

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

離子型節能薄膜元件之製程整合特性研究

Research on integration of ionic type energy-saving thin film devices

計畫編號：1042001INER005

受委託機關(構)：國立台灣大學

計畫主持人：何國川

聯絡電話：02-3366-3020

E-mail address：kcho@ntu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全

報告日期：104 年 11 月 28 日

目 錄

中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研究緣起.....	3
二、研究目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	7
一、研究方法.....	7
(一) 電致色變材料.....	7
(二) 膠態電解質.....	7
(三) 固態電解質.....	8
二、研究過程.....	8
參、主要發現與結論.....	9
一、普魯士藍奈米粒子與聚紫精.....	9
二、電致色變元件-液態電解質.....	16
三、電致色變元件-膠態電解質.....	20
四、電致色變元件-固態電解質.....	20
肆、結論.....	25
伍、致謝.....	25
陸、參考文獻.....	26

中文摘要

本計畫擬開發膠態及固態電解質應用在電致節能色變元件中，以達到預防漏液的效果。本研究擬使用氧化著色電致色變普魯士藍 (Prussian blue, PB) 薄膜以及還原著色聚紫精 (Poly(butylviologen), PBV) 薄膜，組合具有良好變色特性之互補式電致色變元件 (Complementary electrochromic device)。就電解質方面，本研究預計使用聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 以不同比例添加在碳酸丙烯酯 (Propylene carbonate, PC) 中，PMMA 因具有高導離度以及高穿透度，在電致色變元件中可將穿透度的損失降至最低，而 PC 則具有高透明度且不易揮發等特性，若能將此二種材料做最適當的比例混和，將可調配出高導離度且高透明度的膠態電解液。若上述實驗獲致理想的電致色變效果，我們將再更進一步導入固態電解質丁二腈 (Succinonitrile, SN)，該材料因為凝固點在室溫之上，且具有高導離度且高透明度的特性，預期在電致色變元件上除了能徹底避免電解液滲漏的問題，亦不會犧牲該元件的穿透度變化。然而，丁二腈凝固時所產生結晶會使該電解液出現雪花般的紋路散落於電解質各處，因此，本研究預計採用添加不同比例之二氧化矽奈米粒子 (SiO₂ nanoparticles) 於其中的策略，來破壞其結晶結構，以期獲致高光學對比之電致色變元件。

Abstract

In this study, gel-type and solid-type electrolytes will be developed for the energy-saving electrochromic devices (ECDs). By using these electrolytes, leakage problems will be eliminated due to its high viscosity. The anodically coloring Prussian blue (PB) thin film and the cathodically coloring poly(butylviologen) (PBV) thin film will be utilized to obtain a complementary ECD so as to achieve the desirable electrochromic properties. In terms of the electrolyte, poly(methyl 2-methylpropenoate) (PMMA) will be used because of its high ionic conductivity and high transparency. Furthermore, the plasticizer propylene carbonate (PC) also will be used since it exhibits high transparency while rendering low volatility. If the weight ratio of PMMA to PC is optimized, ideal electrochromic performance can be expected. On top of this, the solid-type electrolyte succinonitrile (SN) will also be incorporated since SN possesses high transparency and high ionic conductivity. Nevertheless, crystallization of SN tends to render the opaque grain boundaries that significantly sacrifice the transparency of the electrolyte. To eliminate the crystallization, certain amount of SiO₂ nanoparticles will be blended with SN. This approach is expected to give the proposed ECD with a high optical contrast.

壹、計畫緣起與目的

一、研究緣起

自從電致色變技術^[1-7]問世以來，電致色變窗戶一直與智慧型窗戶(Smart window)幾乎是劃上等號的關係^[8]。雖然仍有其他種類的節能窗戶，例如：低輻射鍍膜(Low emissivity, Low-E)玻璃；液晶 (Liquid crystal)玻璃，但也只有電致色變窗戶具有讓使用者自行控制以及可調節的功能，堪稱真正的 Smart window。而節能窗戶的應用範圍，目前以建築玻璃為最大宗^[9]，接下來為汽車玻璃、飛機玻璃、居家玻璃等。以下介紹幾個實際應用電致色變玻璃的實例，說明電致色變窗戶在節能方面的優異能力以及未來的發展性。

自從國內外掀起一陣綠建築的風潮之後，節能玻璃頓時吸引許多廠商投入研發生產相關的產品。作為一個每天置放在戶外，直接照射到陽光的高科技產品，電致色變窗戶必須要能夠承受超過 70°C 以上的高溫測試、長期紫外線照射的影響、阻絕紅外線熱能的效果、數千次開關次數的檢驗，很難想像一個科技產品必須要能夠在如此艱難的環境中使用，而且還要超過五年以上使用壽命。電致色變元件設計的工程師們已初步應用到現實的生活當中，但還是有些後續的問題需要去解決。如 2010 年，在加拿大的 Chabot university，使用 SAGE 公司^[10]所開發的電致色變節能窗戶，應用在他們的社團與學生服務中心(Community and Student Services Center, CSSC)的建築外牆，這棟建築物所使用的電致色變節能窗是以單片 1.5 m x 0.6 m 的大型玻璃所組成，以薄膜態的電致色變材料構成，由於建築節能窗戶不需要快速的顏色反應時間，電解

質系統則是採用以延長元件壽命為主的固態電解質，形成了一個全固態 (All-solid-state) 的電致色變節能窗戶。根據 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) 實驗室對 SAGE 公司開發電致色變節能窗戶的節能效果所做的測試顯示，使用電致色變節能窗戶可以幫助建築物減少 25% 的受熱影響，降低 20% 室內空調電能使用率，減少尖端用電量的 26%，還有降低燈光照明費用 60% 以上。這只是電致色變節能窗戶踏入生活的開端，在現今能源逐漸缺乏的時代，節省能源和創造能源可說是同樣的重要，節省 50% 的能源要比創造出 100% 的能源更容易達成。

2011 年 10 月，全日空 (ANA) 向波音 (Boeing) 公司所訂購的世界第一台波音 787 Dreamliner 客機首航完成，這台全新的客機不僅搭載了全機 LED 燈、碳纖維結構和全電子化設備以外，更搭載了一片長度為 19 英吋，由美國 PPG 公司與 Gentex 公司共同生產的電致色變窗戶，設置在每個乘客的旁邊，用來替代原本使用塑膠片來阻擋陽光的設置。此電致色變窗戶產品，反應時間約 30 秒鐘，即可將光穿透度降低到約 20%。除了前面所述之建築應用節能窗，使用在飛機上的節能窗戶更必須耐飛機外 -20°C 以下的低溫和低氣壓，以及超過 50°C 以上的溫差環境。波音 787 所訴求的就是在節省能源之上，根據文獻報導，新型的 Dreamliner 單趟飛行每位乘客所消耗的能量約為原本機型的 80%，足足省下了 20% 的能量消耗，可為企業節省下大量的能源成本。

在過去，電致色變窗戶一度被視為 "不計成本" 的產品，僅有在高價位產品中才有電致色變產品的亮相，但隨著電致色變技術的純熟，投入開發的公司增加後，選擇電致色變節能窗戶所耗費

的資金也不像過去花費龐大。電致色變技術除了節能窗戶的應用之外，還有許多潛力應用尚未被開發，例如：汽車的後視鏡、安全帽的擋風鏡或室內隔間的落地窗等。

二、研究目的

電致色變元件所使用的電解質系統，除了必須具有良好的離子導離能力、高沸點、低揮發性、耐紫外線之外，有一點是與其他電池系統所不同的特性是必須具有良好的可見光穿透率，才不會影響到電致色變材料所顯現的顏色變化。故在選擇電致色變元件之電解質系統時，電解質本身在可見光的吸收波長也必須被考慮其中。

我們一般將電致色變的電解質系統分為三類：(1)液態電解質系統、(2)膠態電解質系統、(3)固態電解質系統。膠態電解質的定義為：將液態電解質溶液添加可溶性的高分子或無機物所成的電解質材料，其具有下列的優缺點：

優點：導離度高、減少溶液溢出問題、加工性與安全性佳

缺點：元件所需反應速度增加、離子擴散速度降低、電解質與電變色材料之離子交換問題

具有高度的透明性，則是電致色變所需要的膠態電解質其中一項最大的特徵。在過去的文獻中，有許多種類的透明膠態電解質添加物，其中最常被使用的三種添加物有：(1) 聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)；(2) 聚乙二醇 (Poly(ethylene glycol), PEO)；(3) 無機二氧化矽奈米粒子 (SiO₂ nanoparticles)。

PMMA^[11-24]為一透明壓克力樹脂，可溶於一般之有機液態電

解質。添加高分子量的 PMMA 進入 Acetonitrile (ACN) 或 PC 電解質系統將可有效提升電解質的機械強度，包含工作溫度範圍提高、溶劑的閃點提高、電解質揮發速率降低等性質之改良。PMMA 之玻璃轉移溫度(T_g 點)會隨著分子量的增加而增加，最後會趨近一個定值。高 T_g 點之高分子的熱穩定性質較高，添加成為膠態電解質時也可提高溶劑之熱穩定性。此外，高分子的分子鏈較不容易擺動，PMMA 易在溶劑中形成許多高分子的間距，同時創造出離子的通道，讓導離離子可以順利的在通道中自由運動，達成導離之功能。因此，不同分子量的 PMMA 也可能影響元件操作效能。

研究內容會以改變電解質的型態作為工作主軸。在膠態電解質的選擇上，將會先嘗試加入 PMMA，使液態電解質成為膠態電解質，進一步的提升元件在環境下的耐用性，並且減少漏液的機會發生。在此選用 PMMA 作為膠態電解質添加物是因其具有不影響電解質之透光率，在可見光的透光率為 92% 的特性，經官能化修飾之 PMMA 可有效反射紫外光的影響，並且 PMMA 可以提高溶劑之閃燃點，穩定減少電解質之揮發，故 PMMA 是相當理想的膠態電解質添加物。

若該元件在導入膠態電解質仍能夠表現出良好的電致色變著色效率，之後將更進一步以丁二腈^[24-28] (Succinonitrile, SN) 為主，置換成固態電解質系統，開發出以 SN 為主之全固態電致色變元件。製作全固態電致色變元件所追求的為更高的元件壽命，雖然可能因中間電解質的離子移動速度會因從液態轉換成固態而造成下降，影響元件著色與去色的時間，但是若能提高元件的使用壽命，在相對考慮衡量之下，固態電解質的選用還是有其重要性。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

(一) 電致色變材料

本計畫主要將使用膠態或是固態電解質取代最基礎的液態電解質，而電致色變材料的選用，我們將以氧化著色的普魯士藍 (Prussian blue, PB) 以及還原著色的聚紫精 (Poly(butylviologen), PBV)。因該材料文獻報導具有良好的電致色變特性。

然而此二種電致色變材料的缺點在於去色態並非完全透明，若是為了有匹配的反應電量，PB 薄膜的厚度將會相當厚，屆時元件的去色態穿透度很可能降低的問題產生。早期 PB 的電鍍方法是無法塗佈大面積、膜厚亦被侷限，過去本實驗室開發之旋轉塗佈成膜，雖然透過轉速調整可控制膜厚，但仍會因轉速過慢而不易成膜均勻，因此受到限制，也限制了這些對電極材料的反應電量。於是，本計劃建立噴塗塗佈技術，此技術之製膜方式是透過噴塗次數控制，因此膜厚相較於前兩者容易控制，可應用於大面積元件製作。屆時尚需要調整 PB 薄膜的厚度，希望兩種材料能夠因此有匹配的反應電量，達到元件去色態穿透度較高的特性。

(二) 膠態電解質

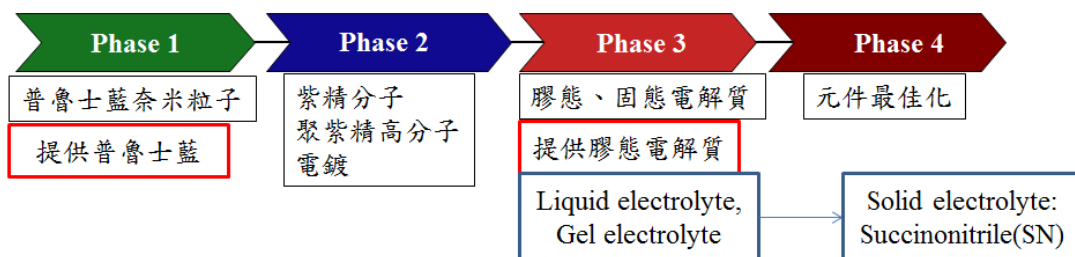
在膠態電解質的選擇，本計劃先嘗試加入 PMMA，使液態電解質成為膠態電解質，選用高分子量之 PMMA 是因為高分子之玻璃轉移溫度 (T_g 點) 會隨著分子量的增加而增加，最後會趨近一個定值。高 T_g 點的高分子之熱穩定性質較高，添加成為膠態電解質時也可提高溶劑之熱穩定性。此外，高分子量的分子鏈較不容易擺動，PMMA 易在溶劑中形成許多高分子的間距，同時也創造出離

子的通道，讓導離之離子可以順利的在通道中自由運動，達成導離之功能。進一步的提升元件在溫度環境下的耐用性，並且減少漏液的機會發生。在此選用 PMMA 作為膠態電解質添加物的另一個原因，其具有不影響電解質之透光率，在可見光的透光率為 92% 的特性，且經官能化修飾之 PMMA 甚至有效反射紫外光的影響，並且 PMMA 還可以提高溶劑之閃燃點，穩定減少電解質之揮發，故 PMMA 是相當理想的膠態電解質添加物。

(三) 固態電解質

若該元件在導入膠態電解質仍能夠表現出良好的電致色變效能，之後將更進一步，置換電解質成為固態系統，開發出此一系統之全固態電致色變元件。本計畫將先嘗試使用丁二腈 (Succinonitrile, SN) 作為固態電解質原料，將原本之液態電解質 PC 置換成在室溫下為固態之 SN，將助電解質在高溫 70°C 下加入液態熔融之 SN 中攪拌，並加入奈米二氧化矽增加機械強度，並且減少結晶的發生，消除該固態電解質中易產生之雪花狀紋路，最後可獲得在一般室溫下為固態之電解質，再與 PB 與 PBV 對電極薄膜整合於元件之中，測試元件是否可有效提升電解質之透光度、壽命以及穩定性。

二、研究過程

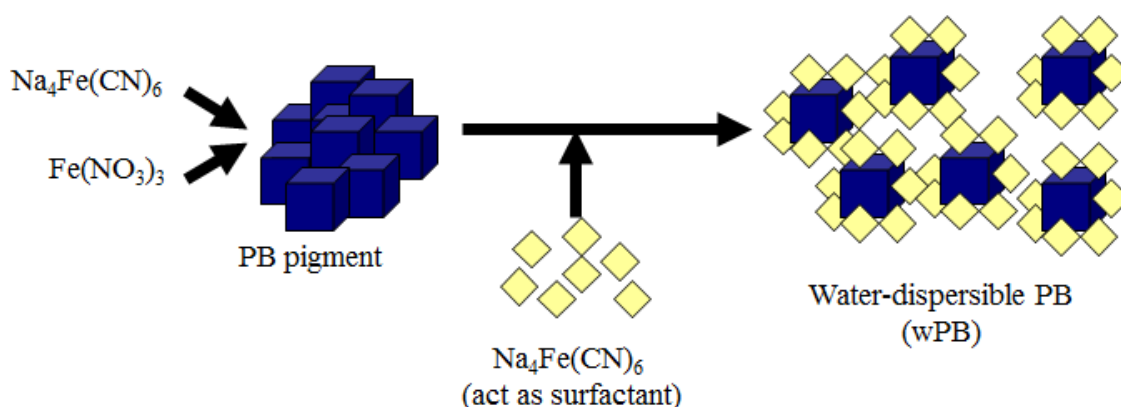


參、主要發現與結論

一、普魯士藍奈米粒子與聚紫精

本計畫所選擇的電致色變材料包含了氧化著色之普魯士藍 (Prussian blue, PB) 奈米粒子，以及還原著色之聚紫精 (Polyviologen, PBV) 高分子薄膜。首先分別介紹兩種材料的合成方法及其光電性質，最後將其整合成一互補式電致色變元件。

在合成普魯士藍奈米粒子，我們利用硝酸鐵 (Ferric nitrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 以及鐵氰化鈉 (Sodium ferrocyanide, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) 混合產生普魯士藍顆粒，再以鐵氰化鈉作為表面處理劑與普魯士藍顆粒混和攪拌一週使其反應完全，烘乾後可製得普魯士藍奈米粒子，最後此普魯士藍奈米粒子以旋轉塗佈的方式成膜。其合成示意圖如圖一所示：



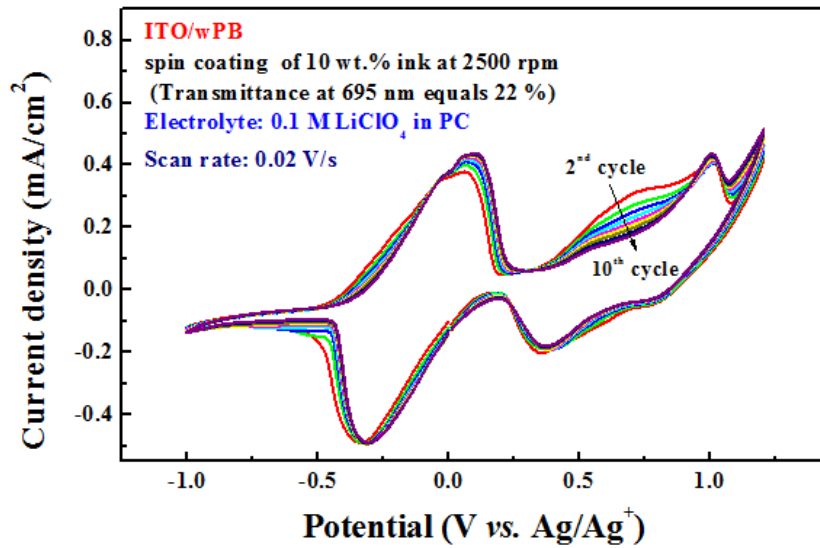
圖一 普魯士藍奈米粒子合成示意圖

普魯士藍之奈米粒子薄膜對於光學變色效能評估方面，為了達到最佳的穿透度變化，我們使用循環伏安法實驗、階梯電位的電致

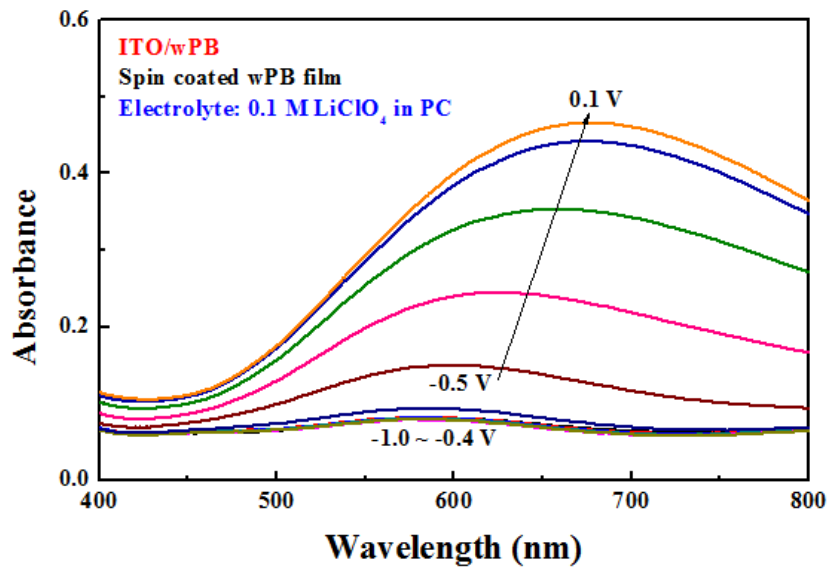
色變響應並搭配 UV-VIS 光譜，分析薄膜在不同操作電位窗下的工作情形，使材料在多次氧化還原的操作後，仍具穩定的電致色變性質。

圖二為普魯士藍奈米粒子薄膜之循環伏安法測試，控制薄膜在 $-1.0 \sim 1.2$ V 的電壓範圍之內，觀察其氧化還原的行為。從圖中我們可以觀察到，在 0 V 以及 -0.3 V 為普魯士藍奈米薄膜在普魯士藍狀態以及普魯士白狀態的切換範圍，亦即是切換在透明態與藍色態之間，這也是普魯士藍薄膜最穩定的切換顏色範圍。在 0.75 V 以及 1.2 V 分別有柏林綠以及普魯士黃顏色的氧化峰，但因柏林綠為不穩定之中間態，經過多次掃描後，柏林綠會漸漸減少，偏向於普魯士黃的晶格結構。

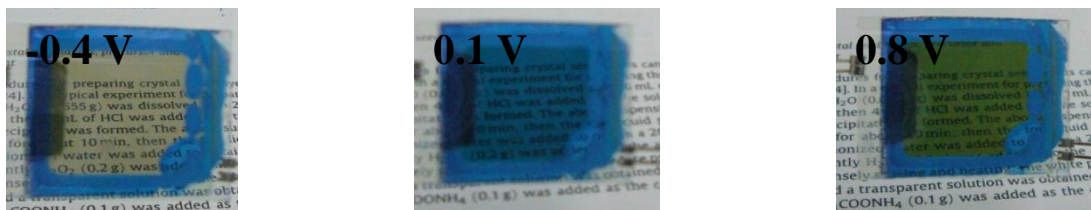
利用紫外光—可見光光譜儀(UV-VIS)對薄膜的吸收度或穿透率進行量測分析，由階梯電位變換或是固定的電位值，同時由 UV-VIS 光譜儀記錄薄膜吸收度或穿透率的變化情形。圖三為普魯士藍奈米薄膜之光譜吸收圖，薄膜切換在 -0.4 V 到 0.1 V 電壓之間，以 0.1 V 的間隔增加，我們可以觀察到薄膜在可見光波段 500 ~ 800 nm 之間的吸收度，隨著增加電壓而增加吸收度，薄膜則會呈現藍色的狀態。



圖二 普魯士藍奈米顆粒薄膜之循環伏安圖



圖三 普魯士藍奈米顆粒薄膜之光譜吸收圖

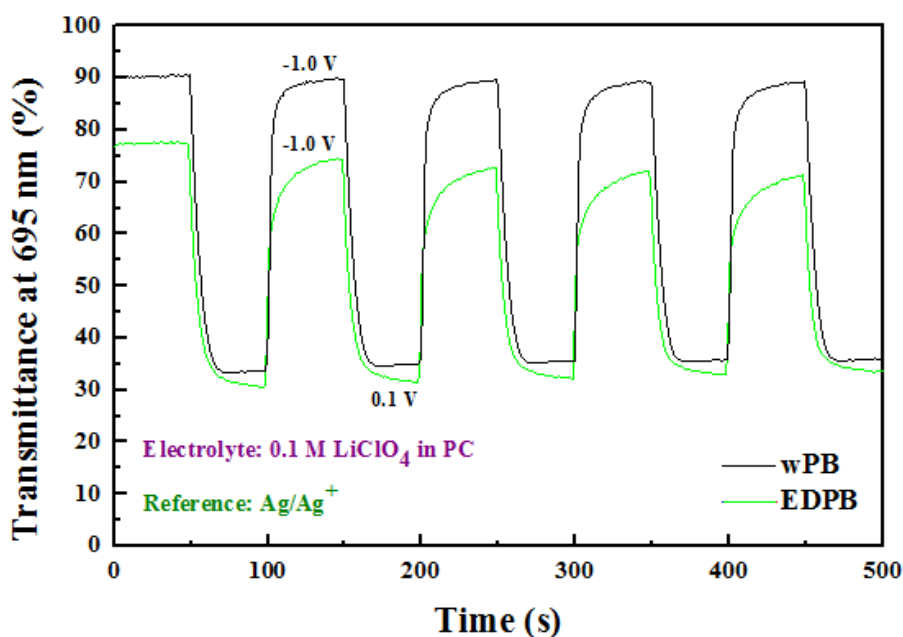


圖四 普魯士藍薄膜之變色情形

圖四為普魯士藍奈米薄膜切換於普魯士白(-0.4V)、普魯士藍(0.1V)、柏林綠和普魯士黃(0.8V)的照片，顏色對比相當的明顯。

圖五為普魯士藍奈米粒子薄膜與一般電鍍普魯士藍薄膜的光學階梯電位響應比較，其中奈米普魯士藍為 wPB (water-soluble PB)，一般電鍍之普魯士藍為 EDPB (electrodeposited PB)。在圖表中我們可以發現，奈米結構堆積而成的普魯士藍，不管在光學的對比值，反應速度，以及穩定性等都遠比一般電鍍普魯士藍來的優良。wPB 在穿透度改變可達到 53.6%，顏色切換時間約 15 秒左右。著色效率(η)為判斷一材料之電致色變特性的指標，其定義為在特定的波長(λ_{\max})下，每單位電極面積之電量變化(Q_d)與光學密度變化(ΔOD)之間的關係，其方程式如下。wPB 之著色效率達到 $80 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。我們以兩種普魯士藍的性質整理成表 1。

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q_d} \left(\Delta OD = \log\left(\frac{T_c}{T_b}\right), T_c : \text{為著色態之穿透度}; T_b : \text{為去色態之穿透度} \right)$$

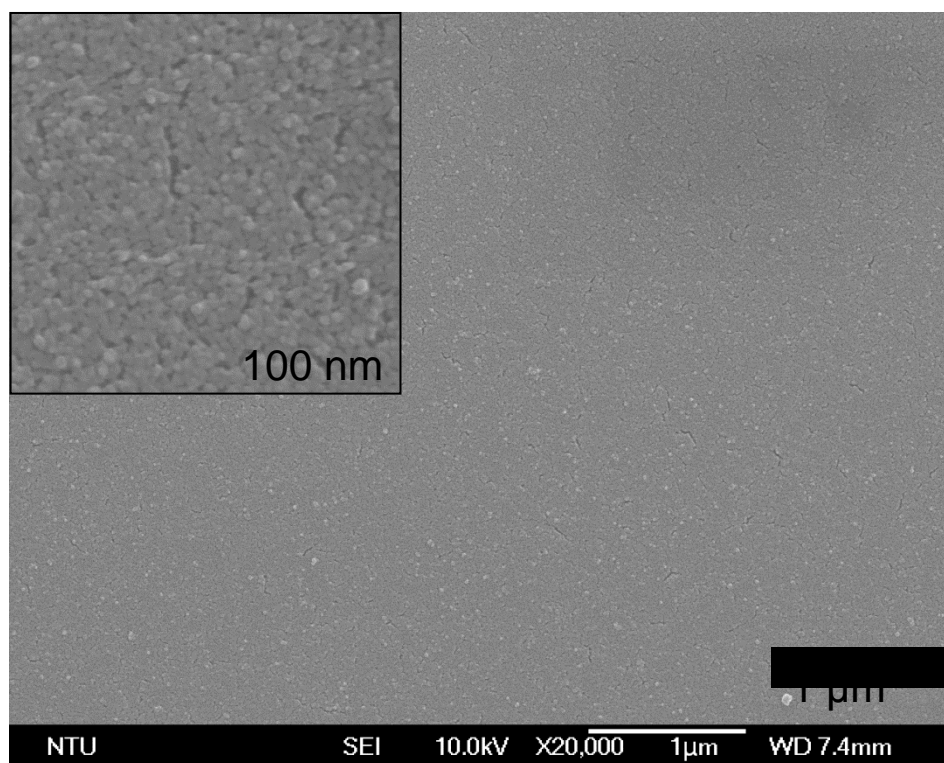


圖五 普魯士藍奈米薄膜與一般電鍍普魯士藍之光學響應圖比較

表 1 兩種普魯士藍薄膜之光學響應性質比較

Sample	τ_b (s)	τ_c (s)	T_b (%)	T_c (%)	ΔT (%)	R_{ct} (Ω)	η (cm^2/C)
wPB	15.4	14.4	89.2	35.6	53.6	4.5	80.23
EDPB	34.8	20.4	72.0	32.9	39.1	20.0	72.23

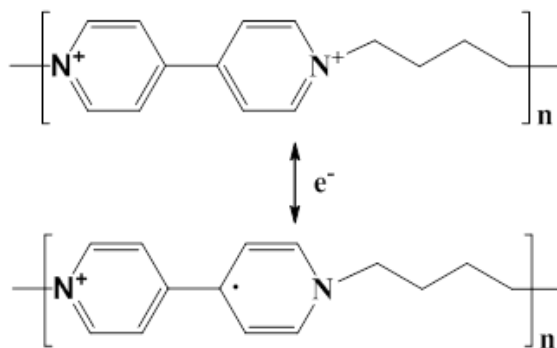
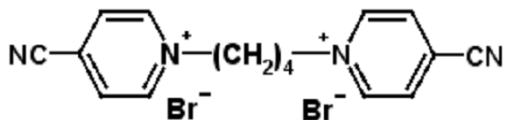
圖六為 wPB 薄膜之表面電子顯微鏡(SEM)圖，在 20,000 倍率之下我們可以觀察到一個非常平整的薄膜，幾乎沒有其他的突起，薄膜整體均勻性相當的高。將倍率放大到 50,000 觀察(左上小圖)時，我們可以觀察到平均粒子大小約在 20 nm 左右的奈米顆粒所堆積而成的平面，這些緻密的堆積平面使得普魯士藍晶格的電子傳遞與離子傳輸都比原本的鬆散電鍍普魯士藍來的佳。



圖六 奈米普魯士藍薄膜之表面電子顯微鏡圖

在使用電聚合合成聚紫精之前，我們必須先透過化學修飾法合成聚紫精之單體。使用 4-pyridinecarbonitrile 以及 1,4-dibromobutane 在 acetonitrile 中加熱回流三小時後，得到單體 $BVBr_2$ ，最後再以此單體進行電聚合反應得到聚紫精薄膜。單體的化學結構式如下圖七所示。

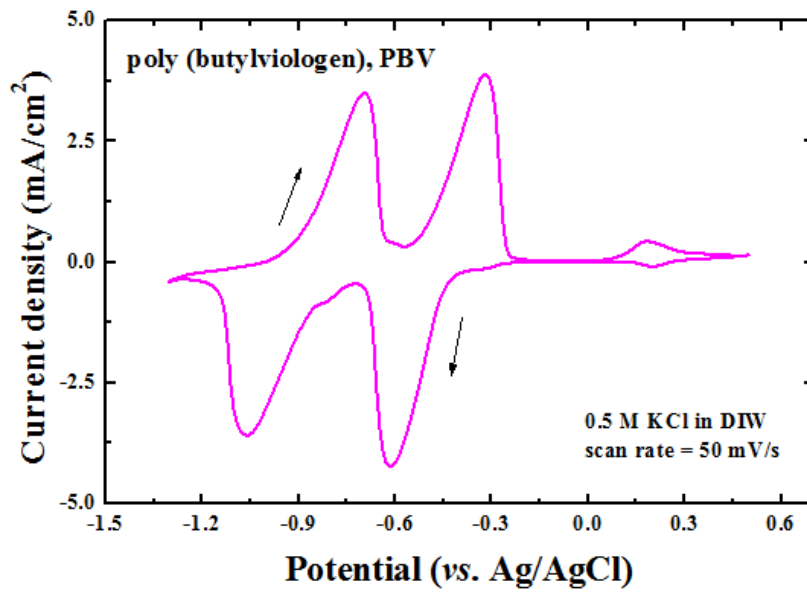
將清洗好的 ITO 玻璃(Solaronix SA, $R_{sh} : 7 \Omega/sq$)，置放於含有聚紫精單體的電鍍液之中。電鍍液的成分為: 20 mM $BVBr_2$ 、10 mM KH_2PO_4 、90 mM K_2HPO_4 與 100 mM $K_4Fe(CN)_6$ 。施加一相對 $Ag/AgCl$ 參考電極的-0.75 V 電壓 180 秒，對電極為白金電極，即可得到聚紫精 PBV 薄膜。圖八為電聚合之聚紫精高分子薄膜結構式。



圖七 聚紫精單體 $BVBr_2$

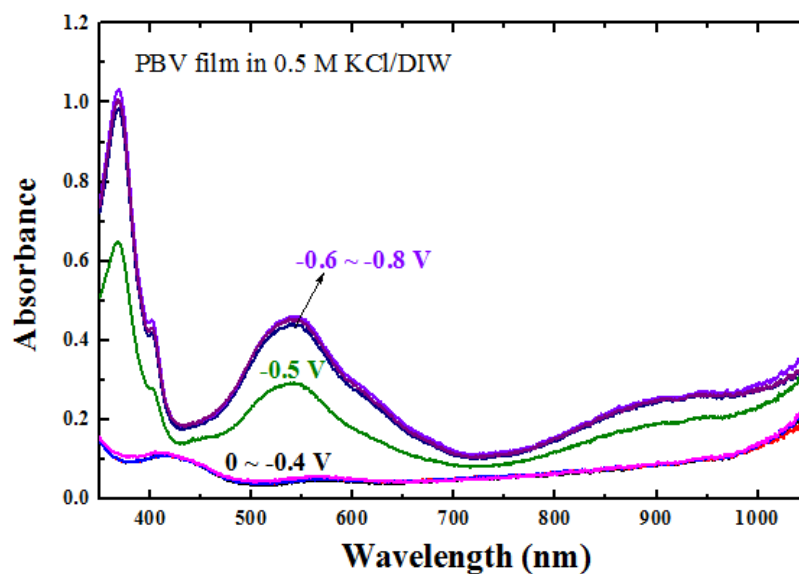
圖八 聚紫精高分子薄膜結構式

圖九為聚紫精之循環伏安法測量圖形，在還原-0.6 V 時有第一個還原峰出現，此時聚紫精會轉變成 Radical-cation 狀態，薄膜會呈現紫色的狀態。若繼續增加還原電位達到-0.9 V 時，薄膜則會還原到 di-cations 狀態，薄膜此時為淡黃色的狀態。



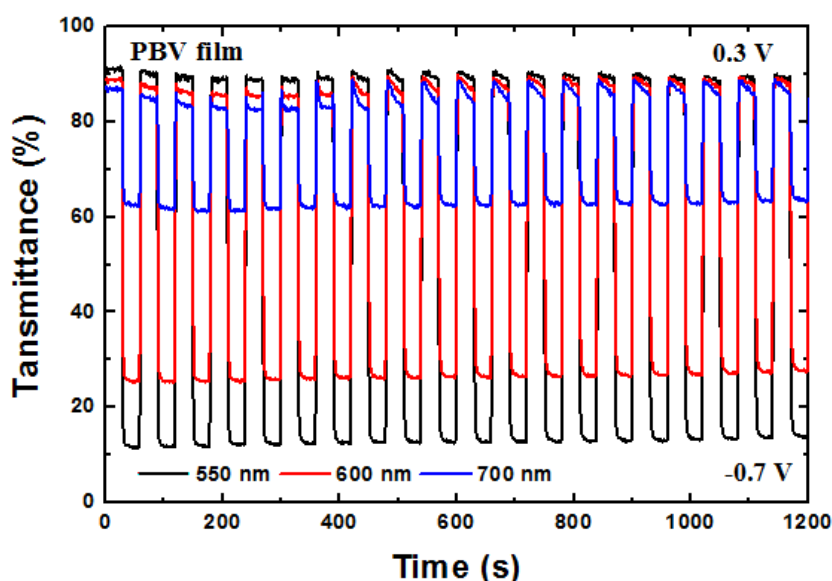
圖九 聚紫精薄膜之循環伏安法測試圖

聚紫精為一個還原著色的電致色變材料。在氧化電位時呈現幾乎無色的透明狀態。由圖十顯示出，當還原電位達到 -0.5 V 時，在波長 $500\sim 700\text{ nm}$ 之間開始會有一個連續的吸收波段。此時薄膜將會轉變為紫色，當繼續增加還原電位時($\sim -0.8\text{ V}$)，紫色的狀態會更加的明顯。



圖十 聚紫精之光譜分析圖

我們以聚紫精薄膜連續切換操作於 0.3 V 與 -0.7 V 之間，觀察聚紫精薄膜在 550、600、700 nm 波長下的穿透度變化狀態。從圖十一可以觀察到，聚紫精在波長 550 nm 具有最大的穿透度改變數值。而此波段正好是人類眼睛對顏色改變最敏感的區間，而聚紫精聚有高達 60% 以上的穿透度改變，反應時間在 5 秒之內即可變色完成。

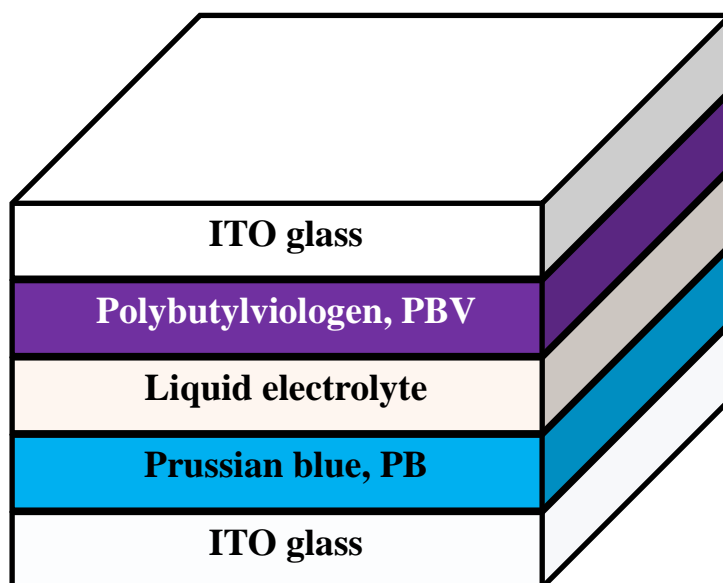
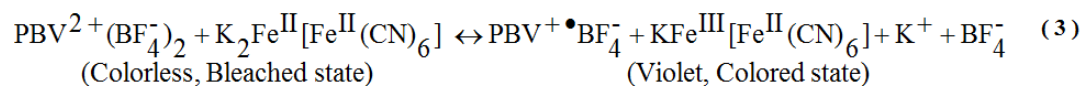
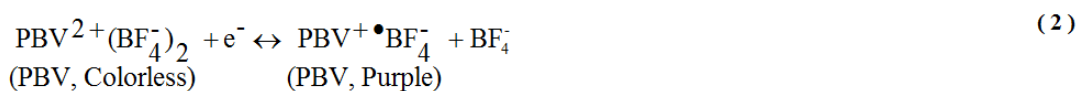
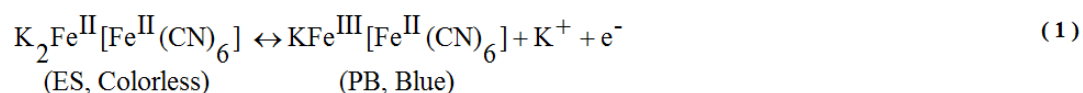


圖十一 聚紫精薄膜之光學響應圖

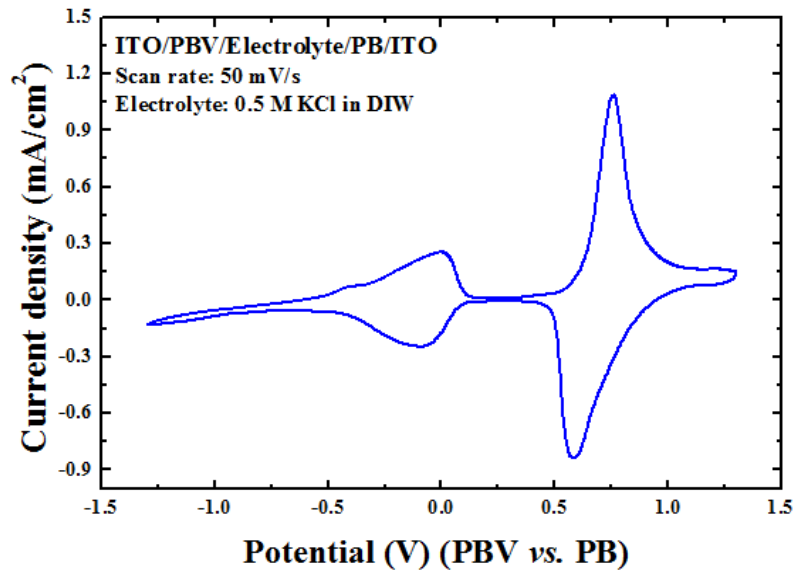
二、電致色變元件-液態電解質

最後我們將普魯士藍奈米粒子薄膜及聚紫精薄膜組裝成一互補式電致色變元件，其元件結構示意圖如圖十二。圖十三為元件之循環伏安法測量後的圖形。在氧化電位 0 V 時有第一個氧化峰出現，此時元件以普魯士藍著色為主，呈現在藍色態，持續增加氧化電位至 0.75 V，元件著色轉以聚紫精為主，聚紫精會轉變成 Radical-cation 狀態，使薄膜呈現為紫色的狀態，在與普魯士藍薄膜搭配下，使得

此時的元件呈現藍紫色。當對元件施加負電位時，元件的對電極薄膜皆會呈現透明的顏色，使得元件達到最大穿透度變化，其普魯士藍著去色變化分子式如(1)式，聚紫精著去色變化分子式如(2)式，元件總反應式如(3)式。

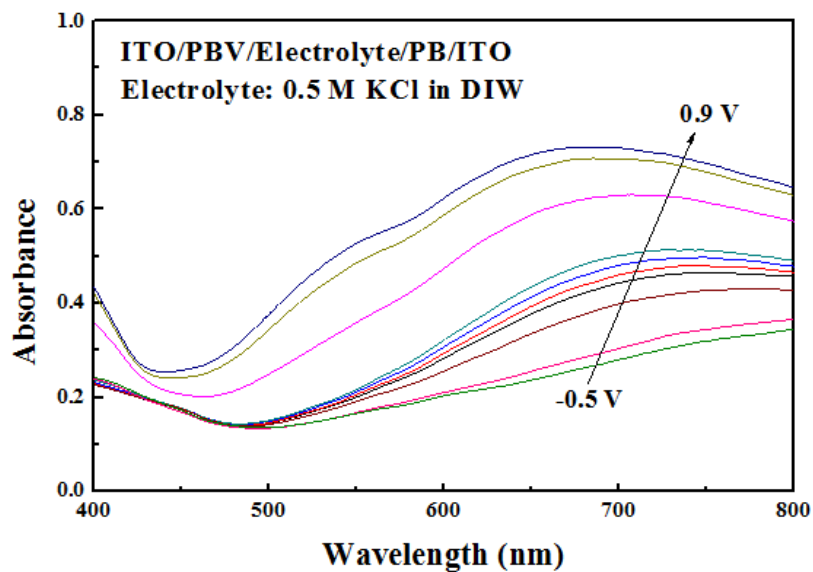


圖十二 互補式電致色變元件之結構示意圖

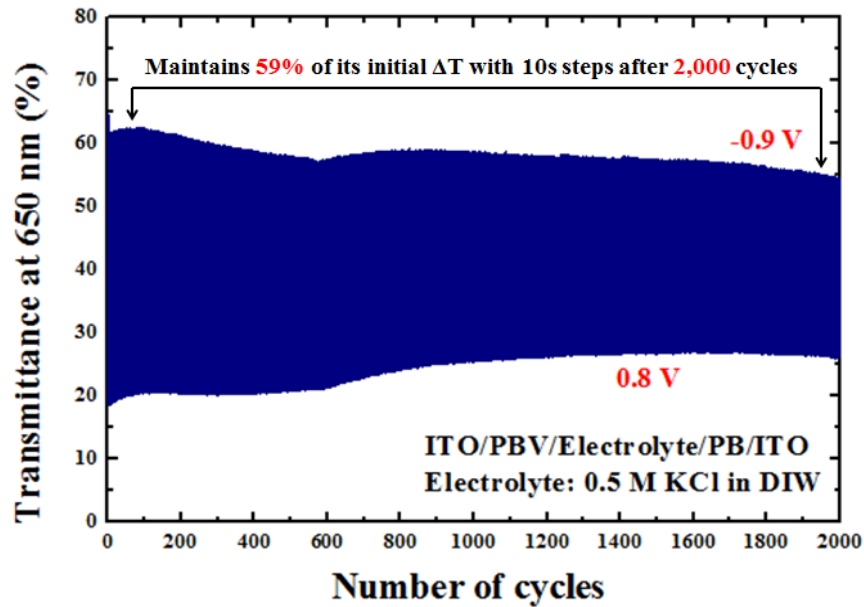


圖十三 互補式元件之循環伏安法測試圖

聚紫精為一個還原著色的電致色變材料，普魯士藍為一個氧化著色的電致色變材料，如圖十四所示，當組成元件時，偏壓達到正電位 0.8 V 時，在波長 600 ~ 700 nm 之間有一連續最大吸收波段，此時元件為藍紫色，當偏壓施加於負電位 -0.5 V 時，元件幾乎沒有吸收光，使得元件呈現幾近無色，元件在波長 650 nm 下，有最大的吸收度變化。



圖十四 互補式元件之光譜分析圖



圖十五 互補式元件之長期循環階梯電位測試圖

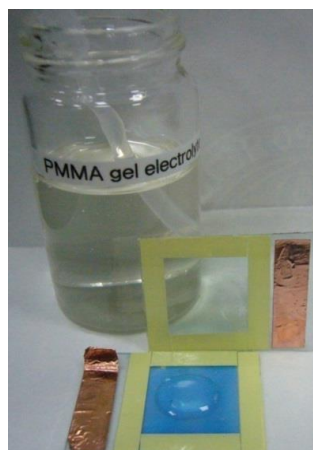
設定元件切換操作於-0.9 V 與 0.8 V 之間，進行 2,000 圈的元件長期循環階梯電位測試，從圖十五及表 2 可以看出，在經過連續 2,000 圈長期循環階梯電位測試後，元件仍保有原本 59% 的穿透度變化，由此可知，其元件尚有待改善的空間。

表 2 互補式元件之不同長期循環測試比較

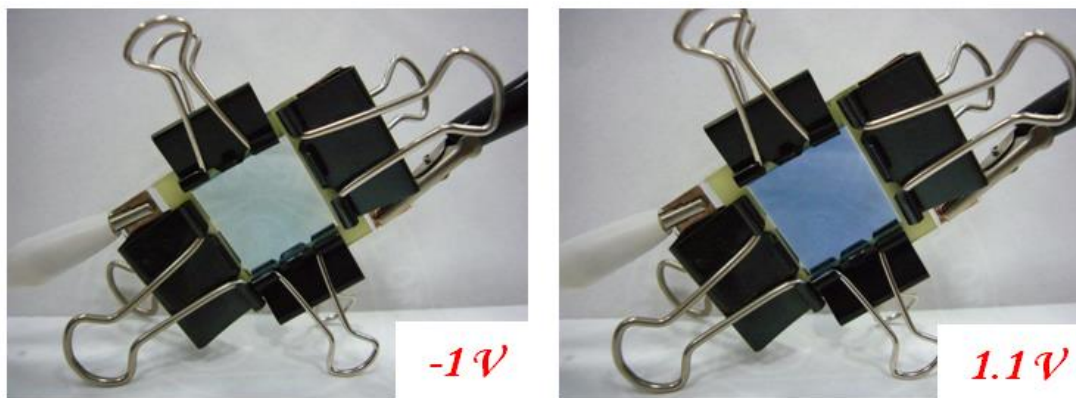
Number of cycle	1	500	1,000	2,000
T_b (%)	62.2	57.6	58.6	54.1
T_c (%)	18.9	20.8	25.6	26.1
τ_b (s)	4.7	4.5	3.7	3.2
τ_c (s)	2.5	1.6	1.7	2.1
ΔT (%)	47.3	36.8	33.0	28.0

三、電致色變元件-膠態電解質

將 0.1M Potassium trifluoromethanesulfonimide (KTFSI) 鹽類及 PMMA 溶於 PC 中，形成膠態電解質，如圖十六，由於 PBV 不適用於有機溶劑當中，造成 PBV 變色的效果不佳，且穩定性不好，其結果如圖十七，因此導入固態電解質來製備元件。



圖十六 膠態電解質

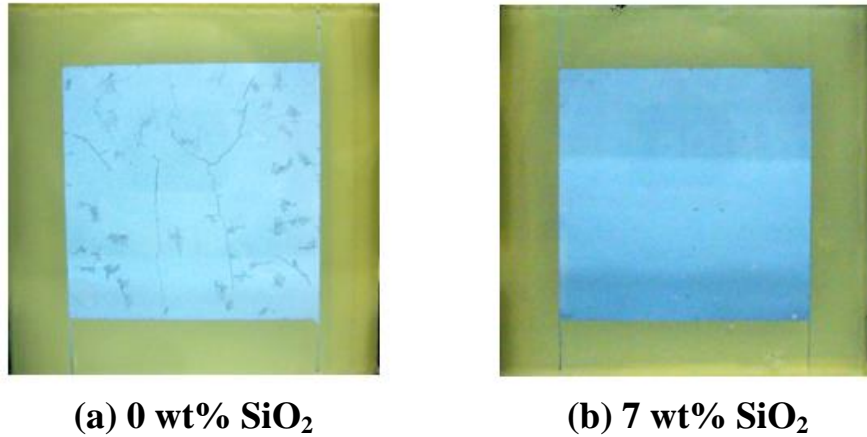


圖十七 膠態式電致色變元件

四、電致色變元件-固態電解質

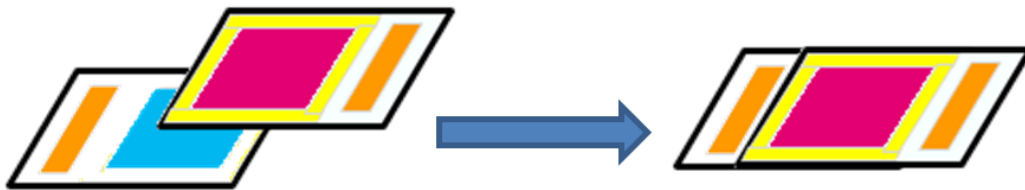
將固態溶劑 SN 以熔融態的方式，添加 0.1M KTFSI 鹽類於此溶劑中，SN 本身為具有結晶的高分子，高度的結晶會使得離子於元件中的移動受到阻礙，因此額外加入 7 wt% SiO_2 於電解質中來破壞 SN 的結晶，減緩離子於電解質中受到的阻礙，添加 SiO_2 之前後固態電

解質變化如圖十八所示，消除電解質的結晶可使 PB/PBV 電致色變元件具有較佳的穩定性。



圖十八 添加 SiO₂ 之前後固態電解質變化圖

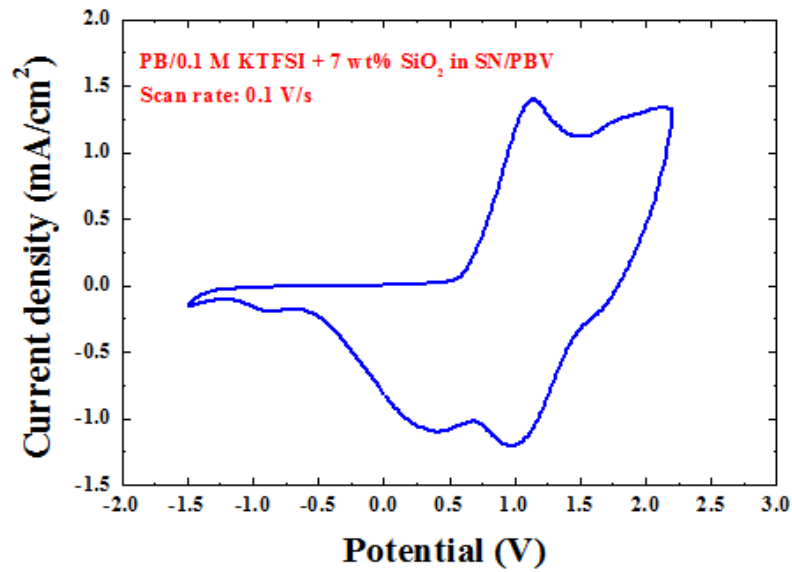
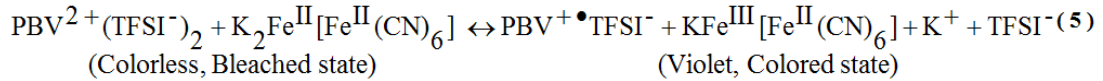
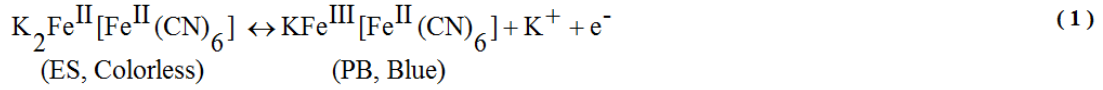
將奈米普魯士藍及聚紫精電致色變薄膜，加入製備好之電解質，厚度為一層黃色膠帶(≐60 μm)，在高溫下快速組裝，待冷卻後，其電解質會變成固態，即完成元件組裝，其元件組裝如圖十九所示，最後以普魯士藍當作工作電極，聚紫精為對電極，將此元件進行光學及電化學分析。



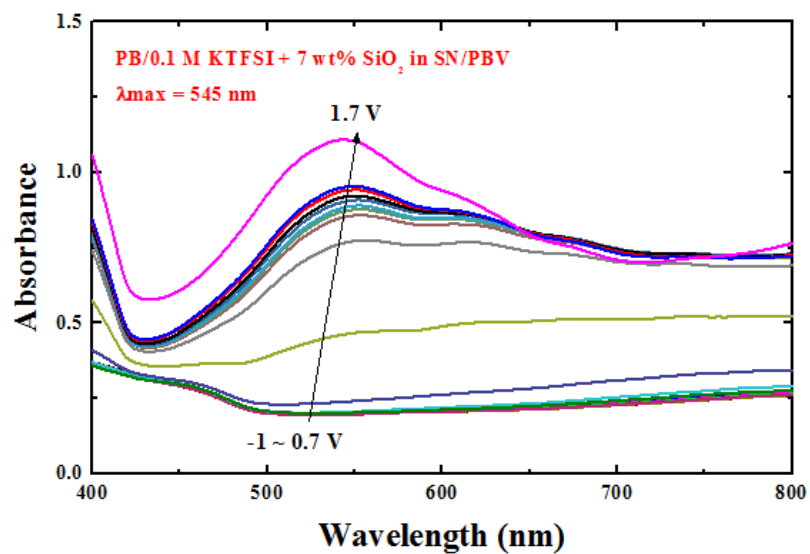
圖十九 固態式元件組裝示意圖

圖二十為元件之循環伏安法測量後的圖形。在正電位 0.7 V 時有第一個還原峰出現，此時元件以 PB 著色為主，持續施加正電位，元件轉以 PBV 為主，PBV 會轉變成 Radical-cation 狀態，在與 PB 薄膜搭配下，使得此時的元件呈現藍紫色。當對元件施加負電位時，元件兩極薄膜皆會呈現透明的顏色，使得元件達到最大穿透度變化，

其普魯士藍著去色變化分子式如式(1)，聚紫精著去色變化分子式如式(4)式，元件總反應式如式(5)。



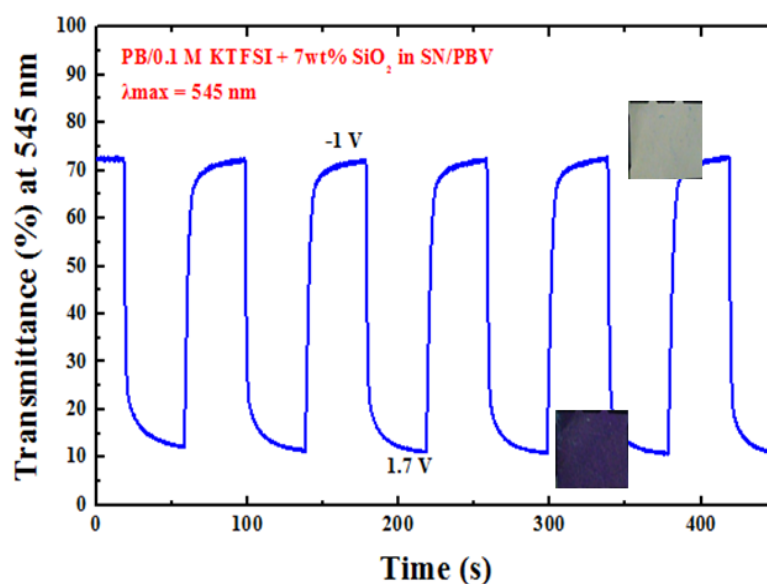
圖二十 固態式元件之循環伏安法測試圖



圖二十一 固態式元件之光譜分析圖

於圖二十一元件之光譜分析所示，當電位達到 1.7 V 時，在波長 500~ 600 nm 之間有一連續最大吸收波段，當施加負電位於-1 V 時，元件幾乎沒有吸收光，因此元件在波長 545 nm 下，有最大的吸收度變化。

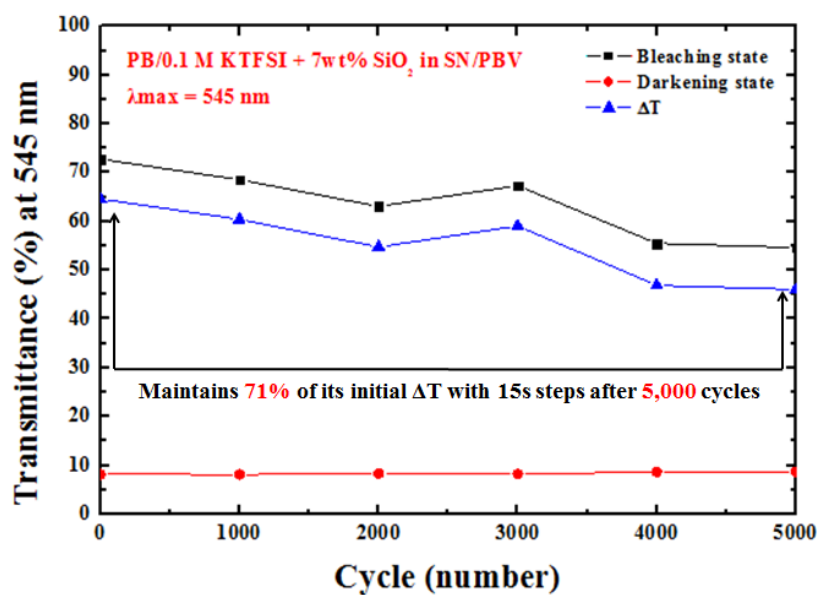
將元件連續切換操作電壓於-1.0 V 與 1.7 V 之間，從圖二十二可以觀察得到元件於波長 545 nm 下，具有高達 62% 的穿透度變化，此波長剛好是人類眼睛對顏色改變最敏感的區間，其元件進行 5,000 圈之階梯電位測試如圖二十三所示，經過連續 5,000 圈階梯電位的響應後，此元件仍保有原本 71% 的穿透度變化，將其元件性質整理成表 3 及表 4。



圖二十二 固態式元件之光學響應圖

表 3 電致色變元件之光學響應

Sample	τ_b (s)	τ_c (s)	T_b (%)	T_c (%)	ΔT (%)	η (cm^2/C)
PB/PBV	10.47	9.14	73.12	10.58	62.54	157



圖二十三 固態式元件之長期循環階梯電位測試圖

表 4 固態式電致色變元件之長期循環階梯電位測試

Number of cycle	T_b (%)	T_c (%)	τ_b (s)	τ_c (s)	ΔT (%)
1	73.12	10.58	10.47	9.14	62.54
5000	53.85	9.4	3.2	2.1	44.45

肆、結論

本學研合作計畫中，受委託機構實驗室在此期間開發普魯士藍的奈米顆粒技術，並且搭配噴塗塗佈技術，同時，開發具高穿透度變化的固態式電致色變系統，達到原先的預設目標。元件操作的著色時間達到 10 秒以下(10 秒)，元件的穿透度變化達到 40%以上(62.54%)，經過 5,000 圈的長期循環階梯電位測試後，元件仍保有原本穿透度變化的 71%，有效地改善且提升液態式元件的穩定性，此元件的著色效率也達到大於 $150 \text{ cm}^2/\text{C}$ ($157 \text{ cm}^2/\text{C}$)。

伍、致謝

非常感謝行政院原子能委員會核能研究所物理組與本實驗室人員進行合作本計畫研究，提供許多的資源和幫助，讓我們有機會去進行相關的研究和開發，並訓練本實驗室的學生在電致色變節能窗技術方面的實務經驗，同時，給予我們參加國際研討會和發表期刊論文的機會，在此誠摯地致謝。

陸、参考文献

1. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 862.
2. W. Liptay, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 8 (1969) 177–179.
3. R. Hurditch, *Electron. Lett.*, 11 (1975) 142–144.
4. P. Judeinstein, J. Livage, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 621–627.
5. C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 193 (1990) 730–741.
6. E.O. Zayim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87 (2005) 695–703.
7. B. Sankaran, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 30 (1997) 2582–2588.
8. C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 60 (2000) 201–262.
9. C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52 (1998) 207–221.
10. SAGE, <http://sageglass.com>
11. N. Shukla, A. K. Thakur, *Ionics*, 15 (2009) 357–367.
12. N. Shukla, A. K. Thakur, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 921–932.
13. M. Deka, A. Kumar, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1836–1842.
14. S. Qutubuddin, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4923–4931.
15. H. W. Chen, T. P. Lin, F. C. Chang, *Polymer*, 43 (2002) 5281–5288.
16. D. Kumar, S. A. Hashmi, *J. Power Sources*, 195 (2010) 5101–5108.
17. S. Ramesh, R. Shanti, R. Durairaj, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 1357–1363.
18. S.M. Tan, M. R. Johan, *Ionics*, 17 (2011) 485–490.
19. S. Rajendran, V. S. Bama, M. R. Prabhu, *Ionics*, 16 (2010) 27–32.
20. D. Shanmukaraj, G. X. Wang, R. Murugan, H. K. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, 69(2008) 243–248.
21. S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 641–649.
22. S. Ahmad, T. K. Saxena, S. Ahmad, S. A. Agnihotry, *J. Power Sources*, 159 (2006) 205–209.
23. R. J. Sengwa, S. Choudhary, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 765–774.
24. S. Long, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ion.*, 161 (2003) 105–112.
25. P. J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, *Nature Mater.*, 3 (2004) 476–481.
26. P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13590–13591.
27. L.-Z. Fan, J. Maier, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1753–1756.

28. Q. Li, J. Zhao, B. Sun, B. Lin, L. Qiu, Y. Zhang, X. Chen, J. Lu, F. Yan, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 945–950.