

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 過度金屬氧化物電致色變材料

過度金屬氧化物其變色方式有三種：還原態著色(cathodic coloration)、氧化態著色(anodic coloration)、還原態/氧化態均著色(cathodic/anodic coloration)，還原態著色即薄膜本身得到電子時會產生顏色變化、氧化態著色則是失去電子時產生顏色變化，而還原/氧化態著色則是薄膜得/失電子時均會變色。具有化學性質穩定、無毒、高著色能力及可逆性佳等優點。其基本之變色機制為運用氧化還原反應來達到著色效果使薄膜顏色改變。依實驗參數之不同，其實際組成也會相異，顏色深淺也不同。表 2-1 為過度金屬氧化物作為變色材料時，其變色方式及各項性質之比較<sup>[17]</sup>，常見如氧化鎢( $\text{WO}_3$ )、氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、氧化鈮( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )屬還原態著色、氧化鎳( $\text{NiO}$ )屬氧化態著色，而氧化釩( $\text{V}_2\text{O}_5$ )則是還原/氧化態均呈著色態。

表 2-1 常見過渡金屬(氫)氧化物的變色方式及性質<sup>[17]</sup>

Materials	Cathodic Coloration	Anodic Coloration	Bleached Color	Colored Color	Stability(time)
WO <sub>3</sub>	☆		Transparence	Blue	10 <sup>4</sup>
TiO <sub>2</sub>	☆		Transparence	Gray, Blue	10 <sup>3</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	☆		Transparence	Brown, Gray	10 <sup>4</sup>
NiO		☆	Transparence	Brown	10 <sup>4</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	☆	☆	Light yellow	Brown, Green	10 <sup>3</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>		☆	Light green	Brown	10 <sup>3</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>		☆	Light brown	Dark brown	10 <sup>3</sup>
CuO <sub>x</sub>	☆	☆	Transparence	Brown, Purple	10 <sup>2</sup>



作電極層(Working electrode)、(3)導離電解質層(Electrolyte)及(4)輔助電極層(Counter electrode)，藉由調整兩極之電荷量使元件內部產生電化學反應，對特定波長的光具有不同程度的吸收，呈現出不同的顏色變化。以下詳細介紹之：

- (1) 導電基材層：可為高分子材料，金屬電極或是導電玻璃。目前最為廣泛使用的是鍍有氧化銦錫(ITO, indium tin oxide)的玻璃，具有高穿透率及高導電度，元件變色所需的電源即連接於此層，主要作用為電流傳輸並提供電子給電致色變層。
- (2) 工作電極層：變色反應主要發生於此層，圖 2-3 及圖 2-4 為其去/著色態之示意圖<sup>[20]</sup>。本實驗選用氧化鎢為材料，其鍵結為每個氧原子兩端都與兩個鎢原子結合成一線性結構如 $W^{6+}-O^{2-}-W^{6+}$ ，在非結晶的氧化鎢結構中因製程不同還會產生不同的氧空缺，各為：電中性的 $V^0$ 、缺一個電子的 $V^{1+}$ 以及缺兩個電子的 $V^{2+}$ (V代表空缺)，造成氧化鎢出現非劑量型之結構(劑量型為 $W^{6+}-O^{2-}-W^{6+}$ )，使得薄膜在初鍍時即有不同的顏色；缺一個電子時，會從兩側的鎢搶一個電子形成 $W^{5+}-V^+-W^{6+}$ 之結構；缺兩個電子時則會從兩側的鎢搶兩個電子形成 $W^{4+}-V^{2+}-W^{6+}$ 或 $W^{5+}-V^{2+}-W^{5+}$ 之結構，但 $W^{4+}-V^{2+}-W^{6+}$ 是不穩定的，因此在缺兩個電子時氧化鎢的結構是以 $W^{5+}-V^{2+}-W^{5+}$ 為主，不同的氧缺陷會使得氧化鎢薄膜在初鍍時呈現不同的色澤<sup>[21-24]</sup>。當給予氧化鎢薄膜負電壓時，即呈著色態，此時電子和陽離子同時進入氧化鎢薄膜；反之施予氧化鎢薄膜正電壓時，則呈去色態(透明無色)，此時電子和陽離子同時離開氧化鎢薄膜。具有變色響應時間快、著色效率高、著/去色差明顯及可逆性佳等優點。其變色機制經過學者們多年來的研究發展出統一的理論即『價間遷移理論，Intervalence transfer theory』<sup>[25-26]</sup>：當外加電源供應於元件時，電子和正離子同時進入變色層中，且電子吸收光子能量 $h\nu$ 使得氧化鎢中之W離子處於受激狀



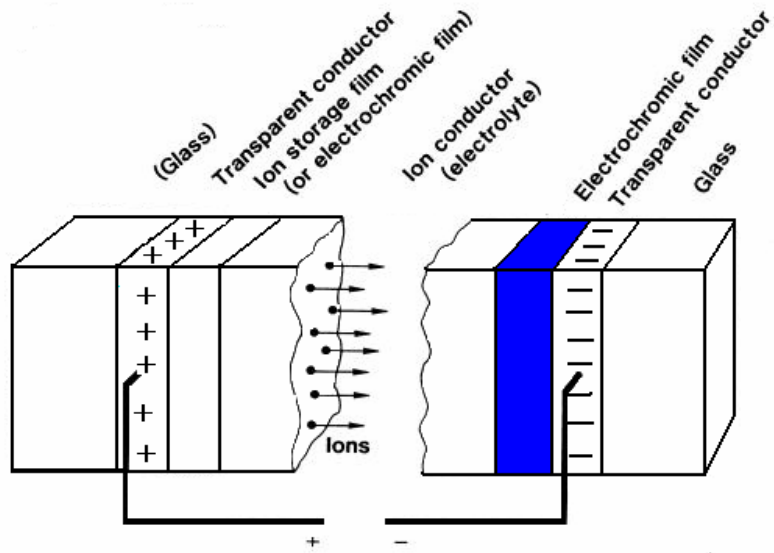


圖2-1 非互補式電致色變結構示意圖<sup>[18]</sup>

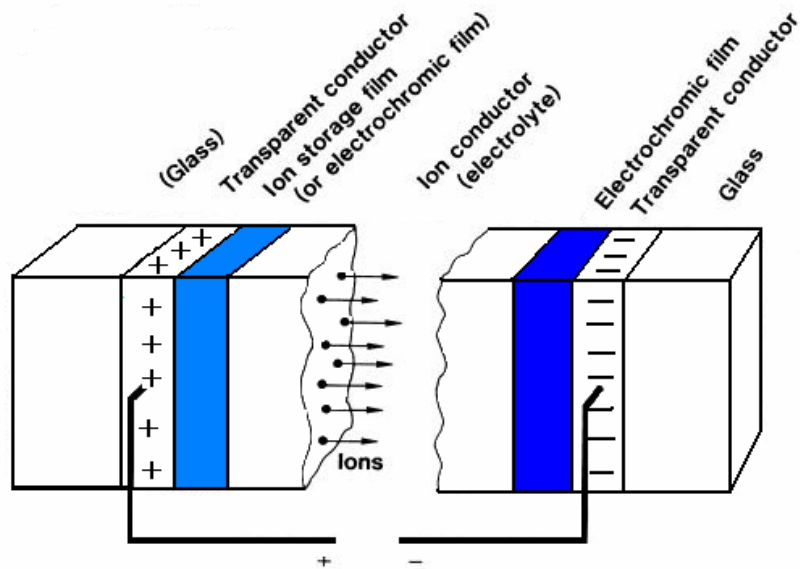


圖2-2 互補式電致色變元件結構示意圖<sup>[18]</sup>

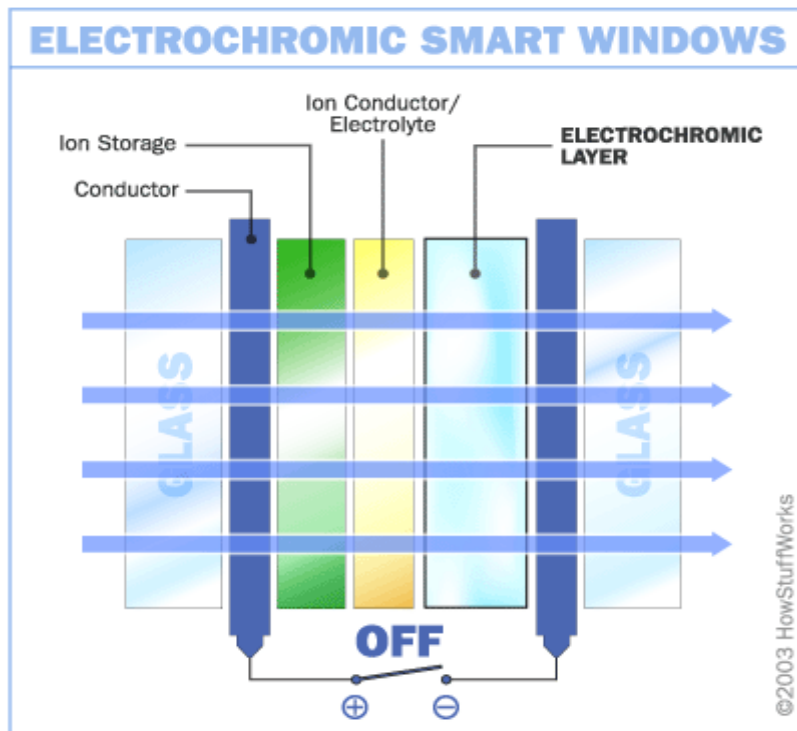


圖 2-3 電致色變元件去色態示意圖<sup>[20]</sup>

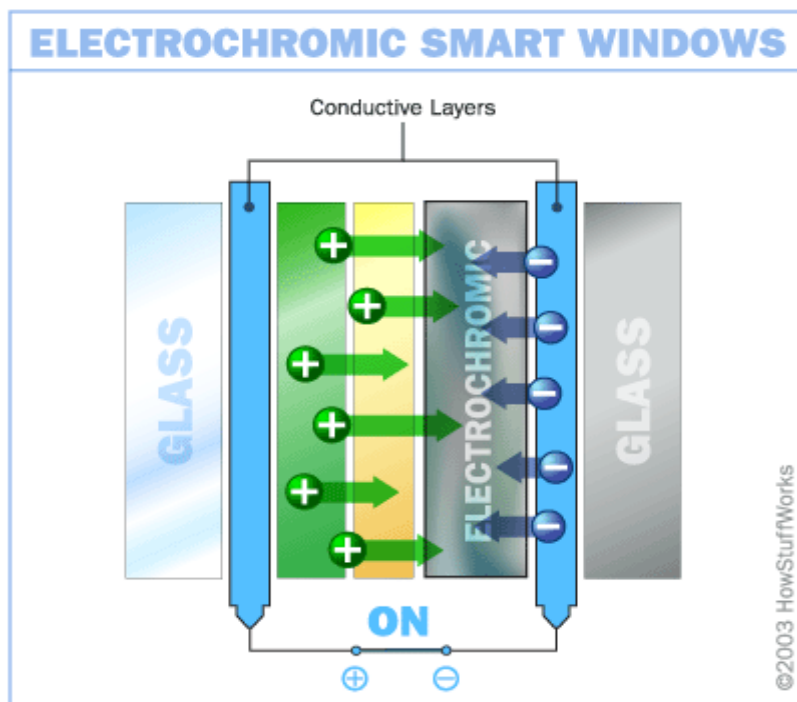


圖 2-4 電致色變元件著色態示意圖<sup>[20]</sup>

表 2-2 電解質之分類

electrolyte			
liquid	solid		
	organic		inorganic
	polymer electrolyte	polyelectrolyte	
			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
KOH			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
LiClO <sub>4</sub> +PC	PEO+LiClO <sub>4</sub>		Li <sub>3</sub> N
NaOH	PEO+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PolyAMPS	LiPON
	CPE+ LiClO <sub>4</sub>	PolyAMPS-PEO	MgF <sub>2</sub>
	PVA+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		ZrO <sub>2</sub>

### 2-3 固態電解質簡介

固態電解質包括有機電解質及無機電解質，分別如表2-2及表2-3所示<sup>[28]</sup>。有機固態電解質又分為高分子電解質(Polymer electrolyte)與導離高分子(Polyelectrolyte)，高分子電解質本身不具導離性，而是藉由摻雜於其中的鹽類或酸類如PEO+LiClO<sub>4</sub>或PVA+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等，這些鹽類或酸類才是真正傳導離子的單位。導離高分子是分子本身含有可傳導的基團如PAMPS或PAMPS-PEO等，這些電解質常用於封裝各式電子元件。無機固態電解質包括Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>及SiO<sub>2</sub>等氧化物與CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>N、LiNbO<sub>3</sub>及LiPON等鹽類，通常以蒸鍍法或濺鍍法直接沈積於電致色變材料上<sup>[29]</sup>。相較之下無機材料具有使用壽命長、對惡劣環境抗性佳及易於大面積批量生產等優點，但有無撓曲性及受應力產生裂解等缺點。有機材料則具有彈性佳、撓曲性佳、製作成本低及性質穩定、不易與鋰金屬起化學反應等優點，運用較為廣泛。

本實驗選用之固態電解質屬有機高分子電解質，最早在1975年由Wright提出以聚氧化乙烯(Polyethylene oxide, PEO)與鹽類摻混所得的複合材料(PEO-LiX)作為高分子電解質。這類電解質是將鋰鹽溶解於高分子內所構成，在室溫下之離子導電率約為 $10^{-3}\sim 10^{-4}$  S/cm。高分子電解質可概分為兩類：一為完全固態的固態高分子電解質，但其在室溫下的導電度極差( $\sim 10^{-8}$  S/cm)，必須在高達60~80°C左右的環境下才有接近有機電解質溶液的導電性能( $\sim 10^{-3}$  S/cm)，並不適用於一般元件。為彌補這項缺點，便發展出另一類加入可塑劑的膠態高分子電解質，譬如將有機溶液混入聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethacrylate, 即PMMA)電解質中使之成凝膠狀。高分子電解質包括三個部分：高分子基材、添加劑、與離子鹽類。研製時所需考慮的因素包括離子導電度、機械強度、加工性、熱安定性、與膜厚等。常用的高分子基材種類包括聚碳酸乙烯(Polyethylenecarbonate)、聚氧化乙烯(Polyethylene

oxide )、聚氧化丙烯 ( Polypropylene oxide )、水性聚胺基甲酸酯 ( Waterborne polyurethane ) 等。一般而言，電解質的種類中，離子導電度的高低依序為熔融態離子鹽類高於電解質溶液、電解質溶液高於高分子電解質、高分子電解質又高於無機固態電解質<sup>[30]</sup>。

表 2-3 用於電致色變元件之有機固態電解質<sup>[28]</sup>

ECD System	Electrolyte	Mobile Ion
<b>Polymer Electrolytes</b>		
WO <sub>3</sub>	CPE + LiClO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	Glycerine + LiClO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PEO+ LiClO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PEO+ LiClO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
NiO <sub>x</sub>	PEO+ LiClO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PEO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PVA+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PVP+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	Urea-p-TsOH	H <sup>+</sup>
<b>Polyelectrolytes</b>		
IrO <sub>x</sub>	Nafion <sup>®</sup>	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolyAMPS	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolyAMPS-PEO	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub> -Polyaniline	PolyAMPS-polyethylimine	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolyESA	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolyMMA/PEO	Li <sup>+</sup>
	PolyMMA/PEO	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolySSA	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	PolyVSA	H <sup>+</sup>

Key: CPE=cross-linked polyether; Nafion<sup>®</sup>=poly(perfluorosulphonic acid);

polyAMPS=poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid); polyESA=poly(ethylene sulphonic acid); polyMMA=poly(methyl methacrylate); polySSA=poly(styrene sulphonic acid);

polyVSA=poly(vinyl sulphonic acid); PEO=poly(ethylene oxide); PVA=poly(vinyl alcohol);

PVP=poly(vinyl piperidine).

表 2-4 用於電致色變元件之無機固態電解質<sup>[28]</sup>

ECD System	Electrolyte	Mobile Ion
a- WO <sub>3</sub>	$\beta$ -Alumina	Na <sup>+</sup>
a- WO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>
a- WO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	HUP	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	a-LiAlF <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>
a- WO <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> N	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>
a- WO <sub>3</sub>	Nasicon	Na <sup>+</sup>
IrO <sub>x</sub>	PbSnF <sub>4</sub> , PbF <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>
WO <sub>3</sub>	PTA	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	RbAgI <sub>5</sub>	Ag <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	Siloxane polymer	Li <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sup>+</sup>
NiO	Water glass	Na <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>

Key: HUP=hydrogen uranyl phosphate; nasicon=sodium silicon conductor, Na(1+x)Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P(3-x)O<sub>12</sub>;

PTA= phosphotungstic acid; water glass=semi-solid sodium silicate solution.

## 2-4 互補式電致色變元件在可見光-近紅外光波段之發展

太陽光譜中，人類可以看見的可見光範圍大約從波長800 nm至400 nm，若用能量來表示，則大約從1.76 eV（紅光）到3.1 eV（紫光）<sup>[31]</sup>。這個波段在整個電磁波光譜的位置如圖2-6所示<sup>[32]</sup>。太陽輻射通過大氣後，其強度和光譜能量分布都發生變化；到達地面的太陽輻射能量比大氣外的小得多，在太陽光譜上能量分布在紫外線光譜區幾乎絕跡，在可見光譜區減少至44%，而在近紅外光譜區增至53%<sup>[33]</sup>。因此電致色變元件對於可見光波段及近紅外光波段的阻擋/穿透能力成為衡量元件效能的一大指標，以下為近十年相關元件製程及可見光-近紅外光波段之穿透率表現：

### (1) 互補式結構、使用有機固態電解質：

1997年，Macrelli等人製作ITO-Glass/WO<sub>3</sub>/Li-ion solid electrolyte/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>構造之電致色變元件，以電漿輔助蒸鍍法依序將氧化鎢、Li及V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>沈積於玻璃基板上，在可見光波段(550 nm)之著/去色穿透率約為15%/42%，在近紅外光波段(800 nm-2000 nm)之平均著/去色穿透率約為12%/55%<sup>[34]</sup>；1999年，Pennisi等人製作K-Glass(使用SnO<sub>2</sub>:F為透明導電層之導電玻璃)/NiOH:Li/(PEO/PEGMA:Li)/WO<sub>3</sub>/K-Glass構造之大面積電致色變智慧窗，在可見光波段之著/去色穿透率約為42%/73%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為14%/53%<sup>[35]</sup>；2001年，Marcel等人製作PET-ITO/PANI/LiPF<sub>6</sub>-PVDF-HFP/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/PET-ITO結構之元件，在可見光波段之著/去色穿透率約為34%/48%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為30%/75%<sup>[36]</sup>；2002年，Heckner等人製作K-glass / WO<sub>3</sub>/K<sup>+</sup>-Polymer/PW/K-glass結構之元件(PW為Prussian white)，在可見光波段之著/去色穿透率約為18%/70%<sup>[37]</sup>；2006年，Kraft等人製作K-Glass/Prussian blue/PVB/ WO<sub>3</sub>/K-Glass構造之電致色變元件，在可見光波段之著/去色穿透率約為7%/77%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為2%/55%<sup>[38]</sup>。

(2) 互補式結構、使用無機電解質：

1999年，Daneo等人製作ITO-Glass/ $V_2O_5$ /LiAlF<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/ITO構造之電致色變元件，在可見光波段之著/去色穿透率約為15%/45%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為11%/60%<sup>[39]</sup>；2004年，A. L. Larsson等人製作ITO-Glass/ $NiV_xO_yH_z$ /ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/Electronically conducting top grid之電致色變元件，並在氧化鎢中添加不同比例之H<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>，實驗結果顯示在H<sup>+</sup>/WO<sub>3</sub>=0.2之情況下在可見光波段之著/去色穿透率約為33%/48%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為3%/27%<sup>[40]</sup>。

(3) 互補式結構、使用液態電解質：

2006年，Kahlout等製作K-Glass/NiO-TiO<sub>2</sub>/electrolyte/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/K-Glass結構之元件，希望能藉由在兩層變色層中摻雜TiO<sub>2</sub>來增加元件之整體性能，其中電解質使用膠狀之KOH，在可見光波段之著/去色穿透率約為20%/88%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為68%/80%<sup>[41]</sup>。

(4) 非互補式結構、使用有機固態電解質：

2000年，Agnihotry等人製做ITO-Glass/LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+PC+PMMA/WO<sub>3</sub>/ITO-Glass構造之電致色變元件，在可見光波段之著/去色穿透率約為25%/75%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為8%/70%<sup>[42]</sup>；，作者並指出若將頂端提供正離子之grid換成透明導電玻璃，則去色時之穿透率會上升許多。

(5) 非互補式結構、使用液態電解質：

2007年，Sivakumar等人以雷射蒸鍍製作K-Glass/MoO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K-Glass結構之元件，在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度為0.1M，MoO<sub>3</sub>經300度退火狀態下，在可見光波段之著/去色穿透率約為8%/33%，在近紅外光波段之平均著/去色穿透率約為3%/23%<sup>[43]</sup>。

以上資料整理如表2-5。依現實生活之需求，較理想的情況是在去色態

時與一般玻璃無異；而在著色態時則可以阻擋熱源進入室內，但不阻止過多的可見光，如此空調負擔及電力負荷可兼顧之，表2-6為電致色變玻璃窗之性能標準<sup>[44]</sup>。顧及目前商業需求與發展動力著眼，而影響元件商品化成功與否的關鍵在於其變色特性（響應時間、驅動電壓、光學密度）以及製程設備費用等，應用於建築上更有造價的觀點考量。如何增加其變色特性優勢來降低花費，也將是未來研究的重要課題。

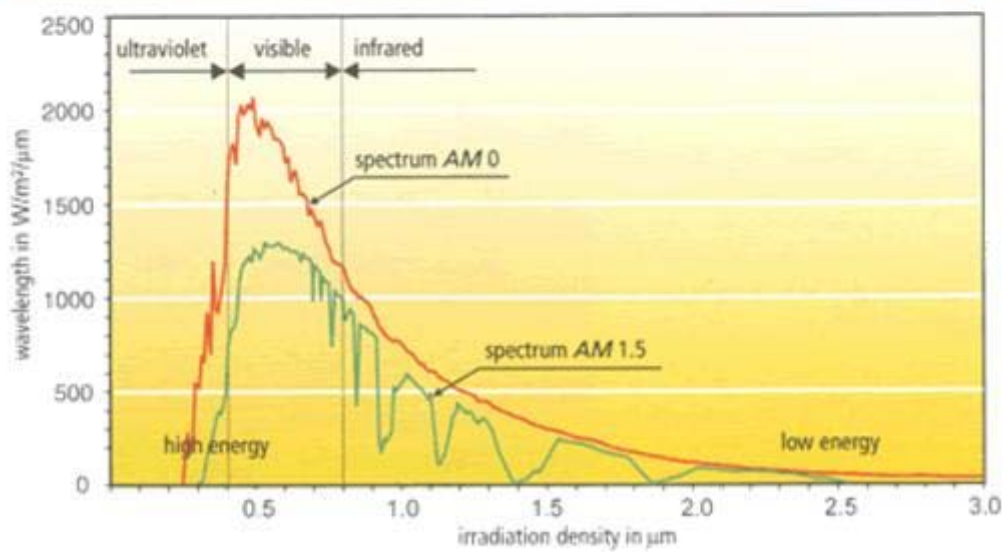
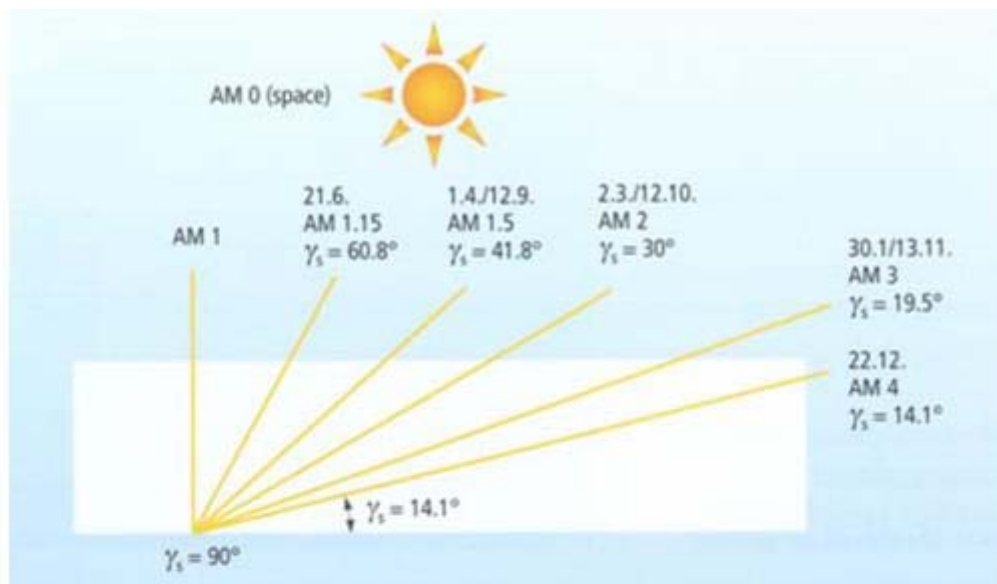


圖 2-5 電磁波光譜示意圖<sup>[32]</sup>

表 2-5 電致色變元件在可見光-近紅外光波段之穿透率

年代	元件結構	可見光 著/去色 穿透率	近紅外光平 均著/去色穿 透率*	參考 文獻
1997	ITO-Glass/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Li-ion solid electrolyte/ WO <sub>3</sub> /ITO-Glass	15%~42%	12%~55%	[34]
1999	K-Glass/NiOH:Li/(PEO/PEGMA:Li)/ WO <sub>3</sub> /K-Glass	42%~73%	14%~53%	[35]
1999	ITO-Glass/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /LiAlF <sub>4</sub> / WO <sub>3</sub> /ITO	15%~45%	11%~60%	[39]
2000	ITO-Glass/ LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> +PC+PMMA/ WO <sub>3</sub> /ITO-Glass	25%~75%	8%~70%	[42]
2001	PET-ITO/PANI/LiPF <sub>6</sub> -PVDF-HFP/ H <sub>2</sub> O/PET-ITO	34%~48%	30%~75%	[37]
2002	K-glass / WO <sub>3</sub> /K <sup>+</sup> -Polymer/PW/K-glass	18%~70%	-	[36]
2004	ITO-Glass/NiV <sub>x</sub> O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> /ZrO <sub>2</sub> / conducting top grid	33%~48%	3%~27%	[40]
2006	K-Glass/Prussian blue/PVB/ WO <sub>3</sub> /K-Glass	7%~77%	2%~55%	[38]
2006	K-Glass/ WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /electrolyte/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> /K-Glass	20%~88%	68%~80%	[41]
2007	K-Glass/MoO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K-Glass	8%~33%	3%~23%	[43]

\*附註：各研究取得之波長範圍不盡相同

表 2-6 電致色變玻璃之性能標準<sup>[44]</sup>

項目	性能需求
去色穿透率	60~80%
著色穿透率	10~20%
顏色對比	4:1~10:1
響應時間	數秒鐘~數分鐘
循環壽命	>500000
靜態壽命	10~40 年
著色記憶	數分鐘~數小時
使用溫度	-20~85°C
使用溼度	10~95%