



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201715283 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105126898

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : *G02F1/153 (2006.01)*
*C09K9/00 (2006.01)**G02B5/23 (2006.01)*

(30)優先權：2015/08/24 日本

JP2015-165054

(71)申請人：國立臺灣大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY (TW)

臺北市羅斯福路 4 段 1 號

國立研究開發法人物質 材料研究機構(日本) NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE (JP)

日本

(72)發明人：樋口昌芳 HIGUCHI, MASAYOSHI (JP)；高聖淵 KAO, SHENG YUAN (TW)；何
國川 HO, KUO CHUAN (TW)

(74)代理人：陳豫宛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 33 頁

(54)名稱

黑至透明電致色變元件

BLACK-TO-TRANSMISSIVE ELECTROCHROMIC DEVICE

(57)摘要

本發明為提供一種氧化還原互補式電致色變元件，其中該元件包含一電致色變層、及被夾層在形成於第一透明基板上之第一透明電極及形成於第二透明基板上之第二透明電極之間的一氧化還原活性材料層；該電致色變層包含一電致色變的鈷基之金屬超分子聚合物做為電致色變材料，如式(I)所示；該氧化還原活性材料層包含氧化還原活性材料；及該氧化還原活性材料可與電致色變材料反應，使電致色變材料轉換至無色透明狀態。

The present invention provides a redox-complementary electrochromic device, wherein the device comprises an electrochromic layer and a redox-active material layer sandwiched between a transparent first electrode formed on a transparent first substrate and a transparent secondary electrode formed on a transparent secondary substrate; the electrochromic layer comprising an electrochromic Co-based metallo-supramolecular polymer represented by the formula (I); and said redox active material being capable of reacting with the electrochromic material to change the electrochromic material into colorless transmissive state.

指定代表圖：

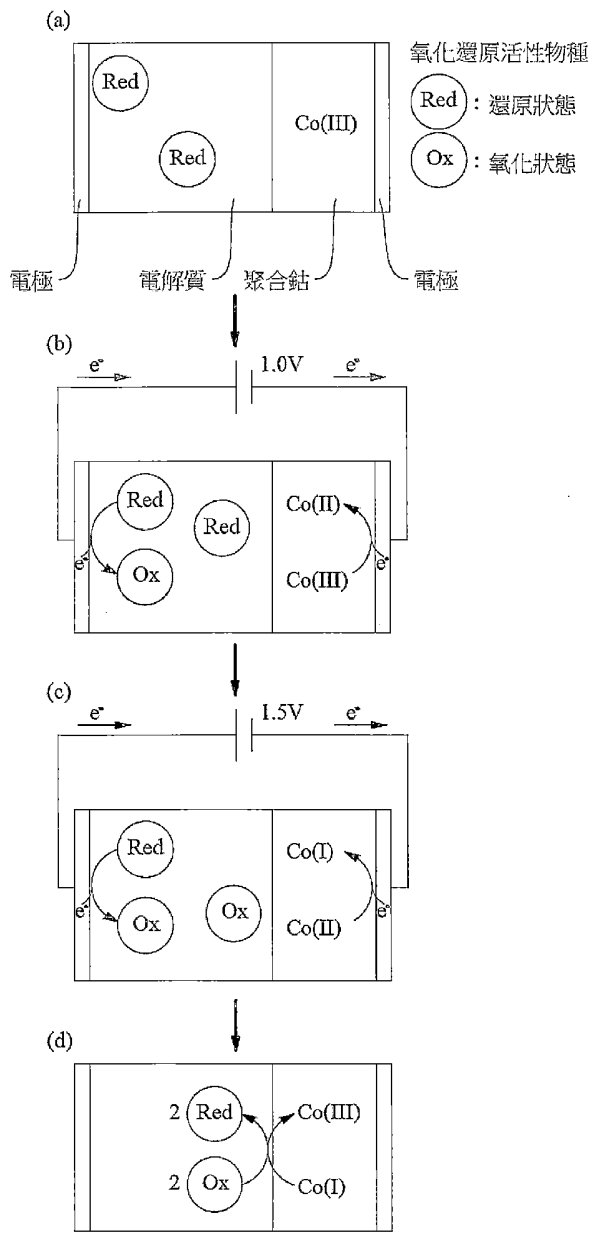
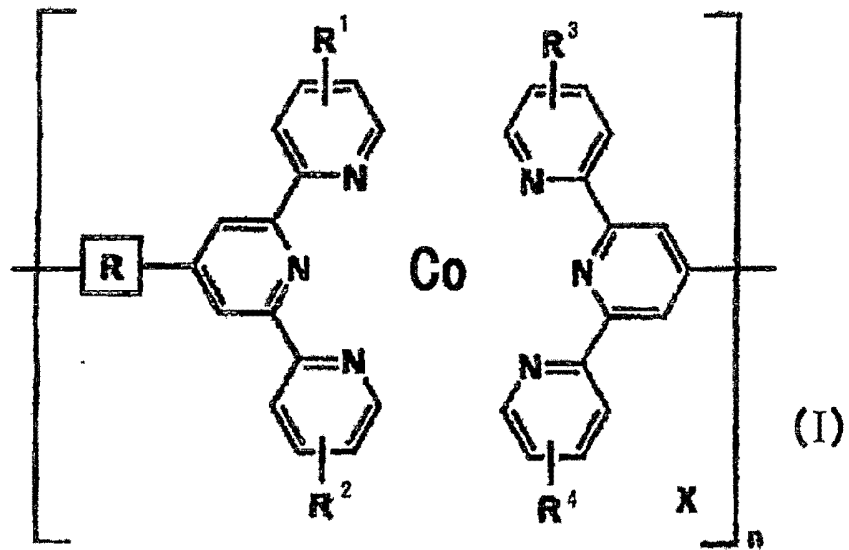


圖 7

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

黑至透明電致色變元件/Black-to-transmissive electrochromic device

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電致色變元件，特別係一種氧化還原互補式電致色變元件，其可展現黑至透明的轉換。

【先前技術】

【0002】 能展現多種顏色的電致色變材料目前已成功地使用在商業產品，例如顯示器、防眩鏡、太陽眼鏡及陽光光線減緩的窗戶。由於比起其他技術，如懸浮顆粒或液晶，電致色變材料的驅動電壓係較低的，使電致色變元件具有節能及永續性的醒目性特點。

【0003】 而爲了增強著色及褪色間的對比，則發展出了氧化還原互補式電致色變元件(非專利文獻1及2)。該元件中有成對的電致色變材料，如陽極化及陰極化後呈色的電致色變材料，會因狀態而改變顏色，因此增強了著色及褪色的對比。

【0004】 關於電致色變元件議題之一係發展將黑至無色透明元件應用於不同領域。然而，只有有限的電致色變材料可顯示出黑色，其中一項受到矚目的爲鈷基金屬超分子，在此以下稱爲聚合鈷(PolyCo)。聚合鈷已被成功用於轉換透明橘色至黑色，主要係利用鈷離子在Co(II)及Co(I)狀態之間誘導出電化變化所產生的d-d遷越(d-d transition)(非專利文獻3)。

【0005】

[非專利文獻1] R. J. Mortimer and T. S. Varley, Chem.Mat., 2011, 23,

4077-4082 ;

[非專利文獻2] C.-F. Lin, C.-Y. Hsu, H.-C. Lo, C.-L. Lin, L.-C. Chen and K.-C. Ho, Sol.Energy Mater.Sol.Cells, 2011, 95, 3074-3080 ;

[非專利文獻3] C.-Y. Hsu, J. Zhang, T. Sato, S. Moriyama, M. Higuchi, Black-to-Transmissive Electrochromism with Visible-to-Near-Infrared Switching of a Co(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer for Smart Window and Digital Signage Applications, ACS Applied Materials & Interfaces 2015, DOI:10.1021/acsami.5b02990 ;

[非專利文獻4] F. S. Han, M. Higuchi and D. G. Kurth, Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions:Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties.J. Am. Chem.Soc.2008, 130, 2073-2081. Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties.J. Am. Chem.Soc.2008, 130, 2073-2081。

【發明內容】

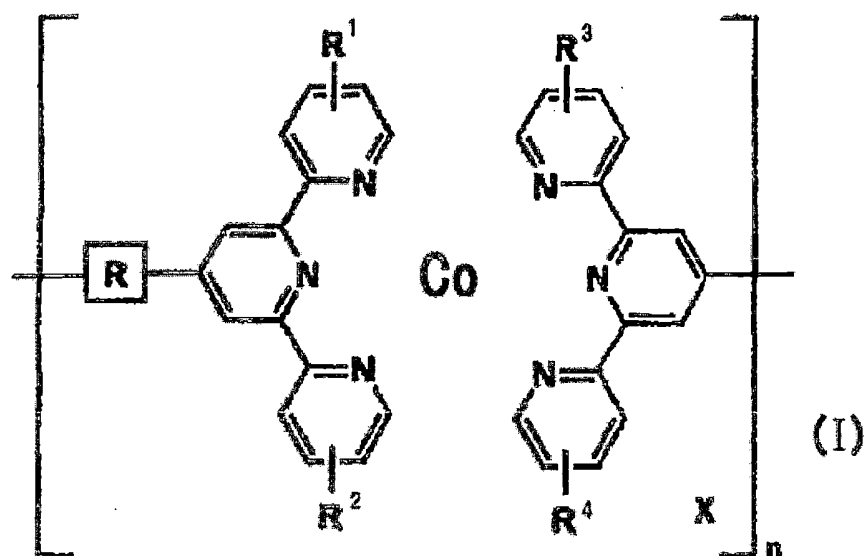
【0006】 在上述之非專利文獻3中，黑至透明電致色變材料已實現黑至透明之轉換，但該透明狀態並非完全無色。衍生自聚合鈷之複合物具有OH陰離子，在此以下稱聚合鈷-OH，係將聚合鈷膜浸入鹼性溶液(pH=13)所製備而成，顯示具有黑至透明黃的轉換特性，但其反應時間相對較長。而聚合鈷(III)可呈現無色狀態，但報告指出要用電化學方法完成聚合鈷(III)係非常困難的，推測原因可能係電子的自我轉換能力不足。進一步地，非專利文獻3中的黑至透明電致色變材料限於水性系統(aqueous system)，然而

不含水之溶劑系統(water-free system)卻是最適於用於多數電器中。

【0007】 綜上所述，本發明係為了解決上述使用聚合鈷之電致色變元件的問題。特別地，本發明之其中之一目係要完成有無色透明狀態的電致色變元件。本發明之另一目的為發展非水性系統(non-aqueous system)的電致色變元件。此外，本發明之另一目的為改善電致色變材料的機械持久性。

【0008】 意外地，本發明者發現氧化還原活化材料，例如 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 鹽類，可成功地促進或催化轉換聚合鈷(II)至聚合鈷(III)，以實現無色透明狀態。至今尚未有報告關於此類電位與氧化還原活化材料之間的協同作用。在非專利文獻1及2中的電致色變材料對只有二種氧化狀態，而他們的組合只能用以增強顏色的變化。相較之下，本發明之聚合鈷及其他氧化還原活化材料之組合則擁有三種氧化狀態： Co(I) 、 Co(II) 及額外的 Co(III) 狀態，這是電化學方法所無法實現的。

【0009】 因此，本發明提供一種氧化還原互補式電致色變元件，其中該元件包含一電致色變層、及被夾層在形成於第一透明基板上之第一透明電極及形成於第二透明基板上之第二透明電極之間的一氧化還原活性材料層；該電致色變層包含一電致色變的鈷基金屬超分子聚合物做為電致色變材料，如以下式(I)所示；及該氧化還原活性材料層中的氧化還原活性材料可與該電致色變材料反應，使電致色變材料由黑色轉換至無色透明狀態。



(在式(I)中，X為相對陰離子；R為單鍵或間隔鍵，該間隔鍵包含碳原子及氫原子；R¹至R⁴分別獨立地為氫原子或取代基；n為2或2以上之整數並代表聚合度)。

【0010】 於較佳實施例中，該氧化還原活性材料為至少一種選自鐵氰化物鹽(ferricyanide salts)、環戊二烯基鐵(ferrocene)、及四甲基哌啶-1-基氧基((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl)所成群組之化合物。

【0011】 於較佳實施例中，該氧化還原活性材料在該氧化還原活性材料層的濃度範圍為0.05mol/L至2mol/L。

【0012】 於較佳實施例中，該電致色變層進一步包含奈米碳管。

【0013】 於較佳實施例中，該奈米碳管之含量於該電致色變材料重量為0.01至0.1wt%。

【0014】 於較佳實施例中，該電致色變層為一固態層。

【0015】 於較佳實施例中，該間隔鍵為二價有機鍵，其包含脂族烴基、脂環烴基、芳香烴基及雜環基。

【0016】 於較佳實施例中，該X包含醋酸鹽離子、氯離子、六氟磷酸離子、四氟硼酸離子、多金屬氧酸鹽離子及其等離子之混合物。

【0017】 於較佳實施例中，該取代基包含鹵素原子、 C_1-C_{10} 烴基、羥基、 C_1-C_{10} 烷氧基、羰基、羧酸基、胺基、經取代之胺基、醯胺基、經取代之醯胺基、氰基及硝基。

【0018】 於一較佳實施例中，其中該氧化還原活性材料層包含一可同時將氧化還原活性材料及電解質溶解於其中之非水性溶劑。

【0019】 本發明提供一種顯示元件，包含上述之任一項之電致色變元件。

【0020】 於本發明之氧化還原互補式電致色變元件可非常快速地在黑色及無色透明狀態切換，此外，包含奈米碳管之聚合鈷膜可增進膜的耐久性且不影響透明狀態，亦發現聚合鈷在包含氧化還原活性物質如環戊二烯基鐵之非水性系統仍可作用良好。

【圖式簡單說明】

【0021】 圖1為聚合鈷膜的(a)循環伏安、(b)穿透光譜及(c)比色測定量測結果：(a)聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液之循環伏安圖(掃描速率：0.2V/s)；(b)聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之穿透光譜圖：(i)第一還原狀態(於ca. 0V)、(ii)無色狀態(於ca. 2.0V)、及(iii)完全還原狀態(於ca. 0V)；(c)聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之比色測定：(i)第一還原狀態(L^*, a^*, b^*)=(93.4, 11.4, 17.8)、(ii)無色狀態(L^*, a^*, b^*)=(96.8, 2.7, 7.2)、及(iii)完全還原狀態(L^*, a^*, b^*)=(89.1, 5.8, 9.2)。

【0022】 圖2為經 $Fe(CN)_6^{3-}$ 處理後的聚合鈷膜的(a)循環伏安、(b)穿透

光譜及(c)比色測定結果：(a)經 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 處理後的聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液之循環伏安測試圖(掃描速率：0.2V/s)，第一次循環顯示有兩次還原反應，然而在之後的循環中只可觀察到第二還原反應；(b)經 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 處理後聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之穿透光譜圖：(i)最初無色狀態：(ii)在第一次循環的第一還原狀態(在ca. -1.0V)、(iii)完全還原狀態(ca. -1.5V)及(iv)在第一循環後，循環回復至0V；(c)經 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 處理後的聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之比色測定：(i)最初無色狀態(L^*, a^*, b^*) = (98.1, 0.3, 7.7)、(ii)在第一次循環中之第一還原狀態(L^*, a^*, b^*) = (91.7, 13.4, 20.7)、(iii)完全還原狀態(L^*, a^*, b^*) = (74.2, 4.0, -4.1)、及(iv)在第一循環後，循環回復至0V(L^*, a^*, b^*) = (92.1, 12.7, 20.5)。

【0023】圖3為經 Fc^+ 處理後的聚合鈷膜之(a)循環伏安、(b)穿透光譜、及(c)比色測定測試結果：(a)經 Fc^+ 處理後的聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液之循環伏安測試圖(掃描速率：0.2V/s)，第一循環顯示還原波峰在之後有平緩狀態出現，而該平緩狀態在之後的循環中則消失；(b)經 Fc^+ 處理後的聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之穿透光譜圖：(i)最初無色狀態、(ii)在第一次循環的第一還原狀態(在ca.-1.0V)、(iii)完全還原狀態(在ca. -1.5V)、及(iv)在第一循環後，循環回復至0V；(c)經 Fc^+ 處理後的聚合鈷膜在含有0.1M KCl的EG溶液循環之比色測定：(i)最初無色狀態(L^*, a^*, b^*) = (91.4, 4.5, 9.0)、(ii)在第一次循環中之第一還原狀態(L^*, a^*, b^*) = (89.6, 8.1, 12.9)、(iii)完全還原狀態(L^*, a^*, b^*) = (77.2, 6.0, 1.1)、及(iv)在第一循環後，循環回復至0V(L^*, a^*, b^*) = (80.1, 18.6, 21.4)。

【0024】圖4為實施例1之聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的(a)伏安、(b)

穿透光譜、(c)比色測定、(d)實施例1爲聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件由0轉換至-1.5V的動態穿透光譜、及(e)實施例1之聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的比色測定分析：(a)聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的循環伏安測試圖(掃描速率：0.2V/s)；(b)聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件在0V(無色狀態)、-1.0V(第一還原狀態)、及-1.5V(完全還原狀態)的吸收光譜；(c)聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的穿透光譜：(i)在-1.5V完全還原狀態、(ii)在0V無色狀態；(d)聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件由0轉換至-1.5V的動態穿透光譜；(e)聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的比色測定分析：(i)在-1.5V完全還原狀態 $((L^*, a^*, b^*) = (74.7, 2.6, 6.0))$ 、及(ii)在0V無色狀態 $((L^*, a^*, b^*) = (92.1, -0.5, 9.0))$ 。

【0025】圖5爲實施例2聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的(a)吸收光譜、(b)比色測定分析、及(c)動態吸收曲線：(a)聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的吸收光譜：(i)在0V完全還原狀態、及(ii)在-2.5V無色狀態；(b)聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的比色測定分析：(i)在0 V完全還原狀態 $((L^*, a^*, b^*) = (86.1, 3.8, 18.2))$ 及(ii)在-2.5 V無色狀態 $((L^*, a^*, b^*) = (57.8, -5.8, 9.8))$ ；(c)聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件在620nm下，由-2.5至0V間反覆電位轉換，間區隔爲10秒的動態吸收曲線。

【0026】圖6爲 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 處理聚合鈷(II)膜示意圖，透過由 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 輔助製備聚合鈷(III)的程序：(a)塗覆聚合鈷(II)的ITO玻璃；(b)將玻璃浸入0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_{6(\text{aq})}$ 直到整片膜變成無色(ca. 10秒)；(c)浸入後的ITO使用去離子水及丙酮漂洗，以得到聚合鈷(III)。

【0027】圖7爲本發明電致色變元件的運作原理示意圖，氧化還原互補式電致色變元件的運作原理：(a)電致色變元件的最初無色狀態(聚合鈷

(III))；(b)在施加-1.0V電位偏差下，轉換至聚合鈷(II)狀態；(b)在施加-1.5 V電位偏差下，轉換至聚合鈷(I)狀態；(d)當轉換結束後保持無色狀態。

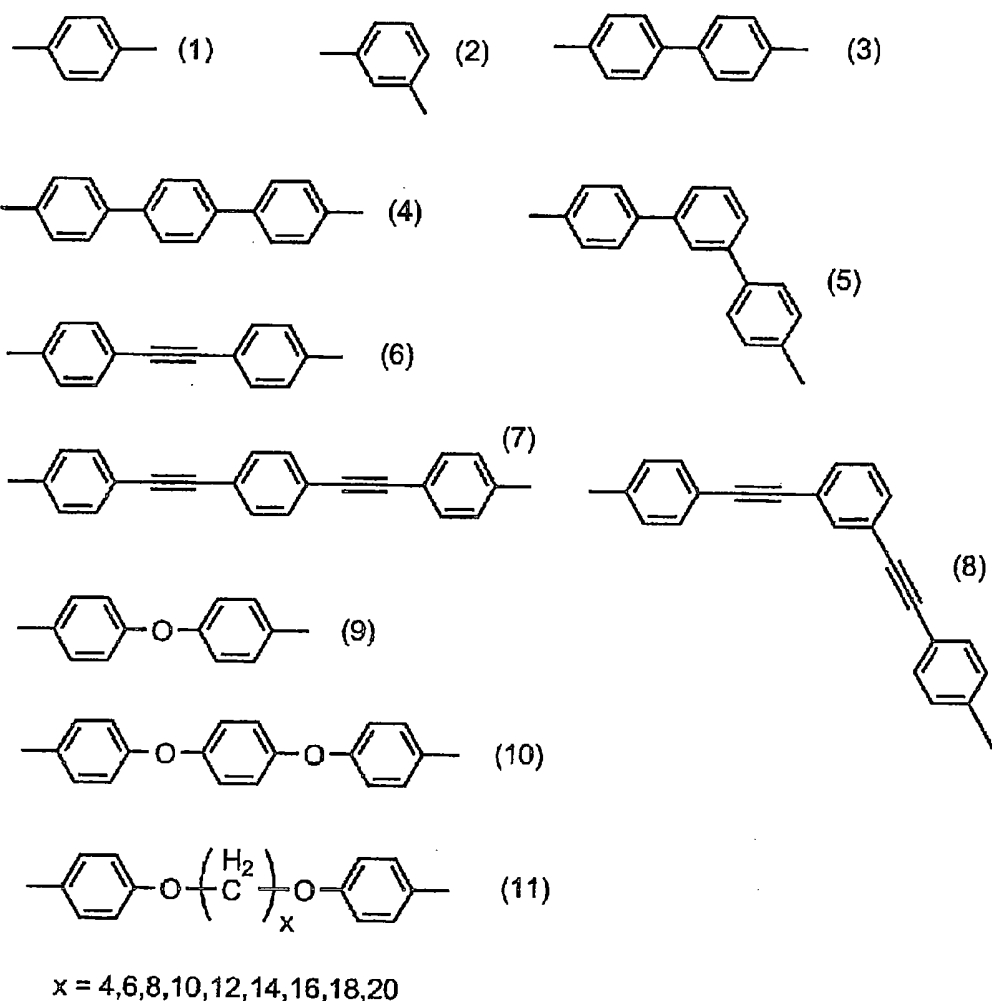
【實施方式】

【0028】請參閱圖7，本發明之氧化還原互補式電致色變元件，包含一電致色變層、及被夾層在形成於第一透明基板上之第一透明電極及形成於第二透明基板上之第二透明電極之間的一氧化還原活性材料層；該電致色變層為一聚合物膜的固態層；及該氧化還原活性材料層為一溶液層，其包含氧化還原活性材料，並還有電解質及溶劑。

【0029】本發明之鈷基金屬超分子，在此以下稱「聚合鈷」，其展現的顏色係依據由Co至二(三聯吡啶)衍生物做為配位體的電荷轉移吸收所決定。特別地，當聚合鈷(II)氧化成聚合鈷(III)，聚合物的顏色會消失。另一方面，當聚合鈷(II)電化還原成聚合鈷(I)時，聚合物的狀態會轉換成黑色。此顏色變化現象係可以反覆進行。

【0030】上述之式(I)中，R為單鍵或間隔鍵，該單鍵可直接連結二個三聯吡啶基，該間隔鍵可連接二個三聯吡啶。該間隔鍵可為包含碳原子及氫原子之二價有機基，該二價有機基之實例包含脂族烴基、脂環烴基、芳香烴基及雜環基。此等中，以亞芳基為最佳，例如苯基及聯苯基。上述之烴基可含有取代基，例如烷基，如甲基、乙基或己基；烷氧基，如甲氧基或丁氧基；鹵素原子，如氯或溴。而該間隔鍵可進一步包含氧原子或硫原子。該氧原子或硫原子具有修飾能力，因此利於作為聚合鈷的材料。

【0031】上述之間隔鍵為亞芳基之較佳實例如以下式(1)至(11)所示：



【0032】 構成上述之間隔鍵的脂族烴基之實例包含 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 烷基，特別為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、及叔丁基；更進一步地，構成上述之間隔鍵的二價有機基可為上述基群並具有取代基，例如 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基，如甲基、乙基、或己基；烷氧基，如甲氧基、丁氧基；或鹵素原子，如氯或溴。

【0033】 上述之通式(I)中，X為相對陰離子。該X之實例包含醋酸鹽離子、氯離子、六氟磷酸離子、四氟硼酸離子、多金屬氧酸鹽離子及其等離子之混合物。相對陰離子可彌補金屬離子的電荷致使聚合鈷電化成中性。

【0034】 上述之通式(I)中， R^1 至 R^4 分別獨立代表氫原子或取代基，該

取代基之實例包含鹵素原子、 C_1 - C_{10} 烴基、羥基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、羰基、羧酸基、胺基、經取代之胺基、鹽胺基、經取代之鹽胺基、氰基、及硝基。該烴基包含直鏈或分支之 C_1 - C_{10} 烷基，特別為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基及叔丁基；更進一步，當上述基群含有取代基時，該取代基為例如烷基，如甲基、乙基或己基；烷氧基，如甲氧基、丁氧基；或鹵素原子，如氯或溴。

【0035】 上述之通式(I)中， n 為2或2以上之整數並代表聚合度，並以2至5,000範圍為較佳。聚合度可由原子力顯微鏡所量測。

【0036】 氧化還原活化材料為一種具有至少二種氧化狀態的材料，並可與聚合鈷反應，使聚合鈷變換至無色透明狀態。氧化還原材料之較佳實例包含鐵氰化物鹽，例如 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $Na_3[Fe(CN)_6]$ ；環戊二烯基鐵(Fc)；及2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基(TEMPO)。

【0037】 利用0.1mg的聚合鈷在ITO基板上製備聚合鈷膜時，該氧化還原活性材料使用含量範圍可為0.05mol/L至2mol/L，一般為0.05mol/L至1mol/L。

【0038】 在氧化還原活性材料層內的電解質可為任何常用於電致色變元件的溶劑，較佳為有另人滿意之導電度溶劑者(0.2S/m或0.2S/m以上)。該電解質之實例包含鋰鹽，例如過氯酸鋰或四氟硼酸鋰；鈉鹽，如氯化鈉或過氯酸鈉；鉀鹽，如氯化鉀或磷酸鉀；胺鹽，如四丁基高氯酸銨或四乙基硝酸銨。也可以使用固態聚合物電解質，例如聚(2-丙烯鹽胺基-2-甲基丙磺酸)、聚(環氧乙烷)或類似物質，或包含至少一種前述之固態電解質之組合物，但不限於此。

【0039】 氧化還原活性材料使用的溶劑為水、或同時溶解氧化還原活性材料及電解質之非水性溶劑，該非水性溶劑之實例包含酮，如丙酮及甲基乙基酮；醇，如甲醇、乙醇及乙二醇。

【0040】 上述之第一基板可為玻璃基板或聚合物，且第一透明電極形成於其上，例如錫摻雜(ITO)膜； SnO_2 膜；氟氧化錫(FTO)膜；銻摻雜的氧化錫(ATO)膜；氧化銦鋅(IZO)膜； In_2O_3 膜；或有機傳導材料，如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩；有機材料之樹脂玻璃，例如透明丙烯酸樹脂或聚碳酸酯樹脂。玻璃之實例包含二氧化矽、礬土、氧化鋯或類似物質、或包含至少一種前述玻璃之組合物。該聚合物之實例可包含至少一種選自聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚酯之共聚物，例如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醯亞胺或類似物質、或包含至少一種前述聚合物之組合物。

【0041】 上述之形成在該第二透明基板之第二電極，可同上述之形成在該第一透明基板之第一電極相同的組成材料。

【0042】 上述之電致色變材料層可進一步包含奈米碳管，增加其持續性。奈米碳管可為單壁、多壁或其等之混合物。該奈米碳管含量可依據預期或相似的元件設計有所調整，但一般係佔於該電致色變層重量之0.01至0.1wt%。

【0043】 本發明之氧化還原互補式電致色變元件可藉由習知程序製造，例如旋轉塗覆，其細節將如以下所述。

【0044】 實施例

【0045】 本發明將參照以下實施例說明，但不限於此。在實施例之前，會先說明關於鈷基金屬超分子聚合物膜及其受氧化還原活性物種、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及環戊二烯基鐵(Fc)處理後之基礎分析結果。

【0046】 製備原料及量測儀器

【0047】 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、1,4-二(2,2':6',2''-三聯吡啶-4'-基)苯、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及環戊二烯基鐵(Fc)為購自Sigma-Aldrich公司，而 LiClO_4 、 KCl 為購自Wako公司。乙二醇由Kanto Chemical公司所提供，而丙酮為Nacalaitesque公司所提供。

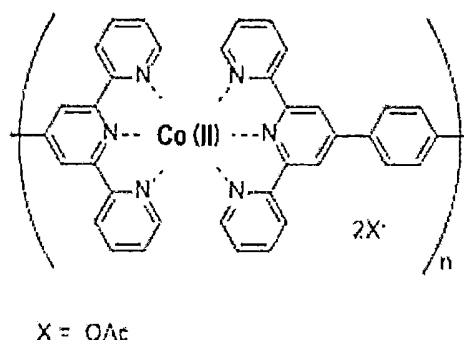
【0048】 電化學測量係在三電極系統中所完成；使用在ITO上的樣本膜作為工作電極；使用自製 Ag/Ag^+ 電極作為參考電極；及使用Pt線圈做為相對電極。 Ag/Ag^+ 電極係將銀線圈浸入含有0.1M四丁基過氯酸銨(TBAP)及0.1M AgNO_3 的乙腈(ACN)溶液中，並以半滲透膜密封在有玻璃管。

【0049】 電化學分析係使用穩壓器/恆流CHI 612電化學工作測站(CH Instruments, Inc., USA)所量測。使用分光光度計 (Ocean Optics, DH-2000-BAL)完成光學量測。而為了得到光譜電化學數據，分光光度計在操作時被連接至穩壓器/恆流以完成原位的紫外光-可見光量測。

【0050】 製備例1-聚合鈷(II)的合成

【0051】 將以下所示依據非專利文獻4所完成之獨立聚合度為n小於5000的鈷基金屬超分子， $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (16.37mg, 92.5 μmol)與1,4-二(2,2':6',2''-三聯吡啶-4'-基)苯(L1, 50mg, 92.5 μmol)之等莫耳的混合物在50mL的甲醇中攪拌，並於 N_2 氣氛下回流24小時。回流後，將溶液冷卻至室溫並過濾移除不溶解的殘餘物。將過濾物收集並使用旋轉蒸發移除溶劑。溶劑移除後，收

集粉末並進一步在真空下隔夜乾燥，以得到鈷基(II)金屬超分子聚合物，在此以下稱為聚合鈷(II)，粉末產率70%。



【0052】 製備例2-聚合鈷(II)膜的製備

【0053】 將5mg聚合鈷(II)溶解在1mL的甲醇(MeOH)。取75 μL 該溶液旋轉塗覆(20rpm，10分鐘)在摻錫氧化銦(ITO)玻璃為2.5 × 2.5 cm²大小尺寸。進行任何實驗前，會使用乾淨的棉籤將該聚合鈷(II)膜的大小改變成1.0 × 1.5 cm²大小尺寸。

【0054】 製備例3-使用K₃Fe(CN)₆製備聚合鈷(III)膜

【0055】 將聚合鈷(II)膜浸入0.1M K₃Fe(CN)₆水性溶液中，如圖6所示，在ca. 10秒下直到膜的顏色由橘色變成無色，使用去離子水漂洗乾燥後得到聚合鈷(III)。Fe(CN)₆³⁻離子係作為氧化劑，並可統一氧化Co(II)至Co(III)，而Fe(CN)₆³⁻會還原成Fe(CN)₆⁴⁻，以得到聚合鈷(III)。

【0056】 同樣地，聚合鈷(III)亦可透過將聚合鈷(II)膜浸入0.1M Fc⁺丙酮溶液中並以去離子水漂洗，以上述相同步驟製成。該0.1M Fc⁺丙酮溶液係透過電化學氧化包含0.1M Fc及0.1M LiClO₄的丙酮溶液(於透過施加1.0 V (參比Ag/Ag⁺電極) ca. 2000s於一三電極系統)所獲得。

【0057】 製備例4-使用環戊二烯基鐵(Fc)製備聚合鈷(III)膜

【0058】 將聚合鈷(II)膜浸入含有0.1M氧化環戊二烯基鐵(Fc⁺)的

丙酮溶液，其係由電化氧化含有0.1M環戊二烯基鐵(Fc)及0.1 M LiClO₄的丙酮溶液，於1.0V(參比Ag/Ag⁺電極)ca. 2000秒下所完成。

【0059】 特性測試：聚合鈷(II)膜、K₃Fe(CN)₆處理聚合鈷(III)膜、使用環戊二烯基鐵(Fc)處理聚合鈷(III)膜

【0060】 I. 聚合鈷(II)膜之特性

【0061】 聚合鈷膜的循環伏安圖如圖1(a)所示。在-0.8至-1.5V間有明確清晰的一對氧化還原波峰，係由Co(II)狀態轉換至Co(I)狀態而成。相較之下，在正電壓下並無觀察到有明顯相反的氧化還原波峰。依據上述文獻(Applied Materials & Interfaces 2015)所述，由聚合鈷(II)轉換至聚合鈷(III)的氧化還原電對應該出現在ca. -0.144V(參比Ag/Ag⁺電極)，而這代表無法有效地將聚合鈷(II)轉換成聚合鈷(III)。其他文獻也注意有觀察到同樣的情形，並有文獻指出這是因為從聚合鈷(II)轉換至聚合鈷(III)時，自交換電子轉移速率遲緩，而造成聚合鈷(II)無法有效地褪色反應。

【0062】 在其光學特性方面，聚合鈷膜原始係呈現橘色色調(由圖1(b)實線所示)，顯示聚合鈷為Co(II)狀態。當循環電壓達到比-1.5V更低的電壓時，聚合鈷的顏色會逐漸由橘色轉換成黑色，顯示聚合鈷(II)轉換成聚合鈷(I)。另一方面，膜的顏色會越來越淡直到電壓轉到在ca. 2.0V的極端偏壓，此時會出現相反電流訊號(如圖1(a)所示)。此結果完整呼應文獻的報告，說明單用電化學方法不易完成聚合鈷(III)狀態。實際上，先前有報告指出當電壓轉到高於ca. 1.8V時，聚合鈷膜被發現會逐漸轉變回電解質。

【0063】 同時，也完成的聚合鈷膜的比色測定分析結果由CIE L*a*b*色度座標所示(圖1(c))。聚合鈷(III)及聚合鈷(I)的顏色皆位在接近

CIE為黑色處（圖1(c)），然而，產生聚合鈷(III)的極端偏壓卻明顯可能將膜給損壞。嚴格來說，要單獨使用電化學方法將聚合鈷由黑色轉換至透明係不可行的。因此，以下將說明使用加入氧化還原活性物種使可有效地產生聚合鈷(III)。

【0064】 II. $K_3Fe(CN)_6$ 處理聚合鈷(III)膜之特性

【0065】 橘色的聚合鈷(II)膜浸入 0.1 M $K_3Fe(CN)_6$ 水性溶液時，顏色可快速地改變，此結果顯示聚合鈷(II)轉變成聚合鈷(III)。此經過 $K_3Fe(CN)_6$ 處理的淡色膜隨後被置入裝有0.1M KCl 的乙二醇(EG)溶液進行循環伏安測試，如圖2(a)所示。在第一循環時，可觀察到明顯且幅度寬的還原波峰橫跨於-0.1至-0.8V之間。進一步使用較低的電壓可誘導另一還原波峰，橫跨於-0.9至-1.5V之間，此還原反應完整對應於聚合鈷(II)轉換至聚合鈷(I)。由此結果可推，在-0.1至-0.8V的還原波峰係來自於聚合鈷(III)還原成聚合鈷(II)。

【0066】 圖2(b)顯示對應此轉換的光學特性，最初，聚合鈷(III)顯示為無色色調（圖2(b)所示的實線），其顏色由無色變成橘色（圖2(b)所示的虛線），說明當電壓轉調成-0.8V時，會產生聚合鈷(II)。當電壓調製更低時，無色膜會進一步地由橘色（聚合鈷(II)）變成黑色（聚合鈷(I)，圖2(b)所示短的虛線）。而在完成循環後將電壓轉回0V時，並無法實現無色的聚合鈷(III)，取而代之地，只有觀察到橘色聚合鈷(II)吸收光譜性質（圖2(b)所示之點虛線），此現象說明要產生聚合鈷(III)得有氧化還原活性物種的存在。

【0067】 聚合鈷膜之由黑至透明的吸引特點可由比色測定分析觀察到（圖2(c)）。最初，無色的聚合鈷(III)位於座標(0.3, 7.7)位置，在經過

兩階段電致色變轉換成聚合鈷(I)之後，則位於座標(4.0,-4.1)位置。此二狀態的座標都非常接近CIE黑色處，即說明若聚合鈷的三個狀態可以被完整駕馭時，則可完成良好的黑至無色特性。

【0068】 III. 環戊二烯基鐵(Fc)處理聚合鈷(III)膜之特性

【0069】 此經處理的無色膜隨後同樣地被置入裝有0.1M KCl的乙二醇(EG)溶液進行循環伏安測試，如圖3(a)所示。在第一循環中可觀察到在ca. -0.85V時，會有較大的還原電流及肩帶(shoulder)。當電壓進一步調低時可觀察到另一氧化還原對，顯示氧化還原反應形成聚合鈷(I)。在第一循環後，第一循環中觀察的肩帶會消失，說明缺少聚合鈷(III)的產生。

【0070】 此現象對應之光學特性，如圖3(b)所示，在可見光波範圍中的高透明性顯示（圖3(b)所示的實線），經浸入 Fc^+ 溶液處理後的聚合鈷(III)存有無色狀態。當有還原電壓時，此膜在整個可見光波範圍能有均勻的可見光衰減（圖3(b)所示的短虛線）。在一電壓循環回到0 V之後，會維持ca. 400-550nm吸收值（圖3(b)所示的點虛線），顯示該膜係在橘色聚合鈷(II)狀態。經 Fc^+ 處理的聚合鈷之所欲得的黑至透明特性可由圖3(c)所示之比色測定分析證明，聚合鈷(I)及聚合鈷(III)的 a^* 及 b^* 值同時位在-10至10範圍。

【0071】 上述含有、及無含有氧化還原活性物種之聚合鈷之特性如表1所示。與單純只有聚合鈷做比較，有氧化還原物種輔助的聚合鈷只需較小電壓便可實現黑至透明的特性需求，使聚合鈷之三態應用有駕馭，以產生有黑至透明的特性。因此，為完成聚合鈷之黑至透明電致變色元件，會加入此等氧化還原活性物種，以產生氧化還原互補式電致色變元件結構。利用此電致色變元件結構，輔助的氧化還原活性物種可同時作為聚合

鈷的反物質，以誘導聚合鈷(III)的出現。

【0072】 表1、含有或沒有氧化還原活性物種輔助下，氧化及還原狀態的聚合鈷電致色變特性

氧化還原材料	無	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Fe^+
無色狀態電位 (參比 Ag/Ag^+)	2.0	0	0
完全還原狀態電位 (參比 Ag/Ag^+)	-2.0	-1.5	-1.5
無色狀態 (L^* , a^* , b^*)	$L^*:96.8, a^*:2.7,$ $b^*:7.2$	$L^*:96.1, a^*:0.3,$ $b^*:7.7$	$L^*:91.4, a^*:4.5,$ $b^*:9.0$
完全還原狀態 (L^* , a^* , b^*)	$L^*:89.1, a^*:5.8,$ $b^*:9.2$	$L^*:74.2, a^*:4.0,$ $b^*:-4.1$	$L^*:77.2, a^*:6.0,$ $b^*:1.1$

【0073】 實施例1-製備聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件

【0074】 於聚合鈷(II)膜塗覆之ITO電極(視為工作電極)上，層積另一裸露被鑽有二個孔的ITO電極(視為相對電極)。此二電極間の間隔為60 μm ，由一Surlyn®層所控制。將含有0.1 M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及0.1 M KCl的水性溶液由該鑽孔注入該間隔。

【0075】 使用環氧黏著劑密封該鑽孔。因而完成電致色變元件，在此以下稱為聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件，其中該聚合鈷代表鈷基金屬超分子聚合物，其Co可為Co(I)、Co(II)及Co(III)任一狀態。

【0076】 實施例2-製備聚合鈷-CNT/ Fc 電致色變元件

【0077】 除了將5wt%奈米碳管(以聚合鈷(II)的總重量計)加入於含有溶解5mg聚合鈷(II)之1mL甲醇中，聚合鈷-CNT/ Fc 膜係使用與聚合鈷膜相同的製程而得。

【0078】 含有環戊二烯基鐵($\text{Fc}^{0/+}$)氧化還原對的聚合鈷-CNT 電

致色變元件係將塗覆在ITO(視為工作電極)的聚合鈷-CNT膜與另一有預先鑽有二個孔洞的裸露ITO電極(視為相對電極)層積所完成；此二電極間的間隔為 $60\ \mu\text{m}$ ，由一Surlyn®層所控制。含有 $0.1\ \text{M LiClO}_4$ 及 $0.1\ \text{M}$ 環戊二烯基鐵(Fe)的丙酮溶液會經由該鑽孔注入此二電極間的間隔。使用環氧黏著劑密封該鑽孔，以完成電致色變元件。

【0079】 特性測試-實施例1聚合鈷- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的電致色變特性

【0080】 聚合鈷- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件的操作原理如圖7所描述。當偏壓等於 0V ，並有足夠的氧化還原活性物種於電解質之時，聚合鈷為 Co(III) 狀態(如圖7(a)所示)。當電致色變元件調整至 -1.0V 時，聚合鈷(III)由 Co(III) 電化還原成 Co(II) 狀態。在此同時，在電解質中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 會在相對電極下氧化並轉換成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之一部分可能擴散並與聚合鈷(II)反應，當 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 還原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 時， Co(II) 轉換成 Co(III) 狀態(如圖7所示，此反應同時也稱為重組反應)。然而，這些聚合鈷(III)會因在施加偏電壓之時，快速接收外電路電子，而又轉換回 Co(II) 狀態。當調整電致色變元件電壓為 -1.5V (如圖7(c)所述)，聚合鈷(II)可被還原成聚合鈷(I)狀態並展現黑色。同樣地， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 及聚合鈷之間的重組反應會不斷地發生。當電壓關閉時(如圖7(d)所示)，由外電路所供的電流會停止，但重組反應仍會持續。因此，所有的聚合鈷會氧化回 Co(III) 狀態，並又顯示無色狀態，因而實現可逆的黑至透明電致色變元件。

【0081】 圖4(a)為聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件循環伏安圖。逐步的電流訊號代表有持續的電子供應如同上所述。對應的光學特性如圖4(b)

所示，說明聚合鈷的二階段的黑至透明特性可完整駕馭。聚合鈷/ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件在0至-1.5V之間的電壓改變所對應的吸收光譜如圖4(c)所示，而其在550nm下透過動態穿透曲線之可逆性則如圖4(d)所示。比色測定分析可觀察評斷醒目的黑至透明特性，如圖4(e)所示。

【0082】 特性測試-實施例2之聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的電致色變特性

【0083】 加入氧化還原活性之環戊二烯基鐵(Fc)於聚合鈷膜中，以製造氧化還原互補式電致色變元件，環戊二烯基鐵(Fc)之氧化還原(Fc/Fc^+)形式電位為0.05V (vs. Ag/Ag^+)。此外，另加入奈米碳管(CNT)於聚合鈷膜(聚合鈷-CNT)中，則觀察到可進一步增加在電位轉換時的穩定度。電致色變元件的電化學及光學特性如圖5所示。當電致色變元件的偏壓調至-2.5V時，整個可見光範圍的吸光值都被提高，如此強的吸收可見光係由聚合鈷及 Fc^+ 所造成的。如圖5(a)之虛線所說明，在620nm另增加的吸收波峰證明，可見光範圍的吸收值係由 Fc^+ 而造成增強。當聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的偏壓回到0V，電致色變元件的吸收光譜會呈現無色(如圖5(a)之短虛線所示)，因為有 Fc^+ 在電致色變元件中會誘導聚合鈷-CNT膜氧化成無色聚合鈷(III)狀態。雖然電致色變元件中有Fc及 Fc^+ 在會增加除了聚合鈷-CNT本身以外的額外吸收光，但其仍能良好地保有電致色變元件轉換黑至透明的特性，因為在完全氧化及無色狀態下之 a^* 及 b^* 值皆能在-20至20合理範圍之間(如圖5(b)所示)。

【0084】 再者，由圖5(c)可判斷此電致色變元件有非常穩定的循環穩定度。最初，電致色變元件在620nm下的穿透率 (ΔT)改變可接近50%，

而著色及褪色的反應時間分別為1.1秒及6.3秒。更重要地，甚至在超過10,000秒在0至-2.5V間持續變換電位(如超過500次循環)後，只觀察到非常微小的光學性衰變。這成功展現已可獲得聚合鈷之黑至透明電致色變元件，並可進一步地能應用在電致色變顯示器。

【0085】 比較例：聚合鈷-OH

【0086】 在非專利文獻1，另一衍生自複合物的聚合鈷為聚合鈷-OH，也已提出有黑至透明轉換特性。由聚合鈷及OH-之間的d軌域電子交互作用下，可改變聚合鈷(II)的光吸收行為，其可完成一階段顏色轉換係由無色轉換成黑色。

【0087】 關於效能的表現，聚合鈷-OH複合物及聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件之比較如表2所示。聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件的反應時間比聚合鈷-OH膜小一級數。此外，無色狀態的聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件之 a^* 及 b^* 值較接近CIE黑色處。

【0088】 表2、聚合鈷-OH與聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件比較

	聚合鈷-OH膜	聚合鈷-CNT/Fc電致色變元件
穩定度	在550nm下的 ΔT 在50次循環後，73%→69%	在620nm下的 ΔT 在50次循環後，49.8%→46.1% 在500次循環後，49.8%→43.7%
需要轉換的時間間隔	30秒	10秒
反應時間	t_b : 23.6s	t_b : 6.26s
無色狀態(L^* , a^* , b^*)	t_c : 31.5s L^* : 88, a^* : 18, b^* : 38	t_c : 1.1s L^* : 86.1, a^* : 3.8, b^* : 18.2
電解質	可能產生	不太會產生
摻雜物的其他特性	OH無電致色變特性	Fc在電致色變元件也顯示產生淡黃色至深綠色的電致色變

【0089】 表3列出使用聚合鈷-OH薄膜的電致色變元件操作表

現。本發明所有的實施例之 a^* 及 b^* 值都接近原始無色狀態，顯示相較於使用聚合鈷(II)及OH的交互作用做轉換，使用聚合鈷(III)有更好程度的轉換特性。另一方面，本發明之完成反應的時間較聚合鈷-OH薄膜之反應時間短一級數。

【0090】 表3、實施例1及2與比較例之電致色變元件之效能比較

材料	完全還原電位/無色狀態電位(V)	穩定度(無色至黑色)	在完全還原電位的(L^* , a^* , b^*)/在無色狀態電位的(L^* , a^* , b^*)	反應時間(完全還原狀態至無色狀態): t_c/t_b (s)
聚合鈷薄膜	-	-	難以達成無色狀態	-
聚合鈷-OH薄膜	-1.3/0(參比Ag/AgCl)	>50次循環	L^* :32, a^* :0, b^* :8/ L^* :88, a^* :18, b^* :38	31.5/23.6
聚合鈷- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 電致色變元件	-1.5/0	可保有無色狀態,但長時間的穩定度不佳	L^* :74.7, a^* :2.6, b^* :6.0/ L^* :92.1, a^* :-0.5, b^* :9.0	2.6/4.6
聚合鈷-CNT-Fe電致色變元件	-2.5/0	>500次循環	L^* :86.1, a^* :3.8, b^* :18.2/ L^* :57.8, a^* :-5.8, b^* :9.8	1.1/6.3

【0091】 產業利用性

【0092】 本發明之氧化還原互補式電致色變元件係非常有前景性的材料，可用於多種顯示元件。

【符號說明】

【0093】 無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】無。

【序列表】(請換頁單獨記載) 無。

201715283

201715283

發明摘要

※ 申請案號：105126898

※ 申請日：105.8.23

※IPC 分類 $G02F 1/23$ (2006.01)
 $G02B 5/23$ (2006.01)
 $C07K 9/20$ (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

黑至透明電致色變元件/Black-to-transmissive electrochromic device

【中文】

本發明為提供一種氧化還原互補式電致色變元件，其中該元件包含一電致色變層、及被夾層在形成於第一透明基板上之第一透明電極及形成於第二透明基板上之第二透明電極之間的一氧化還原活性材料層；該電致色變層包含一電致色變的鈷基之金屬超分子聚合物做為電致色變材料，如式(I)所示；該氧化還原活性材料層包含氧化還原活性材料；及該氧化還原活性材料可與電致色變材料反應，使電致色變材料轉換至無色透明狀態。

【英文】

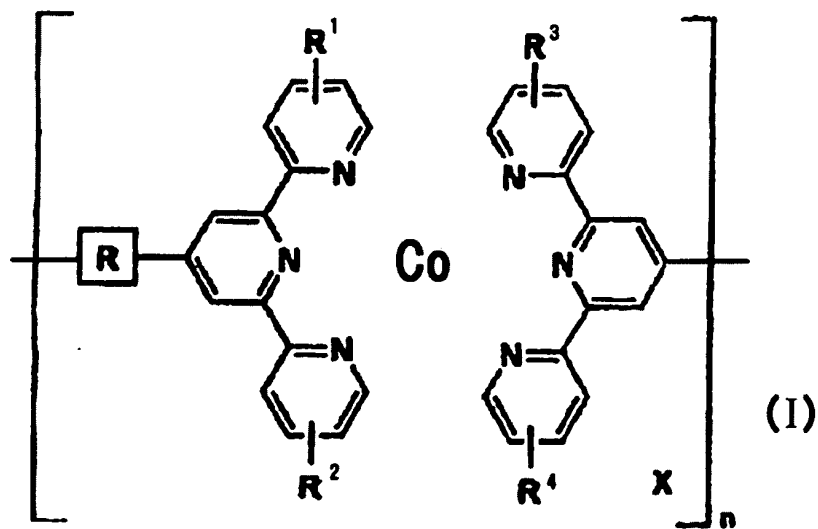
The present invention provides a redox-complementary electrochromic device, wherein the device comprises an electrochromic layer and a redox-active material layer sandwiched between a transparent first electrode formed on a transparent first substrate and a transparent secondary electrode formed on a transparent secondary substrate; the electrochromic layer comprising an electrochromic Co-based metallo-supramolecular polymer represented by the formula (I); and said redox active material being capable of reacting with the electrochromic material to change the electrochromic material into colorless transmissive state.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖7。

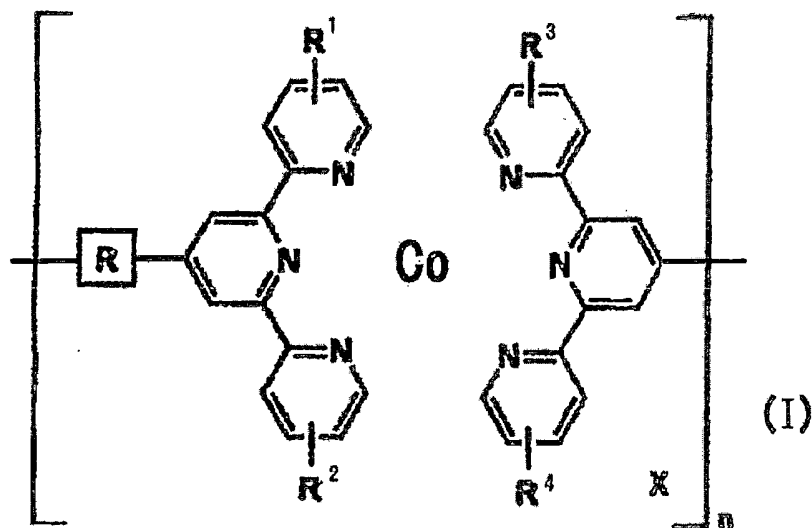
【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種氧化還原互補式電致色變元件，其中該元件包含一電致色變層，及被夾層在形成於第一透明基板上之第一透明電極及形成於第二透明基板上之第二透明電極之間的一氧化還原活性材料層；該電致色變層包含一電致色變的鈷基金屬超分子聚合物做為電致色變材料，如下式(I)所示；及該氧化還原活性材料層之氧化還原活性材料可與該電致色變材料反應，使該電致色變材料由黑色轉換至無色透明狀態；



X為相對陰離子；

R為單鍵或間隔鍵，該間隔鍵包含碳原子及氫原子；

R¹至R⁴分別獨立地為氫原子或取代基；

n為2或2以上之整數並代表聚合度。

2. 如請求項1所述之電致色變元件，其中該氧化還原活性材料為至少一種選自鐵氰化物鹽(ferricyanide salts)、環戊二烯基鐵(ferrocene)、及2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl)所成群組之化合物。

- 3.如請求項2所述之電致色變元件，其中該氧化還原活性材料在該氧化還原活性材料層的濃度範圍為0.05mol/L至2mol/L。
- 4.如請求項1至3任一項所述之電致色變元件，其中該電致色變層進一步包含奈米碳管。
- 5.如請求項4所述之電致色變元件，其中該奈米碳管之含量於該電致色變層重量為0.01至0.1wt%。
- 6.如請求項4所述之電致色變元件，其中該電致色變層為一固態層。
- 7.如請求項1所述之電致色變元件，其中該間隔鍵為二價有機鍵，其包含脂族烴基、脂環烴基、芳香烴基及雜環基。
- 8.如請求項1所述之電致色變元件，其中該X包含醋酸鹽離子、氯離子、六氟磷酸離子、四氟硼酸離子、多金屬氧酸鹽離子及其等離子之混合物。
- 9.如請求項1所述之電致色變元件，其中該取代基包含鹵素原子、C₁-C₁₀烴基、烴基、C₁-C₁₀烷氧基、羰基、羧酸基、胺基、經取代之胺基、醯胺基、經取代之醯胺基、氰基及硝基。
10. 如請求項1至3任一項之電致色變元件，其中該氧化還原活性材料層包含一可同時將氧化還原活性材料及電解質溶解於其中之非水性溶劑。
- 11.一種顯示元件，包含請求項1至10任一項之電致色變元件。

圖式

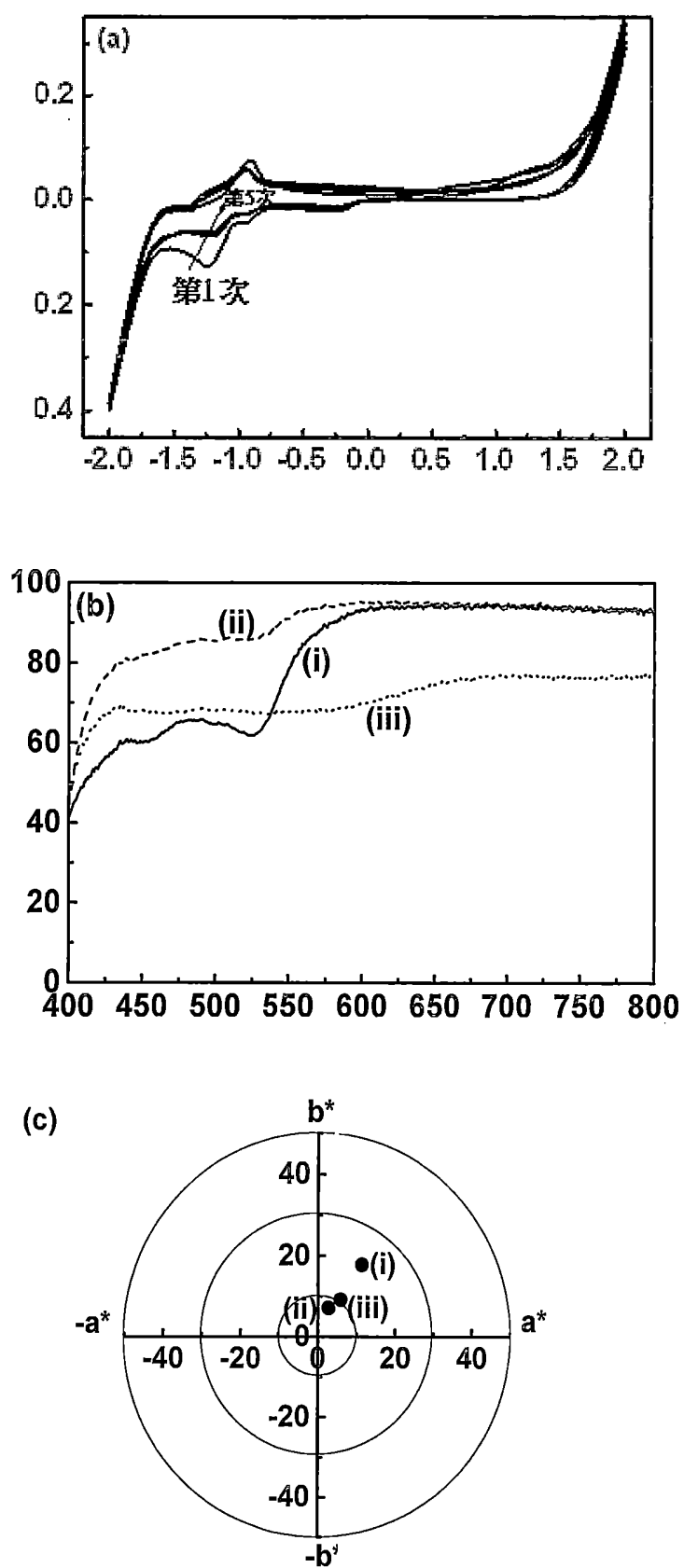


圖 1

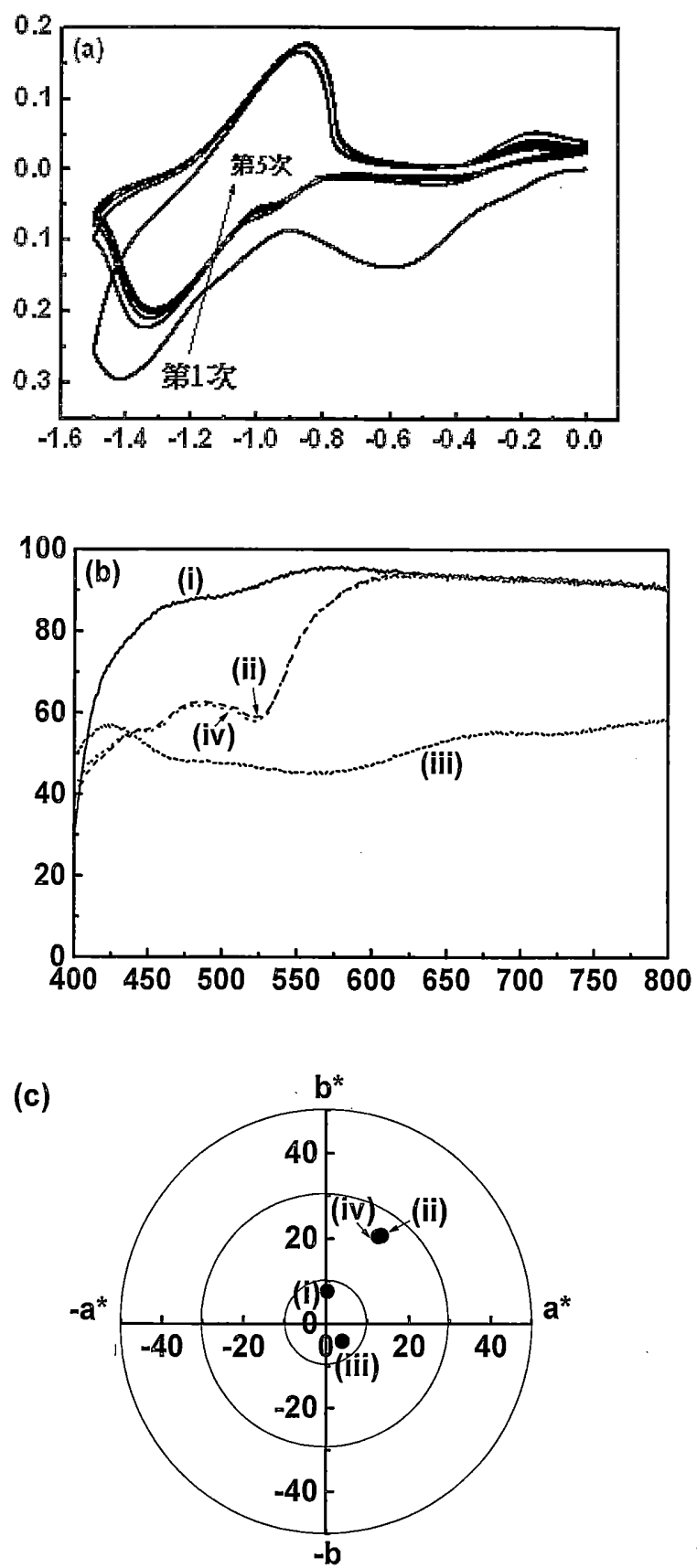


圖 2

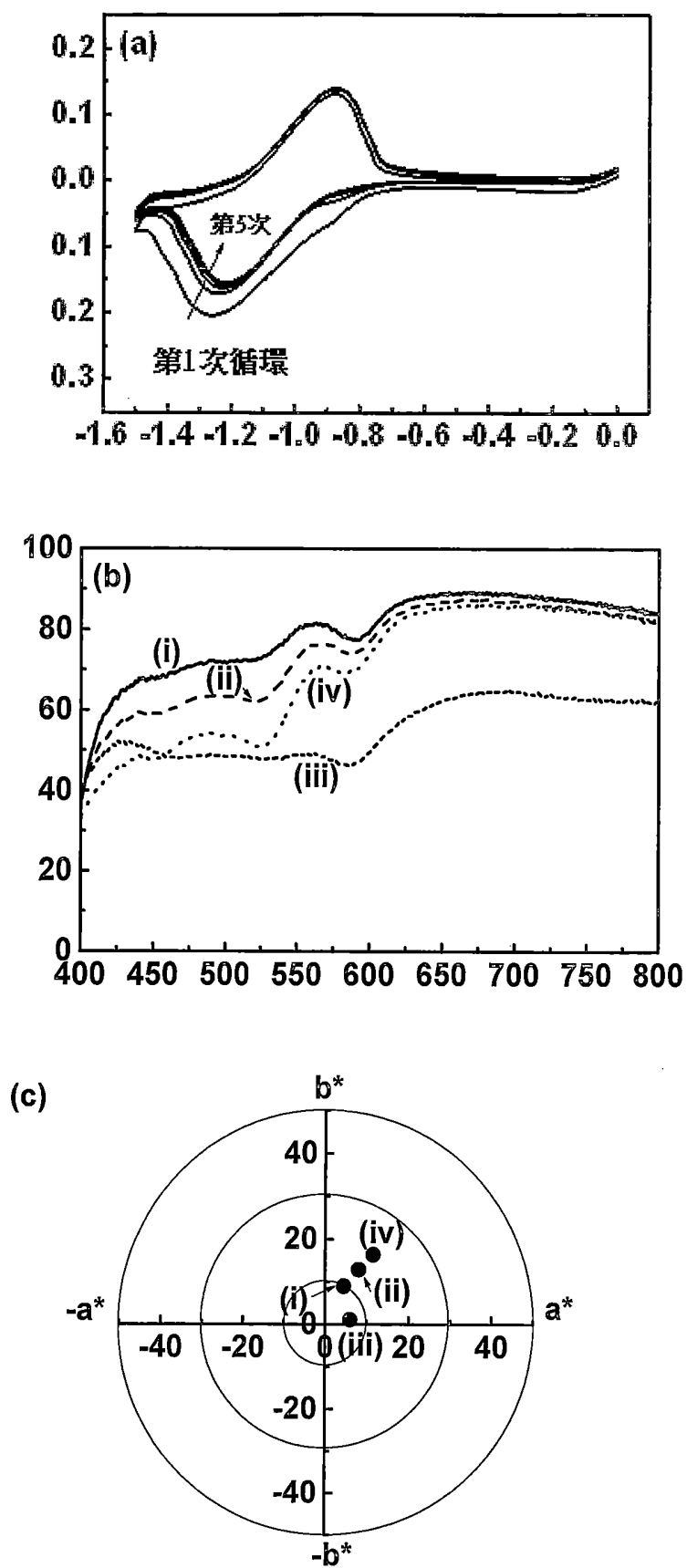


圖 3

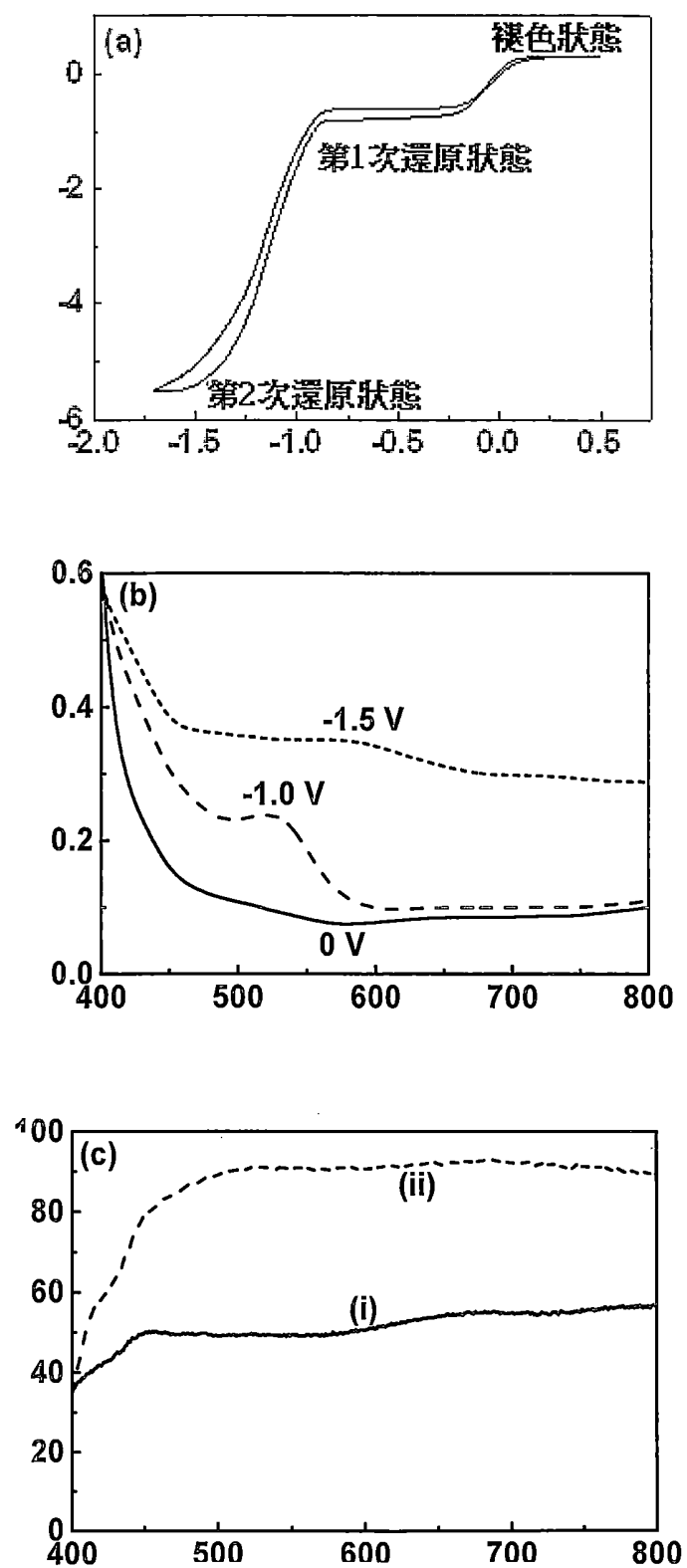


圖 4

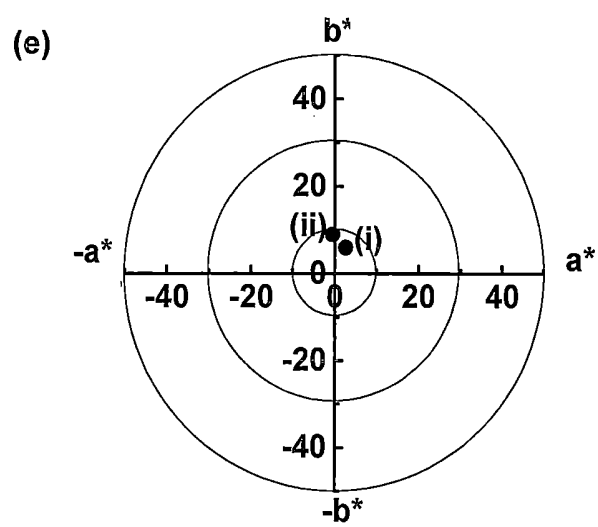
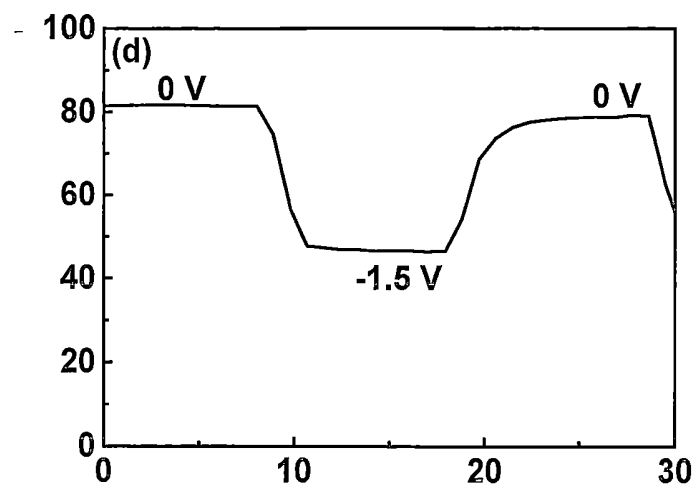


圖 4

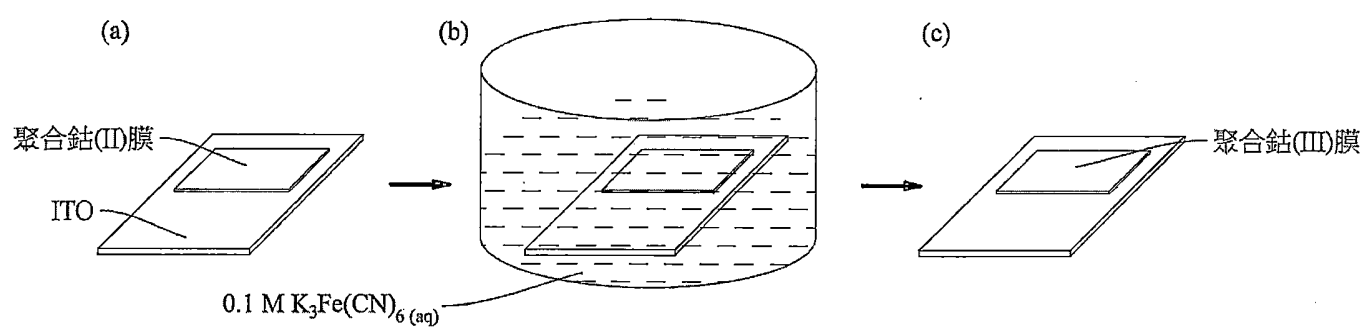


圖 6

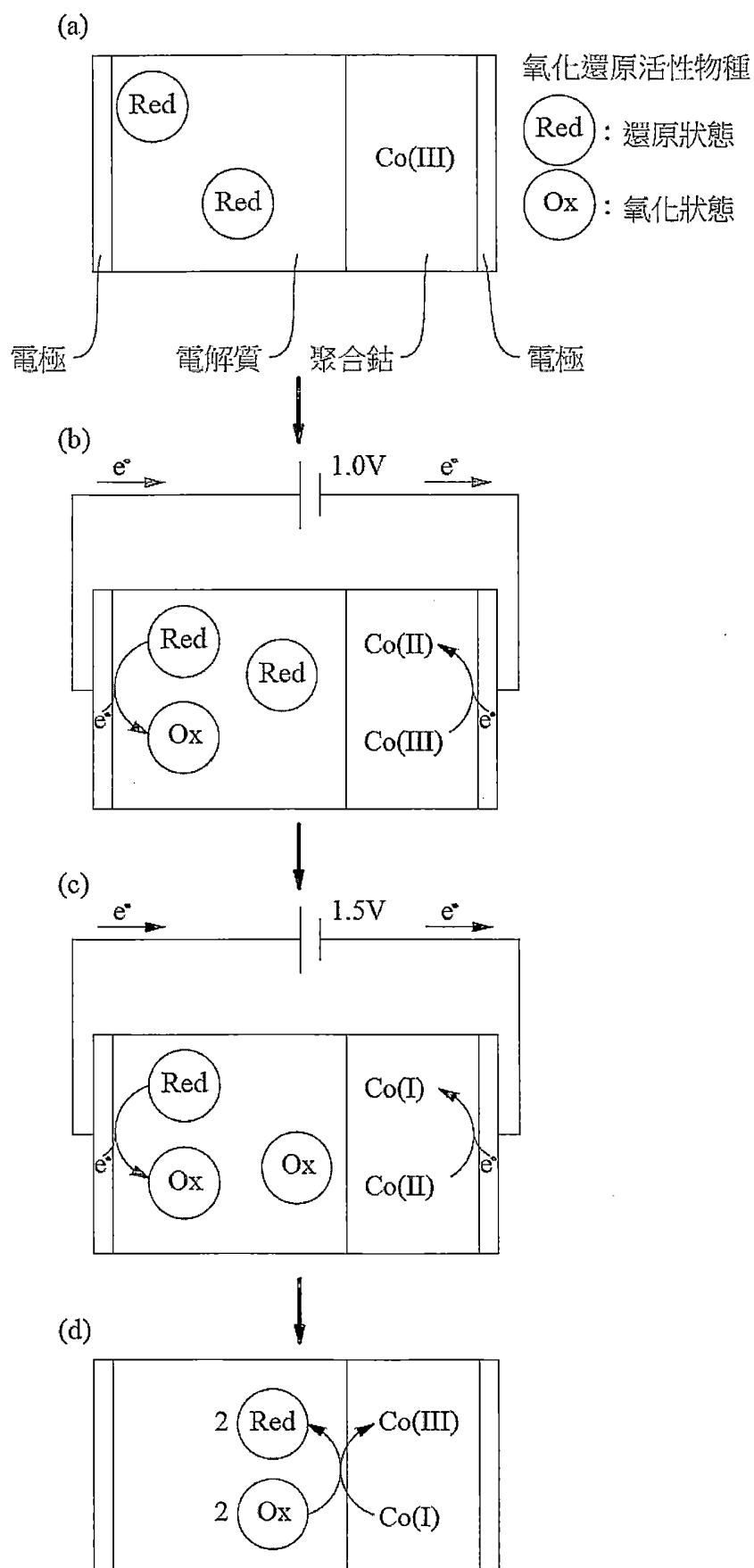


圖 7