魯士藍粒子，以表面處理劑進行修飾粒子大小。配置 10 mL 0.002 mol 之  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  作為表面處理劑，先加入少許 DIW 於上述獲得普魯士藍粒子的離心管中並均勻攪拌，再將溶液倒入樣品瓶中，最後將表面處理劑倒入並於室溫下磁石攪拌 1 週的時間。1 週過後，溶液中會有不同大小顆粒之普魯士藍粒子，為了將大顆粒子去除，先將溶液倒入離心

機以 4,000 rpm 之轉速 30 min，取上層液以獲得小顆粒子，再以迴旋濃縮機將溶劑去除，最後即可獲得普魯士藍奈米粒子，如圖 5 所示。

圖 5 為奈米級 PB 薄膜之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，在 20,000 倍率之下我們可以觀察到一個非常平整的薄膜，幾乎沒有其他的突起，薄膜整體均勻性相當的高。將倍率放大到 50,000 觀察(左上小圖)時，我們可以觀察到平均粒子大小約在 20 nm 左右的奈米顆粒所堆積而成的平面，推測這些緻密的堆積平面可以使 PB 晶格的電子傳遞與離子傳輸都會比未修飾過之 PB 的佳。

## 2. 奈米普魯士藍之光學與電化學特性

圖 6 為奈米普魯士藍薄膜之 CV 圖，由電流密度可以比較出薄膜的電化學特性，由於低轉速之 PB 薄膜的膜厚較厚，所以電流密度較大，反之較小。藉由圖 7(a)可以獲得 PB 薄膜的最大吸收度( $\lambda_{\max}$ )為 700 nm，在  $\lambda_{\max}$  下量測出不同厚度之 PB 的穿透度變化，由圖 7(b)~(e)可以比較出不同膜厚對 PB 薄膜之光學特性上的影響，其數據整理於表一。膜厚較厚之 PB 薄膜，其穿透度變化較大，隨著膜厚越薄，其穿透度變化降低。此結果呼應 CV 圖，低轉速之薄膜的膜厚較厚，反應量較大，電流密度較大且穿透度變化較大，另則反之。

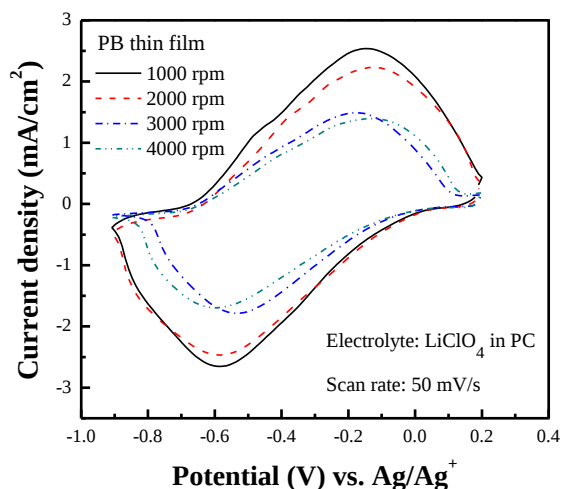


圖 6 不同膜厚的奈米普魯士藍粒子之 CV 圖。

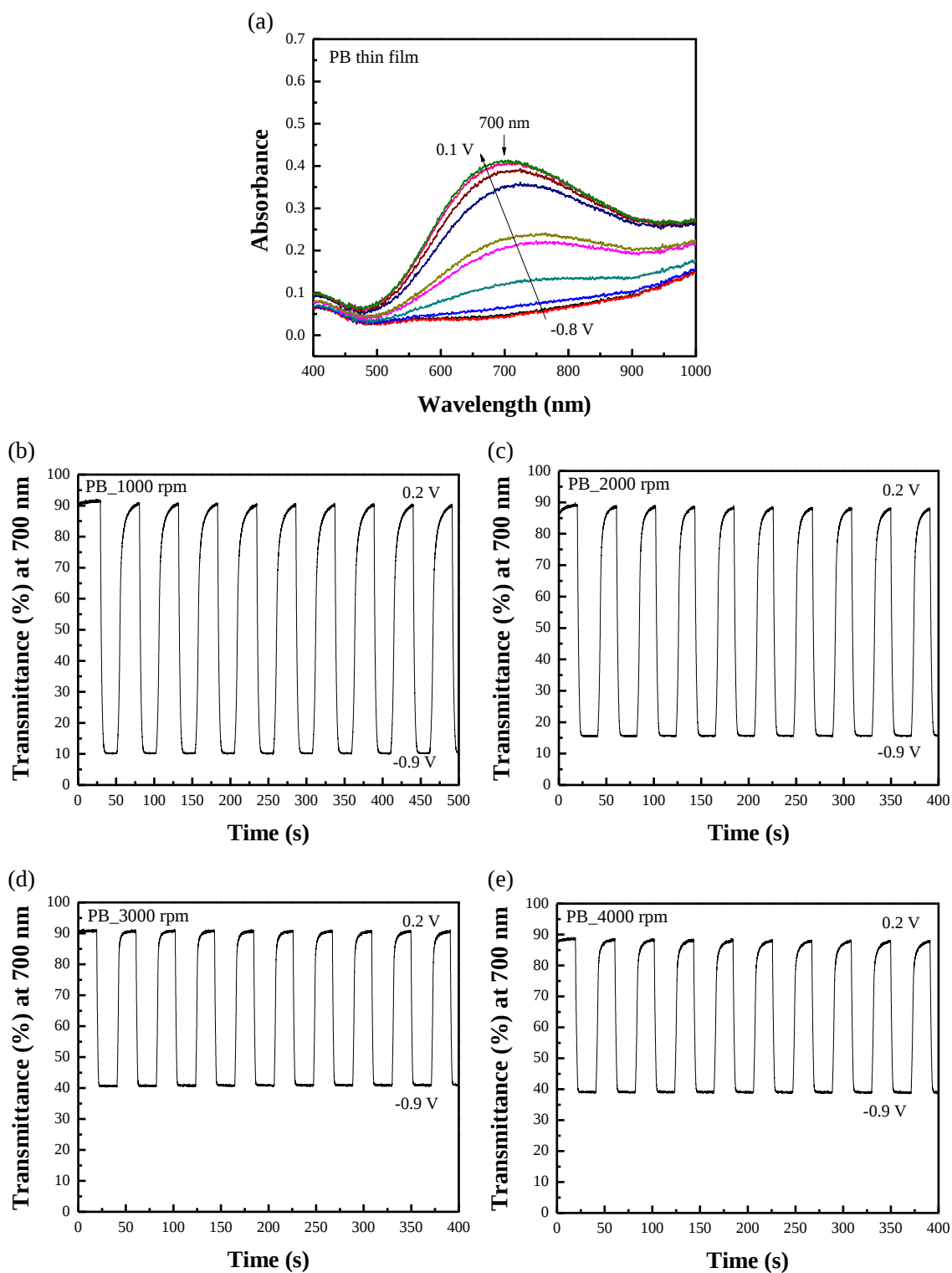


圖 7 奈米普魯士藍薄膜 (a)在不同電壓下之吸收光譜圖，(b)~(e) 不同厚度之穿透度變化圖。

表二 不同厚度 PB 薄膜之光學特性

| RPM  | Potential (V) | $\tau_b$ (s) | $\tau_c$ (s) | $T_b$ (%) | $T_c$ (%) | $\Delta T$ (%) |
|------|---------------|--------------|--------------|-----------|-----------|----------------|
| 1000 | 0.2 ~ -0.9    | 13.6         | 3.9          | 91.7      | 10.2      | 81.5           |
| 2000 |               | 7.9          | 2.9          | 89.1      | 15.6      | 73.5           |
| 3000 |               | 3.7          | 1.8          | 90.9      | 40.6      | 50.3           |
| 4000 |               | 6.3          | 2.4          | 88.6      | 39.0      | 49.6           |

### 3. PB/WO<sub>3</sub> 電致色變元件

本計畫之目的為 PB 搭配核能所提供之三氧化鎢(WO<sub>3</sub>)組成電致色變元件(ECD)，因此，在組成 ECD 之前，量測 WO<sub>3</sub> 之電化學特性和光學特性，如圖 8 所示。量測的結果顯示，WO<sub>3</sub> 之  $T_b$  和  $T_c$  為 79.9%和 31.9%， $\Delta T$  為 48%，其響應時間分別為  $\tau_b$  (=9.4 s)和  $\tau_c$  (=15.1 s)，由此可推斷 WO<sub>3</sub> 薄膜孔隙度小，以至於陰離子難以進出，長期操作下，推斷陰離子會滯留在膜內難以出來，導致薄膜無法去色。為了與 WO<sub>3</sub> 做搭配，選擇 2,000 rpm 之 PB 薄膜，理由為其響應時間與 WO<sub>3</sub> 較為接近，另外其  $\Delta T$  亦很大。但由於此判斷較粗略，日後會針對各別薄膜的電化學特性進行更詳細地分析，找到最適化的搭配。

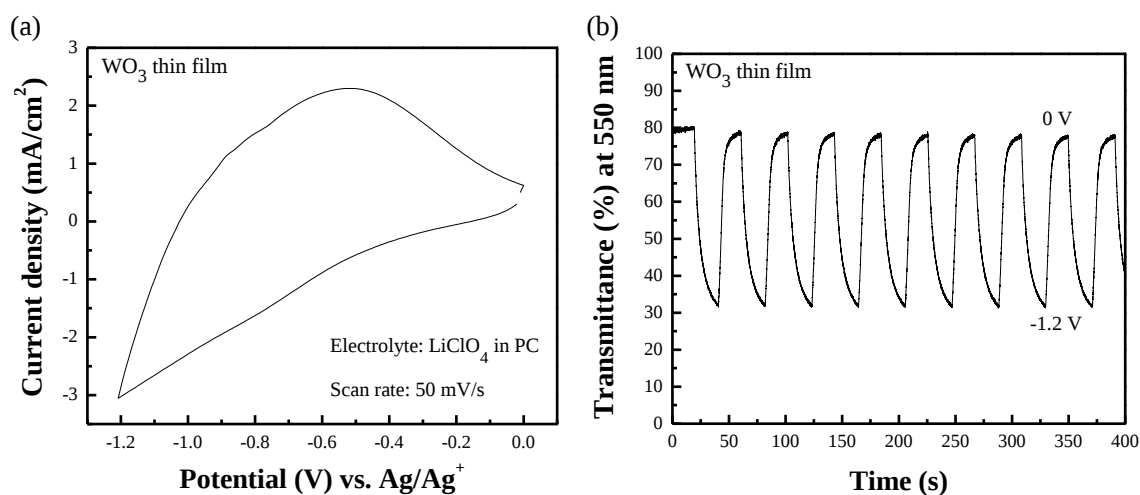


圖 8 WO<sub>3</sub> 薄膜之(a) CV 圖及(b)穿透度變化圖。

根據 PB 薄膜和  $\text{WO}_3$  薄膜的結果，嘗試簡單地量測元件的電化學和光學特性。由圖 9 顯示，電位 0.45 和 0.2 V 為 PB 的氧化還原對，0.7 V 為  $\text{WO}_3$  的氧化峰。光學的量測下，在 650 nm 可達到最大  $\Delta T$  為 40.2%， $T_b$  和  $T_c$  為 56.9% 和 16.7%，其響應時間分別為  $\tau_b$  (=15.1 s) 和  $\tau_c$  (=0.9 s)。

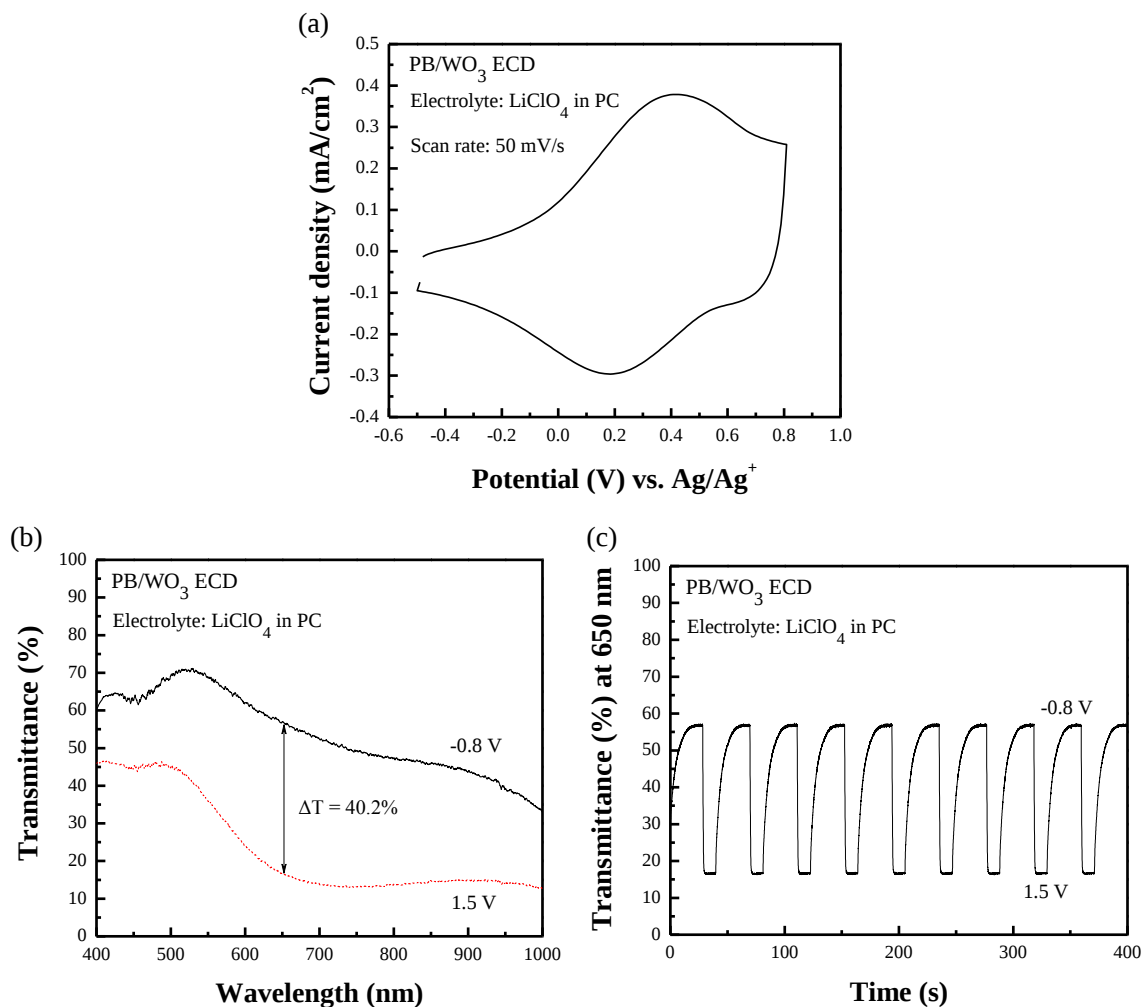


圖 9 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 之(a)CV 圖、(b)穿透度圖及(c)穿透度變化圖。

#### 4. $\text{WO}_3/\text{NiO}$ 元件與高分子離子液體之奈米纖維薄膜固態電解質之結合

##### 4-1. 奈米纖維特性分析

圖 10(ai-ci)分別為 15 wt.% PVdF-HFP(N15)、15 wt.% PVdF-HFP 和 5 wt.%

POEI-IBF<sub>4</sub>(N15P5)和 15 wt.% PVdF-HFP 和 10 wt.% POEI-IBF<sub>4</sub>(N15P10)奈米纖維之 SEM 圖，(a-ii-cii)為相對應之奈米纖維直徑分佈圖。圖中顯示，隨著 PIL 的含量於增加，奈米纖維的直徑減小，其原因在於，電紡技術是利用靜電場原理，因高分子材料中的陽離子電荷與陰離子電荷受靜電力的影響，由 Needle 向 Collector 拉射成奈米級大小的纖維結構。

因此，高分子材料中陽離子電荷與陰離子電荷的多寡，則受靜電力的強度可拉射出不同粗細的纖維結構。表三為不同奈米纖維之特性，由表中的平均纖維直徑值( $\bar{D}$ )可表現出，隨著 PIL 的含量於增加，陽離子電荷與陰離子電荷也隨之增加，受靜電力的影響越大，拉射出的直徑就越小，N15 之  $\bar{D}$  為 467 nm，N15P5 之  $\bar{D}$  為 376 nm，以及 N15P10 之  $\bar{D}$  為 353 nm。表三亦顯示不同奈米纖維之孔隙度與電解質吸收容量值，當 5 wt.% PIL 加入 15 wt.% PVdF-HFP 時，不但會減小纖維直徑，亦可增加孔隙度。當 10 wt.% PIL 加入 15 wt.% PVdF-HFP 時，纖維直徑持續減小，同時纖維間變得緊密，孔隙度隨之減小。由此得知，PIL 的含量不但影響纖維的直徑亦也影響孔隙度。電解質吸收容量值則明顯與纖維之空隙度的變化呈現正向關係，當孔隙度增加，電解質吸收容量值隨之增加，反之電解質吸收容量值則降低，但依舊具有較高的電解質吸收容量值。

表三 不同奈米纖維之特性

| NxPy (wt. %) | Average diameter<br>(nm) (N=100) | Porosity (%) | Electrolyte uptake (%) |
|--------------|----------------------------------|--------------|------------------------|
| N15          | 467                              | 83.1         | 317                    |
| N15P5        | 376                              | 85.8         | 414                    |
| N15P10       | 353                              | 83.8         | 350                    |

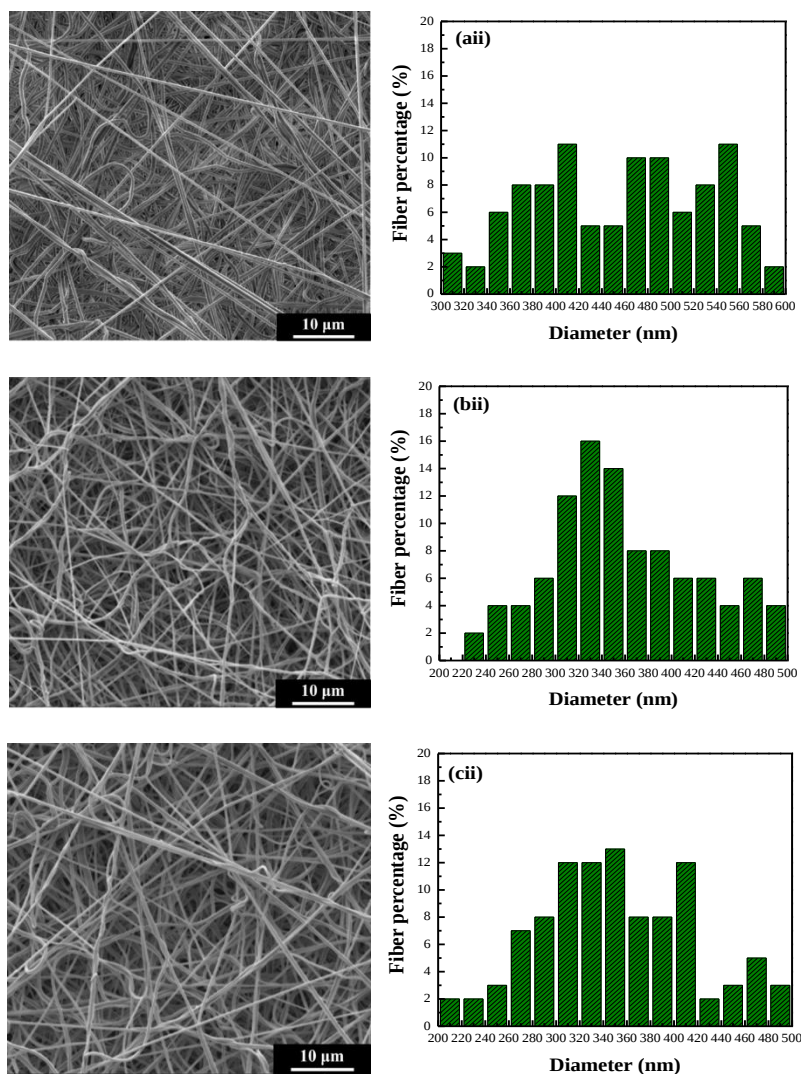


圖 10 (ai-ci)奈米纖維 N15、N15P5、N15P10 之 SEM 圖，(aii-cii)相對應之奈米纖維直徑分佈圖。

#### 4-2. 電致色變元件

圖 11 顯示，當 PIL(N15P10)奈米纖維薄膜作為固態電解質層導入元件中，其氧化-還原峰由一對分成兩對，氧化峰由原本的電位 0.45V 變為(PB)0.25 和 (WO<sub>3</sub>)0.6 V，還原峰由原本的 0.2 V 變為(PB)0.1 和(WO<sub>3</sub>)0.5 V；原因在 PB/WO<sub>3</sub> ECD 的氧化-還原峰是 WO<sub>3</sub> 的氧化-還原對被 PB 的氧化-還原對包覆住；當 PIL

奈米纖維薄膜導入元件後，電解質中的陰陽離子( $\text{Li}^+$  &  $\text{ClO}_4^-$ )受 PIL 的影響。由於 PIL 帶有正電荷的官能基(如圖 3)，正電荷會吸引陰離子並排斥陽離子，因此，當 PB 著色時，會被 PIL 的官能基的排斥作用力推進 PB 膜內，利於 PB 還原；當  $\text{WO}_3$  去色時，PIL 的官能基的吸引作用力可以幫助  $\text{WO}_3$  膜內的陰離子被拉出來，利於  $\text{WO}_3$  氧化，如此  $\text{WO}_3$  膜較不易受 PB 膜的氧化-還原反應的影響。

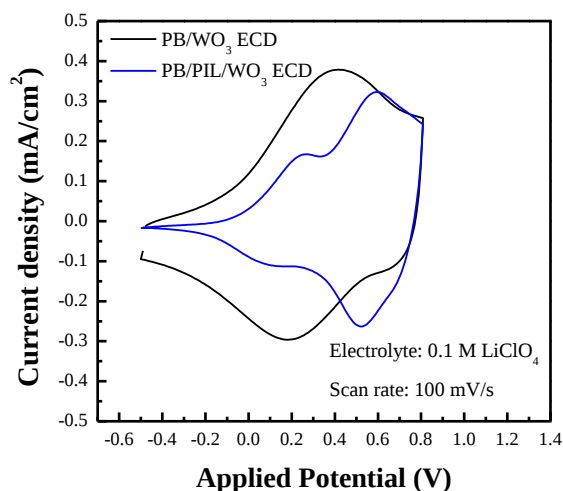


圖 11 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 與 PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 之 CV 圖。

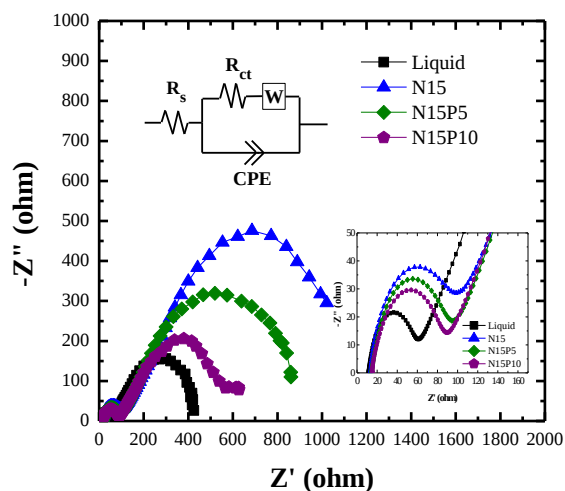


圖 12 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 與不同 PIL 搭配之 EIS 圖。

圖 12 為元件搭配不同 PIL 之 EIS 圖，圖中每個元件皆有兩個半圓，第一個半圓為電荷傳遞之電阻顯示於圖中的小圖，第二個半圓為 Warburg 之電阻，N15 的 Warburg 有明顯大於其餘元件之電阻，表示其離子擴散困難，隨之 PIL 的加入，N15P10 之 Warburg 電阻大幅降低，但還是比 Liquid 大許些，此表示 PIL 的加入降低離子擴散的困難。表四為不同元件之各電阻值與離子導離度，隨著 PIL 含量的增加， $R_{ct}$  值和  $R_w$  值隨之降低，其表示 PIL 的加入降低離子擴散的困難，同時表示電解質容易擴散至電致色變材料層裡，讓電致色變層可以維持電平衡，使其較容易進行氧化-還原反應，讓電荷更容易傳遞。

表四 PB/ $WO_3$  ECD 與不同 PIL 搭配之各電阻值與離子導離度

| Electrolyte | $R_s^a$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}^b$ ( $\Omega$ ) | $R_w^c$ ( $\Omega$ ) | Ionic conductivity <sup>d</sup> (mS/cm) |
|-------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------------|
| N15         | 14.1                 | 107.6                   | 834.7                | 10.89                                   |
| N15P5       | 15.2                 | 90.7                    | 703.5                | 10.10                                   |
| N15P10      | 15.6                 | 83.6                    | 461.0                | 9.84                                    |

<sup>a</sup> Series resistance, <sup>b</sup> Charge transport resistance, <sup>c</sup> Warburg resistance

當 PIL(N15P10)奈米纖維薄膜導入元件中作為固態電解質後，在電位 -0.8~1.5 V 之間，明顯提高 PB/ $WO_3$  ECD 的穿透度變化( $\Delta T$ )，由 40.2%提升至 53.4%，如圖 13 所示。而最大吸收峰由 650 nm 紅移至 660 nm 主要是受到高分子薄膜的影響，但此現象並不會造成元件在光學上的差異。 $T_b$  和  $T_c$  為 58.5% 和 4.8%，其響應時間分別為  $\tau_b$  (=9.5 s) 和  $\tau_c$  (=4.0 s)。PIL 奈米纖維薄膜導入前後之光學比較如表五所示，除了穿透度變化提升之外，元件的去色時間也變快許多。PB 薄膜和  $WO_3$  薄膜的響應時間比較之下， $WO_3$  薄膜的著去色時間較長，分別為( $\tau_b$ )9.4 和( $\tau_c$ )15.1 s；而藉由 PIL 的 IL 是帶正電荷官能基，會吸

引陰離子作中性平衡；進而幫助  $\text{WO}_3$  薄膜內的陰離子受 IL 正電荷的吸引力而容易出來。因此，PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 之響應時間相較快上許多。

表五 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 與 PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 之光學特性比較

| ECD                   | Potential (V) | $\tau_b$ (s) | $\tau_c$ (s) | $T_b$ (%) | $T_c$ (%) | $\Delta T$ (%) |
|-----------------------|---------------|--------------|--------------|-----------|-----------|----------------|
| PB/ $\text{WO}_3$     | -0.8 ~ 1.5    | 15.1         | 0.9          | 56.9      | 16.7      | 40.2           |
| PB/PIL/ $\text{WO}_3$ |               | 9.5          | 4.0          | 58.5      | 4.8       | 53.4           |

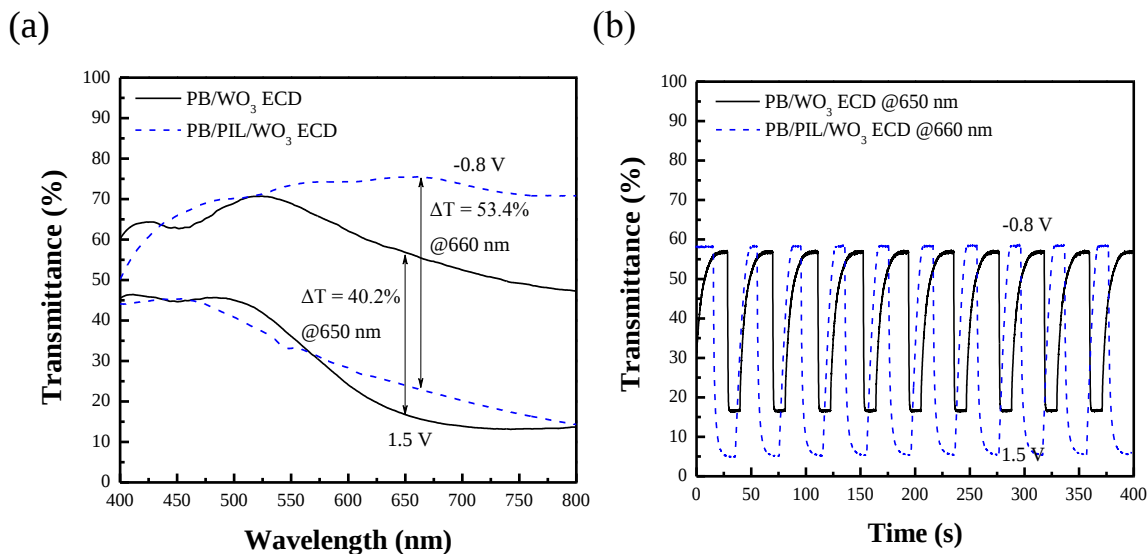


圖 13 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 與 PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 之(a)穿透度圖和(b)穿透度變化圖。

隨之將 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 與 PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 做長期穩定測試的比較，如圖 14 所示。由圖 14 可以明顯地發現，藉由 PIL 奈米薄膜的導入元件中，提升元件的長期穩定性，經過 1,000 圈的連續切換操作電壓於 -0.8 V 與 1.5 V 之間，穿透度變化還維持初始  $\Delta T$  的 91.2%，表示 PIL 有助於 PB/ $\text{WO}_3$  ECD 的長期穩定性。

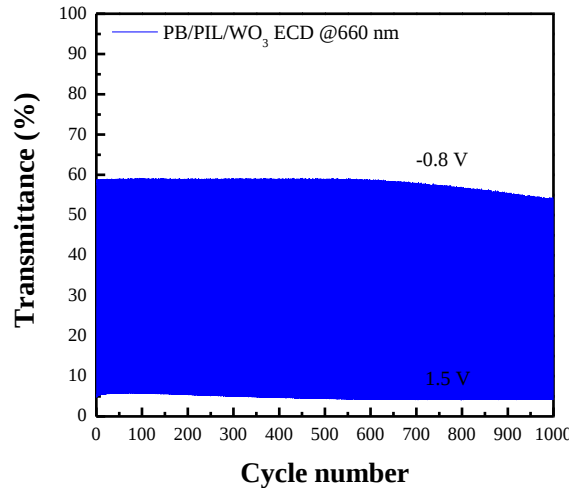


圖 14 PB/PIL/ $\text{WO}_3$  ECD 之長期穿透度變化圖。

#### 四、結論與成果評估

本計畫開發之高分子離子液體奈米纖維固態電解質具有較佳的離子導離度，其值為  $9.84 \text{ mS/cm}$ 。由核能所提供  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極與本計畫開發之奈米顆粒 PB/ITO 電極，再與本計畫開發之高分子離子液體奈米纖維固態電解質所組成的元件，可於電位窗  $-0.8 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$  之間驅動；在波長為  $660 \text{ nm}$  下，穿透度變化值為  $53.4\%$ 。在長期穩定性上，經過 1,000 圈之長期穩定測試結果後，可維持  $91.2\%$  的初始穿透度變化值，顯示本計畫開發之高分子離子液體奈米纖維固態電解質所組成的元件大幅改善長期穩定性不佳之特性。

## 五、參考文獻

- [1]. C.A. Lundgren, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 933–939.
- [2]. D.J. Yang, C.Y. Hsu, C.L. Lin, P.Y. Chen, C.W. Hu, R. Vittal, K.C. Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 99 (2012) 129–134.
- [3]. S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39 (2000) 1793–1795.
- [4]. S. Hara, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Tokumoto, M. Yamada, A. Gotoh, H. Uchida, M. Kurihara, M. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (2007) 945–947.
- [5]. C.L. Gaupp, D.M. Welsh, J.R. Reynolds, *Macromol. Rapid Commun.*, 23 (2002) 885–889.
- [6]. T.H. Kuo, C.Y. Hsu, K.M. Lee, K.C. Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009) 1755–1760.
- [7]. A.L. Crumbliss, P.S. Lugg, N. Morosoff, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4701–4708.
- [8]. A.L. Crumbliss, P.S. Lugg, J.W. Childers, R.A. Palmer, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 482–488.
- [9]. N. Leventis, Y.C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 21–23.
- [10]. T. Miyamoto, M. Ura, S. Kazama, T. Kase, Y. Maeda, *U. S. Pat.*, 4,645,307 (1987).
- [11]. N. Oyama, T. Ohsaka, M. Menda, H. Ohno, *Denki Kagaku*, 57 (1989) 1172–1177.
- [12]. M.A. Habib, S.P. Maheswari, M.K. Carpenter, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 203–207.
- [13]. M.A. Habib, S.P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2155–2157.
- [14]. A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake, M. Kurihara, *Nanotechnology*, 18 (2007)

345609.

- [15]. O. Ayako, T. Hisashi, K. Masato, S. Masatomi, K. Tohru, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 10500–10505.
- [16]. H. Tada, H. Nagayama, H. Kawahara, *U. S. Pat.*, 4,726,664 (1988).
- [17]. H. Tada, Y. Bito, K. Fujino, H. Kawahara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 16 (1987) 509–516.
- [18]. K.C. Ho, T.G. Rukavina, C.B. Greenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2061–2067.
- [19]. K.C. Ho, *U. S. Pat.*, 5,215,821 (1993).
- [20]. L.C. Chen, K.C. Ho, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2151–2158.
- [21]. H. Inaba, M. Iwaku, K. Nakase, H. Yasukawa, I. Seo, N. Oyama, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 227–232.
- [22]. Z. Jiao, J. Wang, L. Ke, X. Liu, H.V. Demir, M.F. Yang, *Electrochim. Acta*, 63 (2012) 153–160.
- [23]. T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2071-2083.
- [24]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, , Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 1166-1167.
- [25]. H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Fast cycling of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]-, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1308-1313.
- [26]. K. L. Van Aken, C. R. Pérez, Y. Oh, M. Beidaghi, Y. J. Jeong, M. F. Islam, Y. Gogotsi, Rapid communication: High rate capacitive performance of single-walled carbon nanotube aerogels, *Nano Energy*, 15 (2015) 662–669.

- [27]. R. Zhou, K. P. Pramoda, W. Liu, D. Zhou, G. Ding, C. He, Y. W. Leong, X. Lu, Electrospun poly(vinylidene fluoride) copolymer/octahydroxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanofibrous mats as ionic liquid host: enhanced salt dissociation and its function in electrochromic device, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 224–230.
- [28]. E. Yasuda, T. Enami, N. Hoteida, L.J. Lanticse-Diaz, T. Tanabe, T. Akatsu, Carbon alloys–multi-functionalization, *Mater. Sci. Eng. B* 148 (2008) 7–12.
- [29]. J.K. Kim, J. Manuel, G.S. Chauhan, J.H. Ahn, H.S. Ryu, Ionic liquid-based gel polymer electrolyte for  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  cathode prepared by electrospinning technique, *J. Electrochim. Acta* 55 (2010) 1366–1372.
- [30]. J. Cai, H.T. Niu, Z.Y. Li, Y. Du, P. Cizek, Z.L. Xie, H.G. Xiong, T. Lin, High-performance supercapacitor electrode materials from cellulose-derived carbon nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14946–14953.
- [31]. A.R. Sathiya Priya, A. Subramania, Y.S. Jung, K.J. Kim, High-performance quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on an electrospun PVdF-HFP membrane electrolyte, *Langmuir* 24 (2008) 9816–9819.
- [32]. J.U. Kim, S.H. Park, H.J. Choi, W.K. Lee, J.K. Lee, M.R. Kim, Effect of electrolyte in electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibers on dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 803–807.
- [33]. R. Zhou, K. P. Pramoda, W. Liu, D. Zhou, G. Ding, C. He, Y. W. Leong, X. Lu, Electrospun poly(vinylidene fluoride) copolymer/octahydroxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanofibrous mats as ionic liquid host: enhanced salt dissociation and its function in

- electrochromic device, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 224–230.
- [34]. P. Jia, W.A. Yee, J.W. Xu, Thermal stability of ionic liquid-loaded electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes and its influences on performance of electrochromic devices, *J. Membrane Sci.* 376 (2011) 283–289.
- [35]. R. Zhou, W.S. Liu, J.H. Kong, D. Zhou, G.G. Ding, Y.W. Leong, P.K. Pallathadka, X.H. Lu, Chemically cross-linked ultrathin electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibrous mats as ionic liquid host in electrochromic devices, *Polymer* 55 (2014) 1520–1526.
- [36]. R. Zhou, W.S. Liu, X.Y. Yao, Y.W. Leong, X.H. Lu, Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous mats with covalently attached SiO<sub>2</sub> nanoparticles as an ionic liquid host: enhanced ion transport for electrochromic devices and lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16040–16049.
- [37]. R. Zhou, W.S. Liu, Y.W. Leong, J.W. Xu, X.H. Lu, Sulfonic acid- and lithium sulfonate-grafted poly(vinylidene fluoride) electrospun mats as ionic liquid host for electrochromic device and lithium-ion battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 16548–16557.