

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究-期末報告

混成系統(固/液/膠態)之鋰電池用固態電解質薄膜研究

Development of Hybrid electrolyte Systems (solid /liquid-state/gel) for  
Lithium Batteries

計畫編號： 107A022

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)33663020

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

研究期程：中華民國 107 年 4 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 40 萬元

核研所聯絡人員：陳孟忻

報告日期：107 年 12 月 20 日

# 目錄

中文摘要.....	3
英文摘要.....	4
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、計畫緣起.....	5
二、計畫目的.....	6
貳、研究方法與過程.....	9
參、主要發現與結論.....	11
一、WO <sub>3</sub> /ITO 電極之選擇.....	11
二、NiO/ITO 電極之選擇.....	14
三、互補式 WO <sub>3</sub> /NiO 元件：液態電解質和膠態電解質之比較.....	18
四、結論與成果評估.....	27
五、參考文獻.....	29

## 中文摘要

本計畫擬開發混成式(液膠態及膠固態)離子型電解質應用於電致變色元件(節能)或鋰電池薄膜(儲能),以克服傳統液態電解質可能產生一些負面影響,例如:有機溶劑的揮發、液態電解質的洩漏等缺點及混成式電解質達到良好的機械強度、熱穩定性、以及穩定的操作電位窗。本研究擬針對以高密度電漿鍍製氧化著色電致色氧化鎳(Nickel oxide, NiO)薄膜以及還原著色三氧化鎢(Tungsten oxide, WO<sub>3</sub>)薄膜,組合成互補式電致變色元件(Complementary electrochromic device, ECD),此互補式電致變色元件亦可應用於相類似離子型之鋰電池薄膜研究。本研究計劃工作主軸為改變三種混成式電解質的型態: (1) 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVdF-HFP); (2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA); (3) 聚乙二醇 (Poly(ethylene glycol), PEO)。由型態(1) PVdF-HFP 離子型電解質與核能提供 WO<sub>3</sub>/ITO 電極和 NiO/ITO 電極,所組成互補式電致變色元件可於電位窗-3.0 ~ 1.0 V 之間驅動。整體 ECD 元件表現可得到較佳離子導離率,其值為 8.02 mS/cm 並且元件變色特性在波長為 650 nm 下,穿透度變化值為 42.36%。在長期穩定性上,經過 500 圈之長期穩定測試結果後,在 650 nm 波長下可維持 99.1%的穿透度變化值,顯示本計畫開發之膠態電解質所組成的元件大幅改善長期穩定性不佳之特性。

## 英文摘要

The projection was developed hybrid ionic electrolytes (liquid/gel-state and gel/solid-state) for electrochromic device (energy saving) or lithium battery films (energy storage) to overcome some of the negative effects of traditional liquid electrolytes, such as: organic disadvantages such as volatilization of solvent, leakage of liquid electrolyte, and mixed electrolyte achieve good mechanical strength, thermal stability, and stable operating potential window. In this study, we prepared a complementary electrochromic device (ECD) with  $\text{WO}_3$  and NiO films were used as the reduction-colored and oxidation-colored electrode materials, which are fabricated by high-density plasma plating to combine complementary ECD can also be applied to the similar type of lithium ion battery films. This report was investigated with three different of mixed electrolytes: (1) Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVdF-HFP); (2) Polymethyl Poly(methyl methacrylate), PMMA; (3) Poly(ethylene glycol), PEO. The complementary ECD is composed of type (1) PVdF-HFP ionic electrolyte and  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  and NiO/ITO films provided by INER. The performance of ECD demonstrated optical contrast of 42.36% at the wavelength of 650 nm. During the durability test, the transmittance change value of 99.1% can be maintained at 650 nm after 500 cycles, ECD has greatly improved the long-term stability characteristics.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

自從電致色變技術<sup>[1-7]</sup>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<sup>[8]</sup>。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<sup>[9]</sup>，接下來為汽車玻璃、飛機玻璃、居家玻璃等。

近年來由於環保與節能議題使得電致色變元件的技術逐漸受到重視，將電致色變元件應用於智慧型窗戶 (Smart window)與光調節元件成為一個新趨勢。電致色變節能窗戶 (Electrochromic energy saving window)是一種可透過對窗戶施予電位進而調整其顏色及對光源穿透度之大尺寸玻璃顯示元件<sup>[10]</sup>，可藉由提供其少量的電能，而有效減少太陽光進入室內的熱量，並同時具有高度操作自由性，因此電致色變節能窗戶又稱為智慧型窗戶，亦是當前全球節能科技研發重點之一。此外，電致色變元件可將接收之電能，藉由離子嵌入電致色變薄膜或是離子吸附於電極表面而將電能儲存，並表現在其光學變化上，故其若與太陽能電池等搭配，亦可作為一儲能元件。電致色變元件已發展數十年，而評定一電致色變元件的表現，所需要考慮的因素包含了它的長期穩定性、操作性、以及其在電極上修飾之電致色變材料等各方面的表現。

2010年，加拿大的 Chabot university，使用 SAGE 公司<sup>[11]</sup>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。

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，還有許多潛力應用亦被開發，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、計畫目的

電致色變元件為一個多層的電化學元件，其結構可分為：(1) 工作電極層(主要電致色變層)；(2) 輔助電極層；(3) 導離電解質層；(4) 導電玻璃層。輔助電極層和工作電極所搭配之電致色變元件，這種所構裝之元件稱之為「互補式電致色變元件(Complementary electrochromic devices)」，互補式電致色變元件陽極與陰極會同時著色及同時去色。在兩電極上皆塗佈具有電化學活性材料時，可避免輔助電極與電解質發生副反應，進而增加元件壽命、提高著色效率等。但輔助電極層所可反應之電量必須與工作電極層的電量互相搭配，否則在此搭配過程中，即有可能犧牲其

中一邊電極的顏色變化。目前常見的電致色變材料可概分為下列三類：(1)金屬氧化物、(2)過度金屬撮合物、(3)有機小分子與高分子材料，本計畫所選擇的電致色變材料為金屬氧化物，其中工作電極為三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )和輔助電極為氧化鎳( $\text{NiO}$ )。

而在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。

一般而言，傳統液態電解質可能產生一些負面影響，例如：有機溶劑的揮發、液態電解質的洩漏等缺點。為了將電致色變元件更適合產業化，越來越多研究團隊研究朝向半固態、固態電解質的方向改善。其中，高分子電解質由於擁有穩定的電化學性質、良好的導離度，故被廣泛的應用於電化學相關領域中，由其在鋰離子電池以及電致色變元件領域。在電致色變領域中，電解質最大的限制除了擁有高導離度以外便是必須有透明性質。電解質開發的終極目標便是製程容易，最好是可以由捲式、溼式製程製備，以利開發大面積或可撓式電致色變元件。同時，膠態或固態電解質可以取代傳統孔洞隔離膜的角色，並同時提供良好的機械強度、熱穩定性、以及穩定的操作電位窗。一般高分子電解質可分為以下四種：(a)固態高分子電解質(b)膠態高分子電解質(c)聚電解質(d)複合式高分子電解質。

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) 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物

(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVdF-HFP)；(2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)；(3) 聚乙二醇 (Poly(ethylene glycol), PEO)。

PVdF-HFP 是一種高度非反應性熱塑性含氟聚合物，可溶於一般之有機液態電解質。其玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 約為  $-35^{\circ}\text{C}$ ，結晶度通常為 50–60%，具有彈性、低重量、低導熱性、高耐化學腐蝕性以及耐熱性等多重優良性質，添加進 Acetonitrile (ACN) 或 Propylene carbonate (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。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，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。PVdF-HFP 時常做為標準粘結劑應用於鋰離子電池，之所以用於鋰離子電池是因為其在電池充放電的電勢範圍內具有化學惰性並且不會與電解質或鋰反應。

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 PVdF-HFP，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 PVdF-HFP 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 90% 的特性，並且 PVdF-HFP 可以提高溶劑之閃燃點，穩定減少電解質之揮發，故 PVdF-HFP 是相當理想的膠態電解質添加物。



## 貳、研究方法與過程

本實驗第一階段由核能所提供的三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )透過電漿製程於 ITO 基材上製作之電極，在不同的鋰離子電解質( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ )下找出最佳鋰離子系統，並置換成膠態和半固態電解質以改善電致色變材料穩定性，以電化學量測特性與分析。本實驗選用不同的鋰離子電解質( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ )溶於無水 Propylene Carbonte (PC)濃度為 0.1M，以厚度為 260 nm 之  $\text{WO}_3$ /ITO 電極作為工作電極、白金(Pt)電極作為輔助電極以及參考電極為  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極，以三極式系統在-1.0 V ~ 0 V 的電位窗量測  $\text{WO}_3$ /ITO 電極的電化學特性與光學特性分析，找出適合  $\text{WO}_3$ /ITO 電極的鋰離子電解質。

本實驗第二階段由核能所提供的氧化鎳( $\text{NiO}$ )透過電漿製程於 ITO 基材上製作之電極，在第一季期中報告中，三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )之最佳鋰離子系統在過氯酸鋰電解質( $\text{LiClO}_4$ )下，因此，在氧化鎳( $\text{NiO}$ )系統中，以  $\text{LiClO}_4$  選為主要電解質，並置換成膠態和半固態電解質以改善電致色變材料穩定性，以電化學量測特性與分析。本實驗以鋰離子電解質( $\text{LiClO}_4$ )溶於無水 Propylene Carbonte (PC)濃度為 0.1M，以不同厚度(60、100、200 nm)之  $\text{NiO}$ /ITO 電極作為工作電極、白金(Pt)電極作為輔助電極以及參考電極為  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極，以三極式系統在-0.5 V ~ 1.0 V 的電位窗量測  $\text{NiO}$ /ITO 電極的電化學特性與光學特性分析，找出適合  $\text{NiO}$ /ITO 電極的厚度。

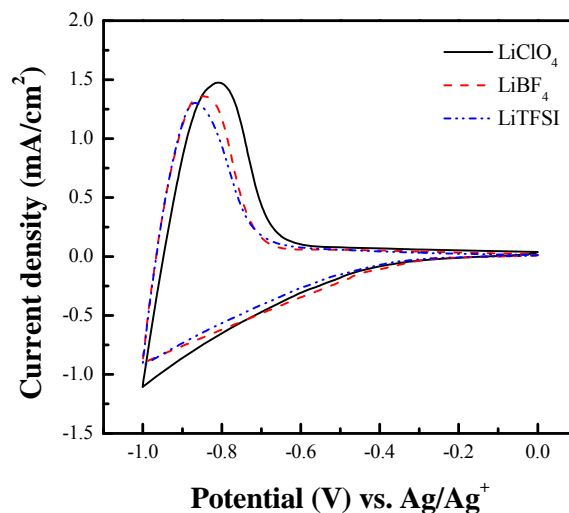
本實驗最終階段由核能所提供的三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )和氧化鎳( $\text{NiO}$ )透過電漿製程於 ITO 基材上製作之電極，而在前兩季期中報告中，三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )之最佳鋰離子系統在過氯酸鋰電解質( $\text{LiClO}_4$ )下，氧化鎳( $\text{NiO}$ )

之最佳厚度為 100 nm，因此，在元件系統中，100 nm 厚度之氧化鎳(NiO)和三氧化鎢(WO<sub>3</sub>)做搭配，並以 LiClO<sub>4</sub> 選為主要電解質，再置換成膠態和半固態電解質以改善電致色變材料穩定性，以電化學量測特性與分析。本實驗以鋰離子電解質(LiClO<sub>4</sub>)溶於無水 Propylene Carbonte (PC)濃度為 0.1M，以 WO<sub>3</sub>/ITO 電極作為工作電極、NiO/ITO 電極作為對電極，以元件系統下量測 WO<sub>3</sub>/NiO 元件的電化學特性與光學特性分析，再加入 5 wt%的高分子 PVdF-HFP 以改善 WO<sub>3</sub>/NiO 元件的穩定性。

### 參、主要發現與結論

#### 一、WO<sub>3</sub>/ITO 電極之選擇

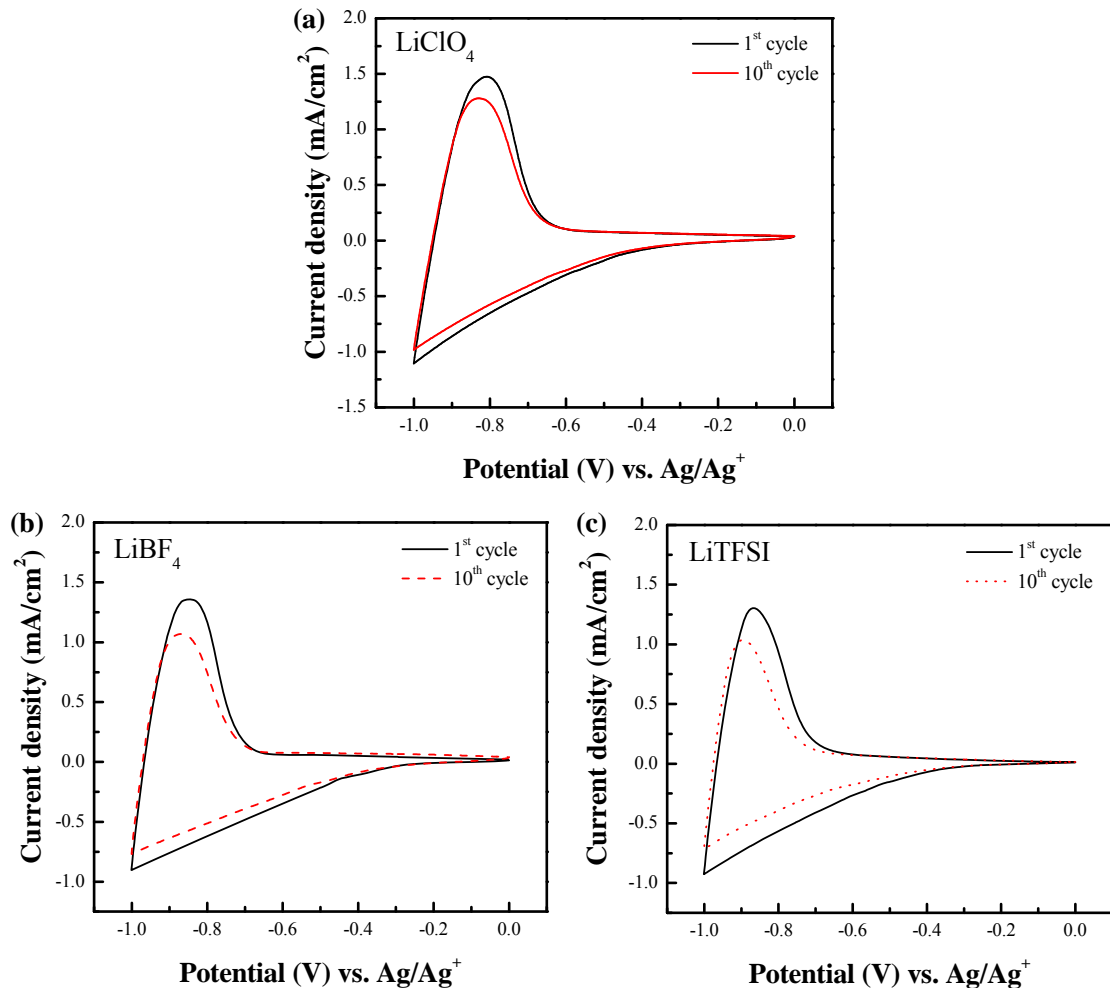
WO<sub>3</sub>/ITO 電極在不同的鋰離子電解質(LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI)系統下，量測 CV 以觀察 WO<sub>3</sub>/ITO 電極的電化學反應，如圖一所示。由圖一可觀察到，WO<sub>3</sub>/ITO 電極之氧化還原電位分別在-0.8 V 和-1.0 V。在 LiClO<sub>4</sub> 電解質的系統中，反應電量相對於 LiBF<sub>4</sub> 和 LiTFSI 電解質系統較高，表示在相同的電位窗下，WO<sub>3</sub>/ITO 電極在 LiClO<sub>4</sub> 電解質系統中，電解質離子較容易於 WO<sub>3</sub>/ITO 電極膜中進出進而反應更多的電量。



圖一 WO<sub>3</sub>/ITO 電極在不同的鋰離子電解質(LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI)系統下之 CV 圖。

圖二為 WO<sub>3</sub>/ITO 電極在不同的鋰離子電解質(LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI)系統下，掃描 10 圈後的 CV 圖。WO<sub>3</sub>/ITO 電極在不同的鋰離子電解質中，連續掃描 10 圈後可以觀察到，WO<sub>3</sub>/ITO 電極在 LiClO<sub>4</sub> 電解質系統中，相較於其他電解質系統，其氧化還原反應要為穩定，經掃描 10 圈

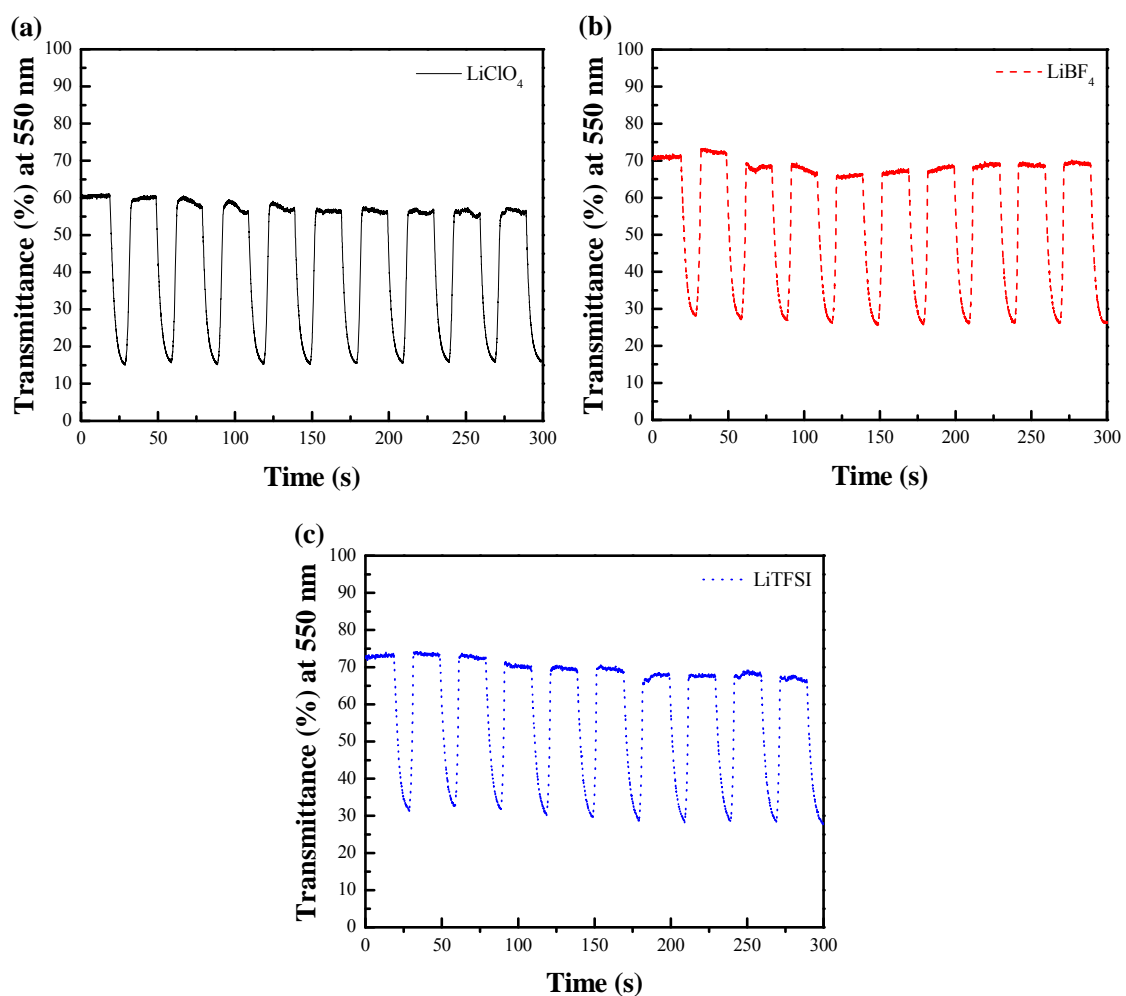
CV 後， $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極的衰退現象幅度不大，但還是有衰弱的現象產生。



圖二  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在(a)  $\text{LiClO}_4$ 、(b)  $\text{LiBF}_4$ 、(c)  $\text{LiTFSI}$  電解質系統下之 10 圈掃描 CV 圖。

圖三為  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在不同的鋰離子電解質( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ )系統下，連續切換操作電壓於  $-1.0\text{ V} \sim 0\text{ V}$  之間，從表一結果可以得到  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極於波長  $550\text{ nm}$  下， $\text{LiClO}_4$  電解質系統中，具有高達 45.4% 的穿透度變化( $\Delta T$ )，此波長剛好是人類眼睛對顏色改變最敏感的區間。 $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在不同的鋰離子電解質系統下，其著色態之響應時間( $t_c$ )

皆約 6.4 ~ 6.9 s，而其去色態之響應時間( $t_b = 4$  s)較  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在  $\text{LiBF}_4$  電解質系統之響應時間(6.6 s)短；雖  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在  $\text{LiTFSI}$  電解質系統之響應時間(2.6 s)最短，但其穿透度變化相較最低( $\Delta T = 41.5\%$ )；同時，表一顯示  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在不同的鋰離子電解質系統中，其著色效率( $\eta$ )，當中  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在  $\text{LiClO}_4$  電解質系統中具有較高的著色效率，亦表示  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極以最小的電量達到最大的穿透度變化。



圖三  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在(a)  $\text{LiClO}_4$ 、(b)  $\text{LiBF}_4$ 、(c)  $\text{LiTFSI}$  電解質系統下之穿透度變化圖。

表一  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極在不同的鋰離子電解質系統下之穿透度變化。

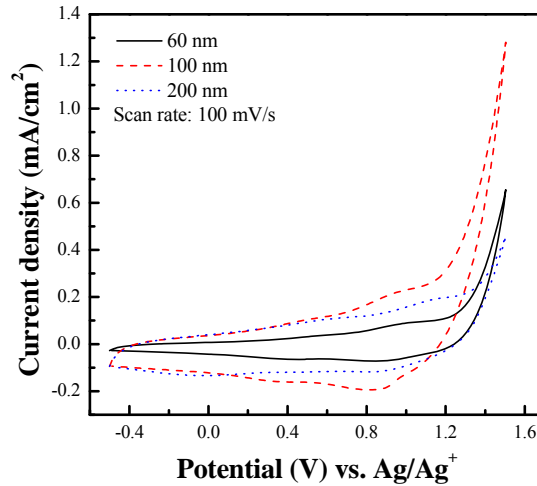
Electrolyte	$\tau_b$ (s)	$\tau_c$ (s)	$T_b$ (%)	$T_c$ (%)	$\Delta T$ (%)	$\eta$ ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )
LiClO <sub>4</sub>	4	6.7	60.5	15.1	45.4	20.90
LiBF <sub>4</sub>	6.6	6.4	71.1	28.2	42.9	18.62
LiTFSI	2.6	6.9	73.1	31.6	41.5	16.83

總結上述結果，選擇 LiClO<sub>4</sub> 作為 WO<sub>3</sub>/ITO 電極之電解質，並將其轉變為膠態電解質系統，以改善 WO<sub>3</sub>/ITO 電極的著、去色響應時間和穿透度變化。

## 二、NiO/ITO 電極之選擇

NiO/ITO 電極在不同厚度(60、100、200 nm)下，量測 CV 以觀察 NiO/ITO 電極的電化學反應，如圖四所示。根據文獻報導<sup>[30]</sup>，NiO/ITO 電極在電位窗-0.3V 至 1.3V 之間有明顯的兩對氧化還原對，其為 Faradic 行為和 Pseudo-capacitive 行為，且隨著電極表面上之 NiO 膜厚度增加，其氧化還原對會越明顯；由圖四可觀察到，NiO/ITO 電極之氧化還原對在電位 0.6V 和 1.1V 之間可以觀察到且很微小，原因在於電極表面上之 NiO 膜厚度太薄；其次，根據文獻<sup>[30]</sup>隨著 NiO 的膜厚增加，反應電量應該隨之增加，氧化還原對會越明顯，但在 NiO 的膜厚為 200 nm 時，其電量卻小於膜厚 100 nm，因此推斷可能 200 nm 之 NiO 膜在電弧電漿製程所使用的電流量與其二較大，以致於 NiO 膜之孔隙度較密，使電解質離子不易擴散到 NiO 膜的深層進行反應。在 LiClO<sub>4</sub> 電解質的系統中，厚度為 100 nm 之 NiO/ITO 電極的反應電量高於厚度為 60 nm 和 200 nm，

其中，200 nm 之 NiO 膜推斷為孔隙度較密。

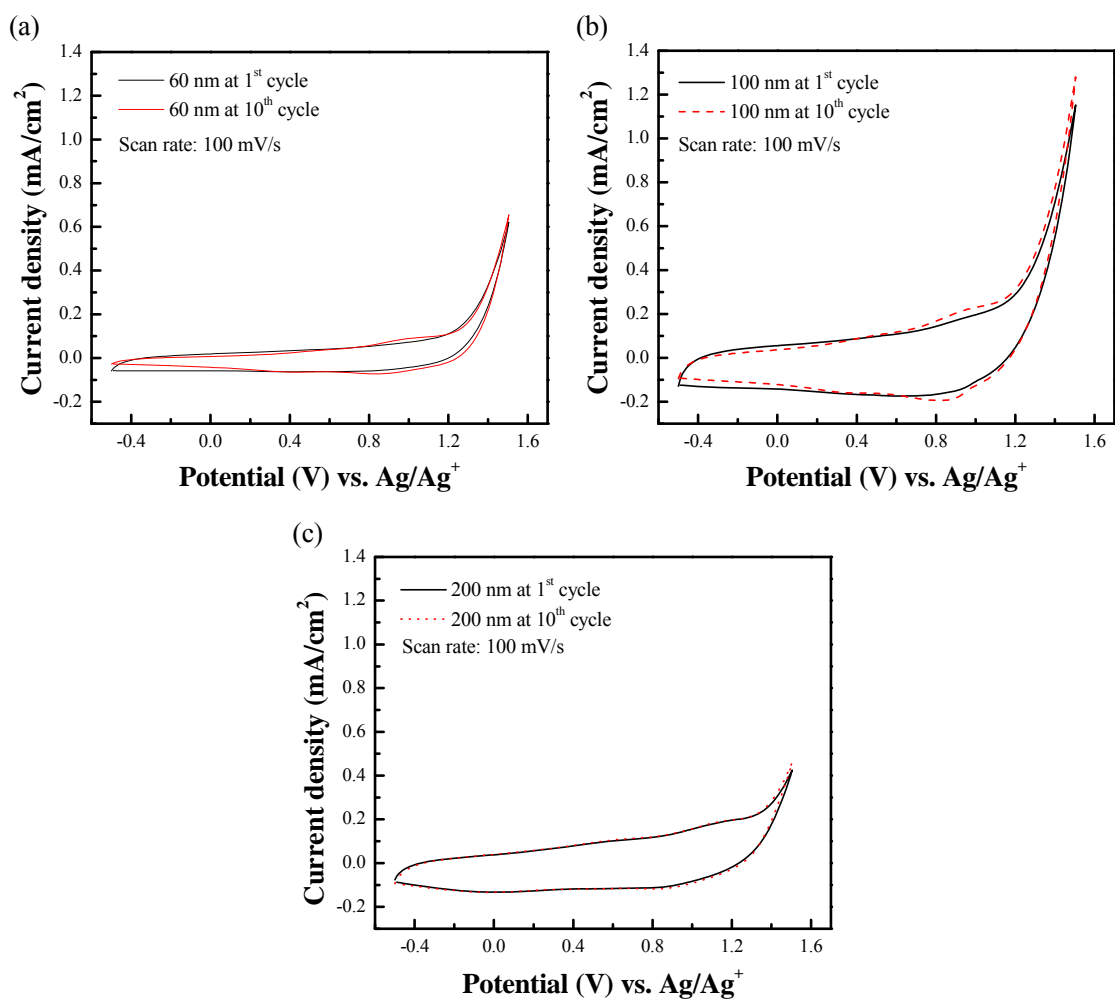


圖四 不同厚度之 NiO/ITO 電極在 LiClO<sub>4</sub> 電解質系統下之 CV 圖。

圖五為 NiO/ITO 電極在不同厚度(60、100、200 nm)下，掃描 10 圈後的 CV 圖。NiO/ITO 電極在連續掃描 10 圈後可以觀察到，厚度為 60 nm 和 100 nm 之 NiO/ITO 電極在 10 圈後，其氧化還原對逐漸明顯，表示電解質離子擴散到 NiO 膜的深層進行反應，讓反應更完全，經掃描 10 圈 CV 後，NiO/ITO 電極的反應電量幅度增加，但其中厚度為 200 nm 之 NiO 膜經掃描 10 圈 CV 後依舊沒有明顯的氧化還原對，原因為 NiO 膜之孔隙度較密，使電解質離子不易擴散到 NiO 膜的深層進行反應。

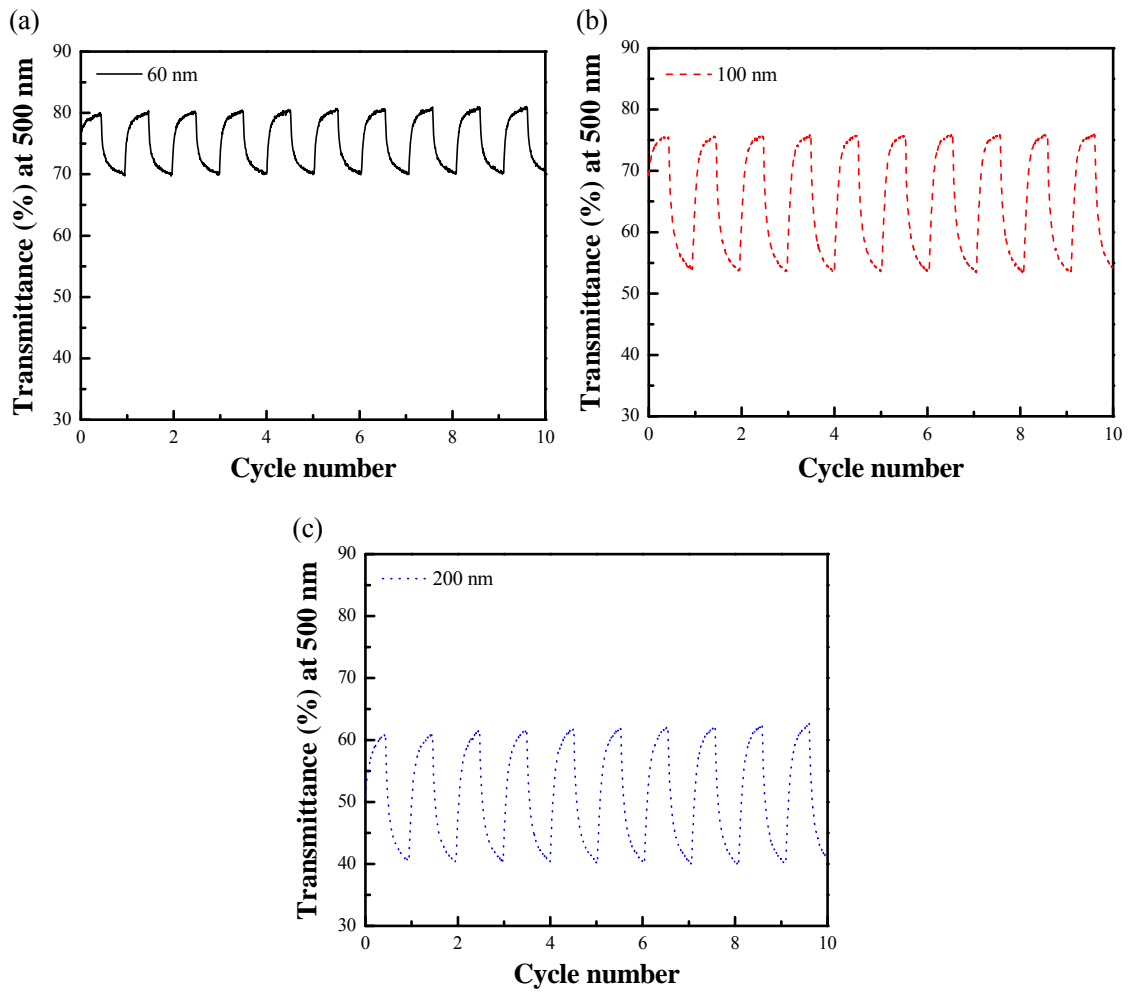
圖六為 NiO/ITO 電極在不同厚度(60 nm、100 nm、200 nm)下，連續切換操作電壓於-0.5 V ~ 1.5 V 之間，從表二結果可以得到 NiO/ITO 電極於波長 500 nm 下，厚度為 100 nm 和 200 nm 之 NiO/ITO 電極，具有高達 21.4%和 20.5%的穿透度變化( $\Delta T$ )，此波長剛好是人類眼睛對顏色改變最敏感的區間。NiO/ITO 電極在不同的厚度量測下，其著色態之響應時間( $t_c$ )皆約 6.3 ~ 7.2 s，而其去色態之響應時間( $t_b$ ) 皆約 5.7 ~ 6.9 s；

同時，表二顯示 NiO/ITO 電極在不同的厚度中，其著色效率( $\eta$ )，當中以 100 nm 之 NiO/ITO 電極具有較高的著色效率( $\eta = 67.9 \text{ cm}^2/\text{C}$ )，亦表示 NiO/ITO 電極以最小的電量達到最大的穿透度變化；雖然 200 nm 之 NiO/ITO 電極也具有較佳的  $\Delta T$ ，但其反應電量相較於 100 nm 之 NiO/ITO 電極來得大，原因在於其孔隙度較密，電解質離子不易擴散到 NiO 膜的深層進行反應，相對電阻變大而反應電量變大。



圖五 不同厚度(a)60 nm、(b)100 nm、(c)200 nm 之 NiO/ITO 電極之 10 圈掃描 CV 圖。





圖六 不同厚度(a)60 nm、(b)100 nm、(c)200 nm 之 NiO/ITO 電極之穿透度變化圖。

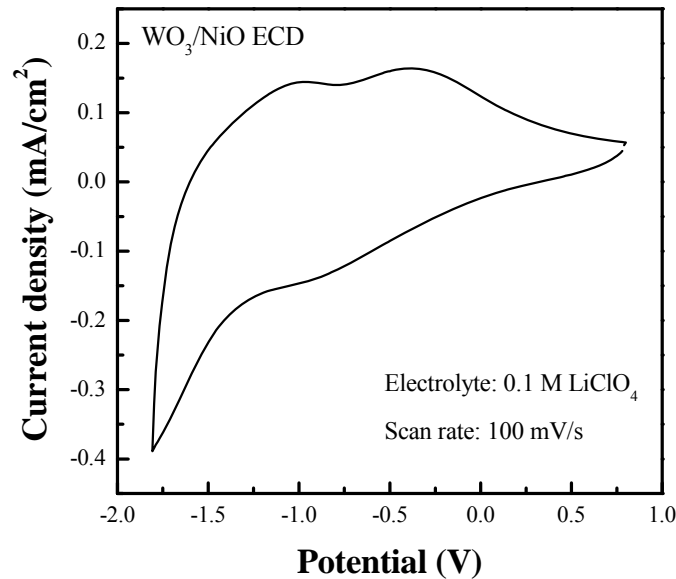
表二 NiO/ITO 電極在不同的鋰離子電解質系統下之穿透度變化。

厚度 (nm)	$\tau_b$ (s)	$\tau_c$ (s)	$T_b$ (%)	$T_c$ (%)	$\Delta T$ (%)	$\eta$ ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )
60	5.9	6.3	79.7	70.1	9.6	39.0
100	5.7	6.9	75.4	54.0	21.4	67.9
200	6.9	7.2	61.0	40.5	20.5	22.4

總結上述結果，選擇 100 nm 之 NiO/ITO 電極，並將其電解質轉變為膠態電解質系統，以改善 NiO/ITO 電極的著去色響應時間和穿透度變化。

### 三、互補式 WO<sub>3</sub>/NiO 元件：液態電解質和膠態電解質之比較

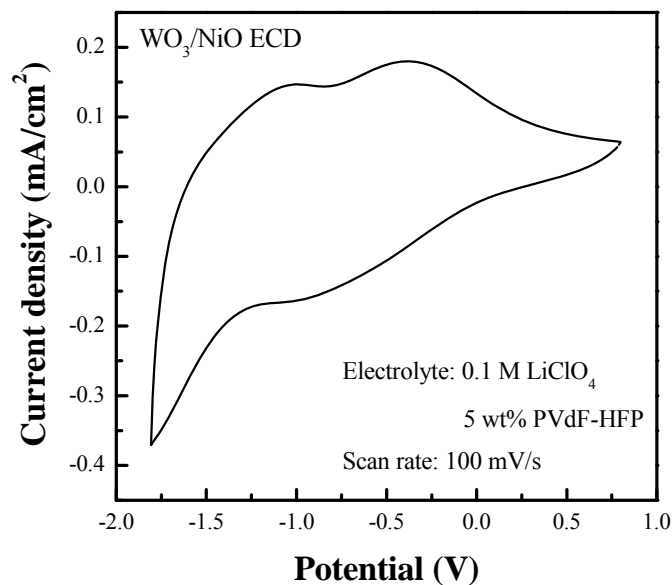
WO<sub>3</sub>/NiO 元件於液態是電解質系統下，量測 CV 以觀察 WO<sub>3</sub>/NiO 元件的電化學反應，如圖七所示。電位窗為 0.7 ~ -1.8 V 下，由 CV 中可以觀察到 WO<sub>3</sub>/NiO 元件有兩對氧化還原對分別是 WO<sub>3</sub> 和 NiO 電極，但在電位為 -1.8 V 時，沒有明顯的還原峰，此為 WO<sub>3</sub> 電極的還原電位，當電壓施加大於 -2.0 V 時，元件中開始產生微小的氣泡，為了改善此現象，將電解質加入 5 wt% 的高分子 PVdF-HFP，並在量測 CV，如圖八所示。



圖七 WO<sub>3</sub>/NiO 元件於液態電解質系統下之 CV 圖。

圖八為 WO<sub>3</sub>/NiO 元件在膠態電解質系統下量測之 CV 圖，由圖可

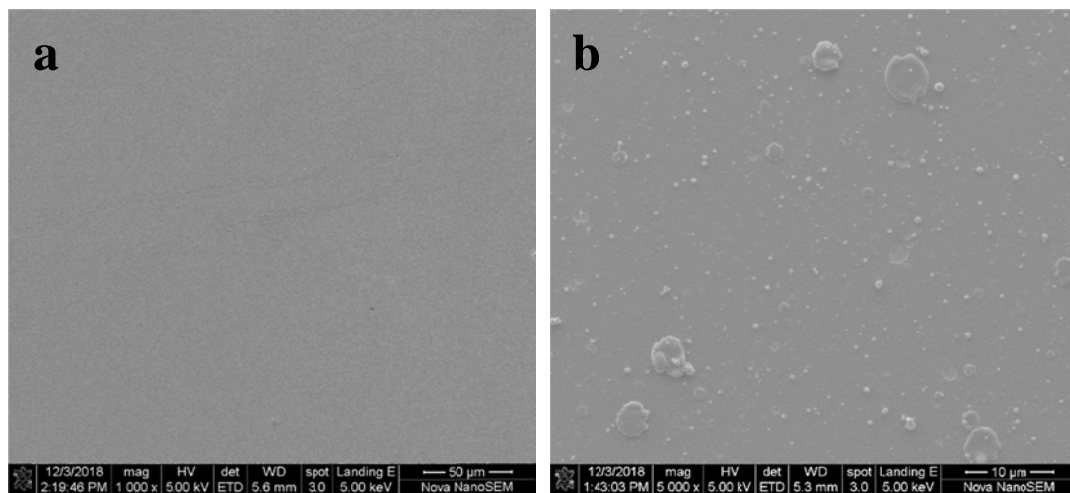
見，加入 5 wt% 的高分子 PVdF-HFP 之後，其氧化還原之電為並未改變太多，但再次嘗試將電壓施加 -2.0 V 以上時，依舊觀察到微小氣泡的產生。為了瞭解此現象的發生，分別將  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極和  $\text{NiO}/\text{ITO}$  電極進行材料鑑定。



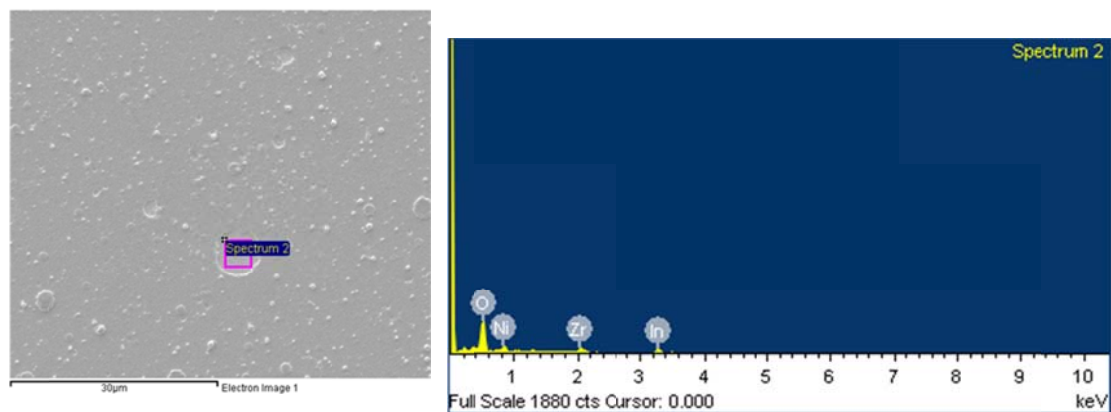
圖八  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於膠態電解質系統下之 CV 圖。

圖九為  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極和  $\text{NiO}/\text{ITO}$  電極之 SEM 圖，在 SEM 的觀察下， $\text{WO}_3/\text{ITO}$  電極是一顆粒分布均勻的電極表面，反之，在  $\text{NiO}/\text{ITO}$  電極的表面上卻可以發現有許多微小的坑洞。以這些坑洞為觀察目標進行 EDS 可以發現此坑洞底部是 ITO 的表面，如圖十所示。由 EDS 數據結果發現，這些坑洞的原素以 ITO 佔大部分的比例，只有微小的比例為  $\text{NiO}$ 。因此，可以藉此得知為何在量測 CV 時，若施加大於 -2.0 V 的電壓會產生許多微小氣泡的原因，因為這些坑洞讓電解質中的離子直接與 ITO 產生反應，進而造成  $\text{NiO}$  的解離。圖十一為  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件產生微

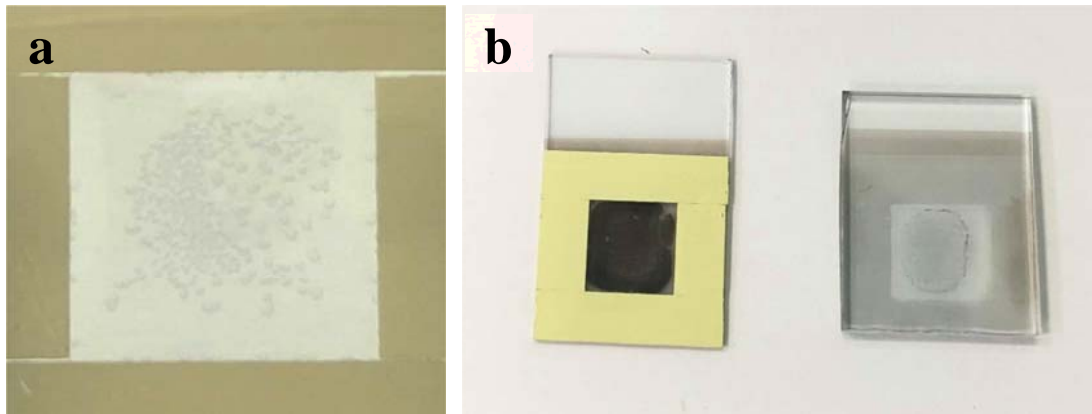
小氣泡和經過 500 圈 CV 掃描測試後的實際圖，在 NiO/ITO 電極之反應面積的表面可以觀察到其與周圍產生色差，亦變為玻璃表面的透明度，可以判斷 NiO 已從 ITO 表面上解離，當元件在施加-2.0 V 以上進行操作時，此現象也可以觀察到。為了讓這些坑洞中的 ITO 不被離子進行反應，於電解質中添加 Ferrocene (Fc) 作為 mediator 來改善此現象。



圖九 (a) WO<sub>3</sub>/ITO 電極、(b) NiO/ITO 電極之 SEM 圖。

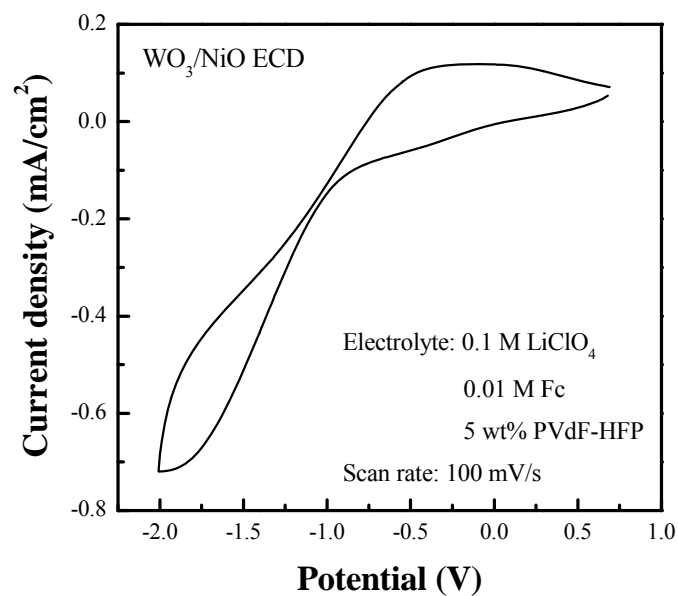


圖十 NiO/ITO 電極之 EDS 圖。



圖十一  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件(a)小氣泡產生(b)經過 500 圈 CV 測試之實際圖。

於電解質中添加 0.01 M Fc 的  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件之 CV 量測，如圖十二所示。由圖顯示，添加 0.01 M Fc 後的 CV 曲線圖和未添加之 CV 圖有很大的差異，原因在於 Fc 亦是一氧化還原材料，為了不讓電解質中的離子與 ITO 進行反應，取而代之的是 Fc，因此 NiO 的氧化還原峰被削弱，而 Fc 的氧化還原峰增強，但  $\text{WO}_3$  的還原峰並未被 Fc 的添加後而影響到，且改善了微小氣泡的產生。

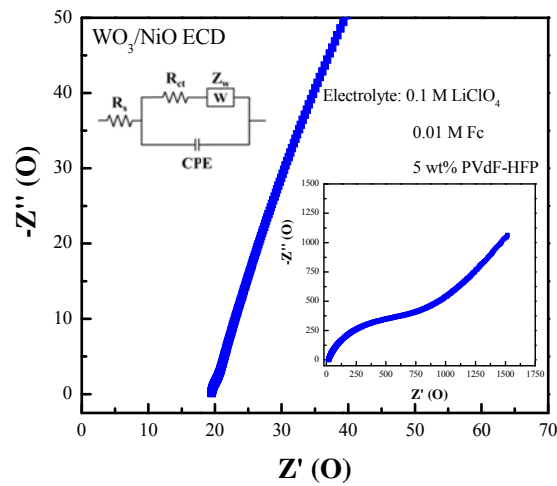


圖十二  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於添加 0.01 M Fc 的膠態電解質系統之 CV 圖。

圖十三為  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件在添加 mediator 之膠態電解質系統下量測之 EIS 圖，量測的阻抗圖經過公式(1)計算：

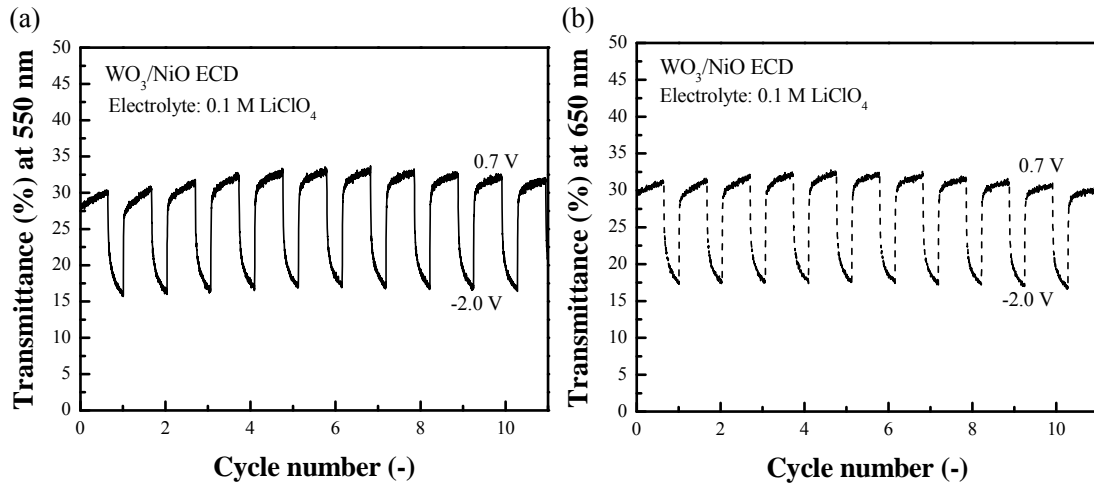
$$\sigma = \frac{L}{R_s \times A} \quad (1)$$

L(厚度)為  $60 \mu\text{m}$ ，A(反應面積)為  $1 \text{ cm}^2$ ， $R_s$  為 series resistance，標準液使用導離度為  $12.9 \text{ mS/cm}$ ，即可得出元件中電解質之導離度為  $8.02 \text{ mS/cm}$ 。由此可知，添加 mediator 之膠態電解質有較佳的離子導離度。

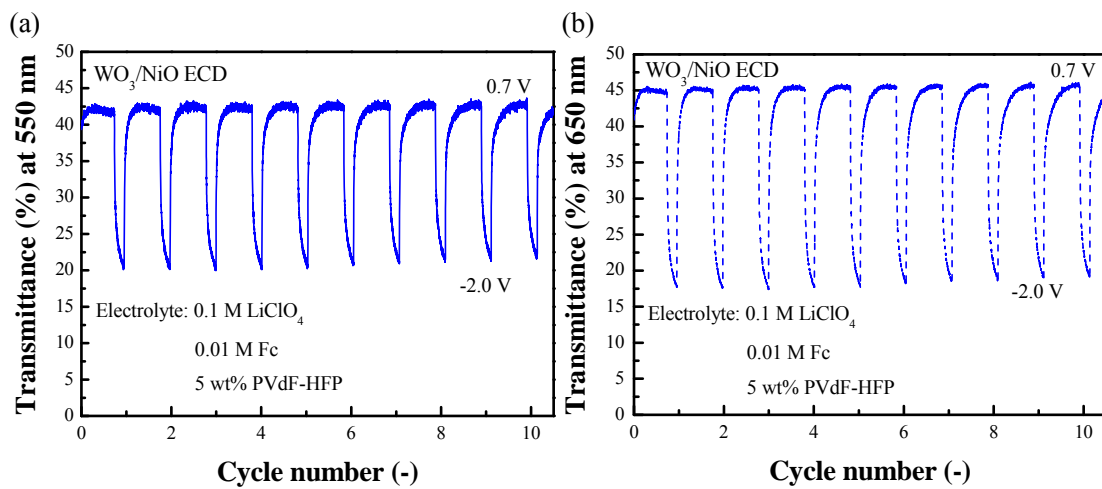


圖十三  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於膠態電解質系統之 EIS 圖。

為了比較  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件在液態電解質和添加  $0.01 \text{ M Fc}$  之膠態電解質於光學特性之差異，將量測其穿透度變化、響應時間和長期穩定性。圖十四為  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於液態電解質系統下量測的穿透度變化圖和圖十五為  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於膠態電解質系統下量測的穿透度變化圖，由圖可計算出穿透度變化值和著去色之響應時間，並整理於表三。



圖十四  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於液態電解質系統下之穿透度變化圖。



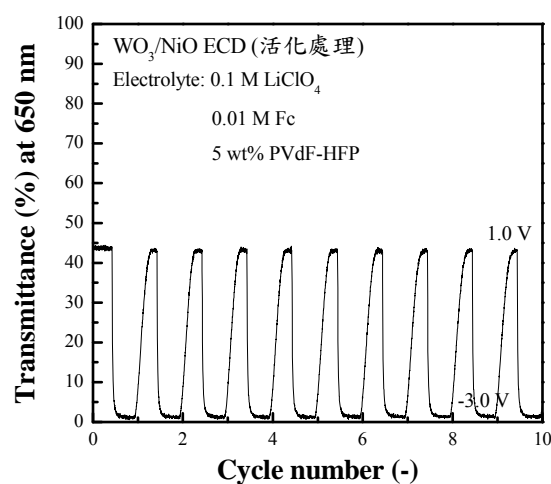
圖十五  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於膠態電解質系統下之穿透度變化圖。

$\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件之穿透度變化值和著去色之響應時間在經過計算後可以了解，當  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件在液態電解質系統中，其在特定波長 550 和 650 nm 下，只有 14.09% 和 13.56% 的穿透度變化值，且在去色態之響應時間卻需要花費 17 至 23 秒的時間，而在去色態的穿透度亦不高，僅有 30.03% 和 31.04% 的透明度，若要做為應用上較不適合。當電解質改

為膠態電解質，並添加 mediator 於電解質中，WO<sub>3</sub>/NiO 元件分別在波長 550 和 650 nm 下，其穿透度變化值分別提升至 21.21%和 27.02%，與文獻之最大穿透度變化( $\Delta T = 28\%$ )比較<sup>[30]</sup>，並無很大的差異。元件之穿透度變化未高達 40%以上的原因在於 WO<sub>3</sub>/ITO 電極之氧化還原受限於 NiO/ITO 電極，因為兩電極之電量差異過大，以至於元件之穿透度變化不大，此現象亦在文獻中證實。

表三 WO<sub>3</sub>/NiO 元件在不同電解質系統下之光學特性。

電解質	Potential (V)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\tau_b$ (s)	$\tau_c$ (s)	T <sub>b</sub> (%)	T <sub>c</sub> (%)	$\Delta T$ (%)
液態	-2.0 ~ 0.7	550	23	13	30.03	15.94	14.09
		650	17	12	31.04	17.48	13.56
膠態	-2.0 ~ 0.7	550	9	11	41.72	20.51	21.21
		650	11	11	44.71	17.69	27.02



圖十六 活化之 WO<sub>3</sub>/NiO 元件於膠態電解質系統下之穿透度變化圖。

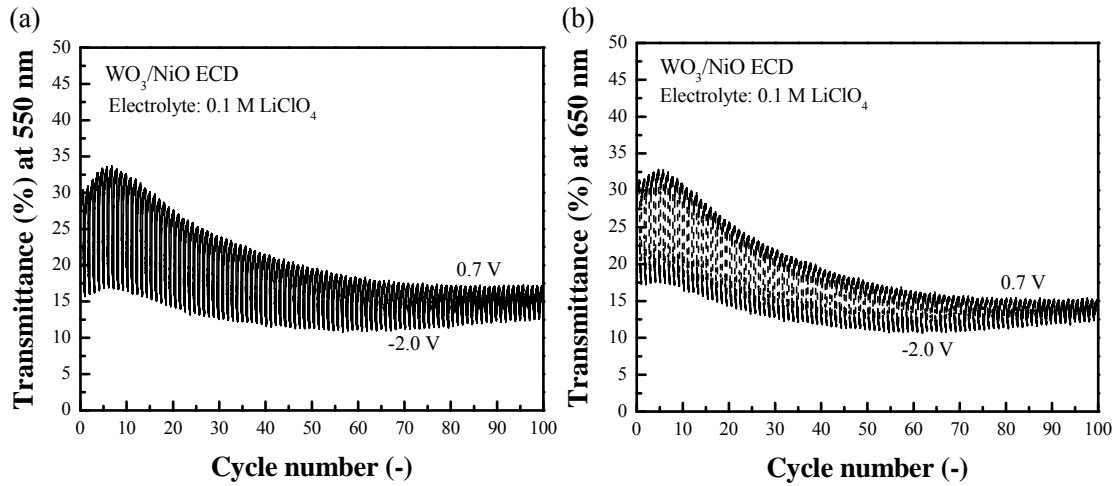


為了解決穿透度變化值無法達到 40%的狀況，嘗試將 NiO/ITO 電極使用 UV/Ozone 進行活化處理，時間為 30 分鐘。UV/Ozone 機制為將臭氧分解為氧分子(O<sub>2</sub>)與一個氧自由基(O\*)，此一氧自由基 (Oxygen Radical) 活性很強，在 UV 光照射下，會產生 OH<sup>-</sup>。此時 NiO 會轉為著色態的 NiOOH。再將經過活化處理後的 NiO/ITO 電極和 WO<sub>3</sub>/ITO 電極所組成的元件，在 605 nm 波長下，穿透度變化值從 27.02%，提升至 42.36%，大幅上升 15%左右的穿透度變化，如表四所示。

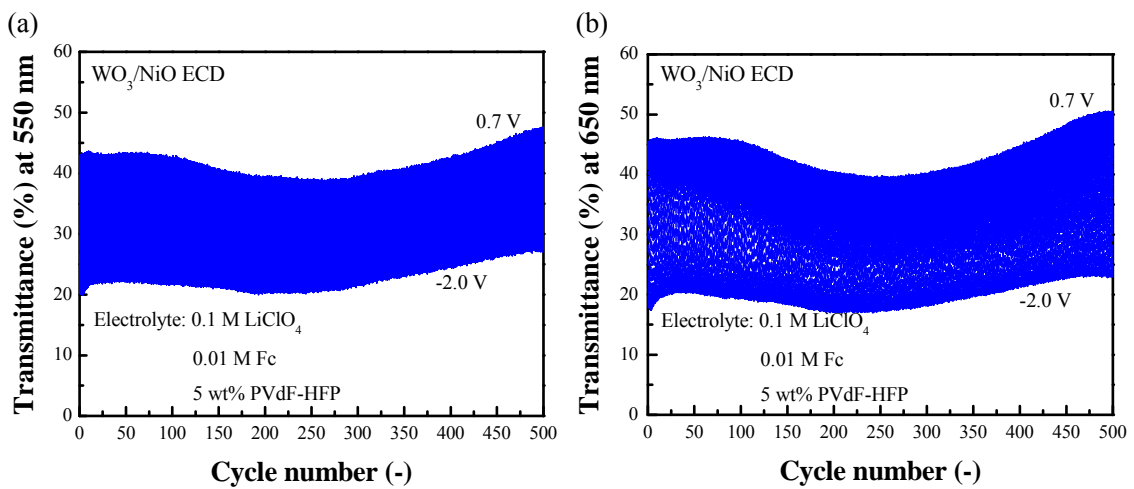
表四 WO<sub>3</sub>/NiO 元件經過活化處理前後之光學特性(膠態電解質系統)。

活化處理	Potential (V)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\tau_b$ (s)	$\tau_c$ (s)	T <sub>b</sub> (%)	T <sub>c</sub> (%)	$\Delta T$ (%)
無活化	-2.0 ~ 0.7	650	11	11	44.71	17.69	27.02
有活化	-3.0 ~ 1.0	650	35	15	43.59	1.23	42.36

膠態電解質的目的除了改善 NiO 從電極表面上脫落的現象之外，更是為了改善長期穩定性而開發的。圖十七為 WO<sub>3</sub>/NiO 元件於液態電解質系統下之長期穩定量測圖，其長期穩定測試中可以很明顯地觀察到，經過 50 圈的長期穩定測試已衰退至 50%的穿透度變化值。若於 WO<sub>3</sub>/NiO 元件中使用添加 0.01 M Fc 的膠態電解質，其長期穩定性經過 500 圈的長期穩定測試也沒有明顯的衰退現象，在 550 nm 波長下可維持 91.4%的穿透度變化值，在 650 nm 波長下可維持 99.1%的穿透度變化值，如圖十八所示，即可說明此計畫開發之膠態電解質大大改善 WO<sub>3</sub>/NiO 元件本身無法達到的長期穩定性。



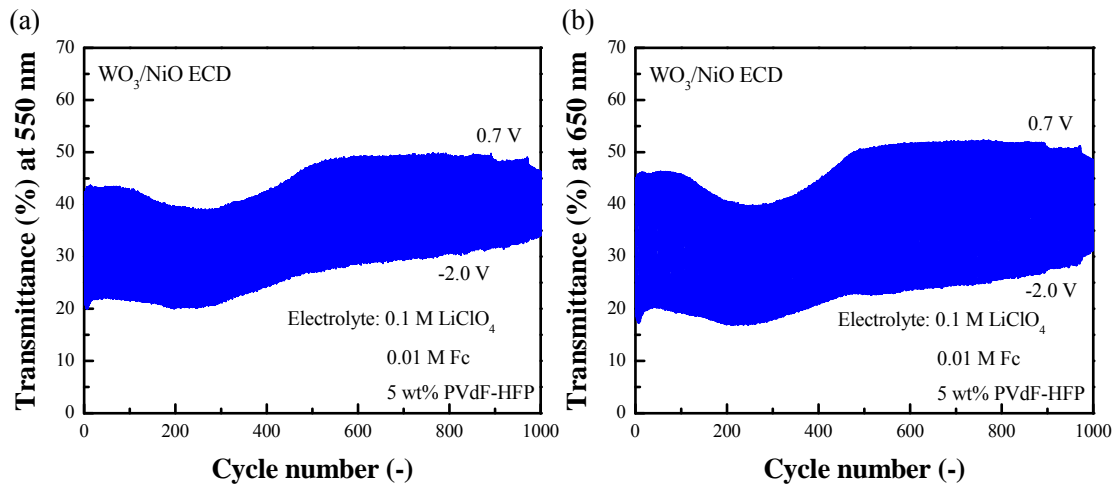
圖十七  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於液態電解質系統下之長期穩定量測圖。



圖十八  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件於膠態電解質系統下之 500 圈長期穩定量測圖。

由於  $\text{WO}_3/\text{NiO}$  元件中在膠態電解質中，經過 500 圈的長期穩定測試沒有明顯的衰退現象，於是嘗試 1,000 圈的長期穩定測試，如圖十九所示。在 550 nm 波長下可維持 52.3% 的穿透度變化值，在 650 nm 波長下可維持 61.6% 的穿透度變化值，與液態電解質相比，其長期穩定性皆能維持 50% 以上的穿透度變化值，如此證明，本實驗所開發的膠態電解

質不但改善 WO<sub>3</sub>/NiO 元件的長期穩定性，且經過 1,000 圈的長期穩定測試亦能維持 50% 以上的穿透度變化值。



圖十九 WO<sub>3</sub>/NiO 元件於膠態電解質系統下之 1,000 圈長期穩定量測圖

#### 四、結論與成果評估

本委託合作計畫中，受核研所實驗室之託。研究改變電解質的型態作為工作主軸。在混成式電解質的選擇上，以三種不同材料之電解質的型態：(1) 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVdF-HFP)；(2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)；(3) 聚乙二醇 (Poly(ethylene glycol), PEO) 進行 WO<sub>3</sub>/NiO 電極所組成互補式電致變色元件研究。由型態(1) PVdF-HFP 離子型電解質與核能提供以 200 nm 厚度之 WO<sub>3</sub> 電極薄膜可有效提升其著色效率為 106.51 cm<sup>2</sup>/C，比在液態電解質系統下提升至 5 倍的效率。以 100 nm 厚度 NiO 電極薄膜，可得到著色效率為 67.9 cm<sup>2</sup>/C。所組成互補式電致變色元件可於電位窗-3.0 ~ 1.0 V 之間驅動。整體 ECD

元件表現可得到較佳離子導離率，其值為 8.02 mS/cm 並且元件變色特性在波長為 650 nm 下，穿透度變化值為 42.36%。

## 五、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]. C. G. Granqvist, Electrochromic materials: Out of a niche, *Nat. Mater.*, 5 (2006) 89–90.
- [11]. SAGE, <http://sageglass.com>
- [12]. N. Shukla, A. K. Thakur, *Ionics*, 15 (2009) 357–367.
- [13]. N. Shukla, A. K. Thakur, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 921–932.
- [14]. M. Deka, A. Kumar, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1836–1842.
- [15]. S. Qutubuddin, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4923–4931.
- [16]. H. W. Chen, T. P. Lin, F. C. Chang, *Polymer*, 43 (2002) 5281–5288.
- [17]. D. Kumar, S. A. Hashmi, *J. Power Sources*, 195 (2010) 5101–5108.
- [18]. S. Ramesh, R. Shanti, R. Durairaj, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 1357–1363.
- [19]. S.M. Tan, M. R. Johan, *Ionics*, 17 (2011) 485–490.
- [20]. S. Rajendran, V. S. Bama, M. R. Prabhu, *Ionics*, 16 (2010) 27–32.
- [21]. D. Shanmukaraj, G. X. Wang, R. Murugan, H. K. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, 69(2008) 243–248.
- [22]. S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 641–649.

- [23]. S. Ahmad, T. K. Saxena, S. Ahmad, S. A. Agnihotry, *J. Power Sources*, 159 (2006) 205–209.
- [24]. R. J. Sengwa, S. Choudhary, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 765–774.
- [25]. S. Long, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ion.*, 161 (2003) 105–112.
- [26]. P. J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, *Nature Mater.*, 3 (2004) 476–481.
- [27]. P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13590–13591.
- [28]. L.-Z. Fan, J. Maier, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1753–1756.
- [29]. Q. Li, J. Zhao, B. Sun, B. Lin, L. Qiu, Y. Zhang, X. Chen, J. Lu, F. Yan, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 945–950.
- [30]. M. D. Rocha, Y. H., X. D., A. Rougier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 177 (2018) 57–65.
- [31]. A. Hjelm, C.G. Granqvist, J. M. Wills, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 2436–2445.
- [32]. C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 10639–10649.
- [33]. K. Y. Liu, C. L. Hsu, J. S. Ni, K. C. Ho, and K. F. Lin, *J. Colloid & Interface Sci.*, 372, 73-79 (2012). (SCI, EI)
- [34]. Y. C. Wang, K. C. Huang, R. X. Dong, C. T. Liu, C. C. Wang, K. C. Ho, and J. J. Lin, *J. Mater. Chem.*, 22, 6982-6989 (2012). (SCI, EI)
- [35]. R. X. Dong, C. T. Liu, K. C. Huang, W. Y. Chiu, K. C. Ho, and J. J. Lin, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 4, 1449-1455 (2012). (SCI, EI)
- [36]. H. Y. Wei, Y. S. Hsiao, J. H. Huang, C. Y. Hsu, F. C. Chang, P. Chen, K. C. Ho, and C. W. Chu, *RSC Adv.*, 2, 4746-4753 (2012). (SCI, EI)
- [37]. D. Sahu, C. H. Tsai, H. Y. Wei, K. C. Ho, F. C. Chang, and C. W. Chu, *J.*

*Mater. Chem.*, 22, 7945-7953 (2012). (SCI, EI)

[38]. J. Y. Wang, P. C. Nien, C. H. Chen, L. C. Chen, and K. C. Ho,

*Bioresource Technology*, 116, 502-506 (2012). (SCI, EI)