

循環伏安法與紫外線光譜在電致色變材料氧化鎳之應用

CV / UV Application on the Investigation of Nickel Oxide Electrochromic Materials

陳為峰、吳石乙

Wei-Feng Chen, Shu-Yii Wu

電致色變材料是利用電化學的氧化／還原方式，使材料達成著色／去色的變色反應。利用電致色變材料為基礎而製成之電致色變裝置，可應用於幾項重要的民生工業。例如智慧型遮光玻璃、反眩光後視鏡、終端機及電子書，特別是應用於建築或汽車之智慧型遮光玻璃，將有效減少能源之損耗，更能隨喜好改變室內生活之環境氣氛。本文主要目的在利用紫外線光譜與循環伏安法，來檢測電致色變材料之壽命與變色能力之良窳。其中製備電致色變材料乃利用低成本之化學法，其為溶膠－凝膠法與無電鍍法。

Electrochromic (EC) is composed of several elements assembled in a layered configuration. The basic function of an EC device is to exhibit repeated coloration/bleaching cycles with back and forth sweeps of small voltages. These properties make electrochromic materials of considerable interest for optical devices of several different types, such as elements for information display, smart window, antiglare rearview mirror and variable-emittance thermal radiators. The cyclic voltametry, CV, and ultra violet spectrometer, UV, are the powerful tools for the determination of the EC lifetime and qualities. The preparations of EC materials focus on the electroless and sol-gel chemical methods.

一、前言

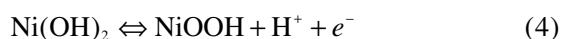
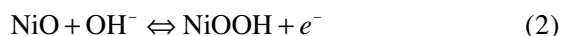
具有電動性 (electroactive) 之物種一般為元素或化合物，如果涉及了氧化還原的反應 (redox) 並伴隨著電子的放出 (extraction) 與注入 (injection)，便會呈現出新的光譜吸收帶，即呈現新的顏色，這種顏色變化在 1961 年首先由 Platt 提出電致色變 (electrochromism) 名辭表示此一現象。⁽¹⁾

電致色變裝置 (electrochromic device, ECD) 的產生即為應用此一電致色變的機制，對變色物質施加外部電場，產生顏色及穿透率的變化。目前已達到商業化的產品，最普遍的首推智慧型遮光玻璃，其為能依個人需求或因環境變化，而使玻璃產生遮光效果之材料，智慧型遮光玻璃材料可廣泛應用於建築或運輸工具之門窗玻璃上，即所謂的智慧型窗戶 (smart windows)。電致色變現象的反應機制，就

表 2. 電致色變材料的分類。

	電致色變材料	顏色的轉換	製備的方法
過渡金屬氧化物	WO ₃	透明 / 藍色	真空蒸鍍法
	IrO _x	透明 / 藍黑色	陽極氧化法
	V ₂ O ₅	黃 / 灰色	真空蒸鍍法
	NiO _x	透明 / 深棕色	陽極氧化法
	Rh ₂ O ₃	黃 / 綠色	陽極氧化法
	MoO ₃	透明 / 深藍色	真空蒸鍍法
	Nb ₂ O ₅	透明 / 淺藍色	陽極氧化法
	TiO ₂	透明 / 淺藍色	陽極氧化法
	價間嵌入化合物	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	透明 / 藍 / 綠色
Fe ₄ [Ru(CN) ₆] ₃		透明 / 紫色	電鍍法
CoFe(CN) ₆		棕 / 深綠色	電鍍法
KVFe(CN) ₆		藍 / 黃色	電鍍法
InFe(CN) ₆		透明 / 黃	電鍍法
有機化合物	Pyrazoline	黃 / 綠 / 藍色	溶解法
	Poly (aniline)	黃 / 綠 / 紫色	電鍍法
	Tetrathiafulvalene	淡黃 / 綠色	旋轉塗佈法

此式並未代表所有可用的實驗數據。一般認為 NiO_xH_y 離子為脫色狀態，而 [Ni_(1-z)Ni_z³⁺]_xH_(y-z) 離子為著色狀態。氧化鎳為陽極 (anodic) 電致色變材料的一種，到目前為止，大致有三種典型電致色變反應式：⁽⁶⁾



此外，其他許多過渡金屬氧化薄膜亦表現出電致色變現象，最常見的電致色變材料為典型的陰極 (cathodic) 電致色變材料氧化鎢 (tungsten oxide)，氧化鎢的電化學著色被認為是以內部原子價轉移形式發生，即陰離子和電子同時注入薄膜。

電致色變材料在 1960 年末期就已經被 Deb⁽⁷⁾ 先生發現。具有半導體性質的過渡金屬氧化物，如圖 1 週期表中所示。由於原子之外層電子分布的影響，在可見光譜下具有透明的特性，再施加電壓時可增加光的特性。

表 3. 不同無機著色態之電致色變材料之分類。

	代表性材料	氧化態	還原態
還原態著色	WO ₃	透明	深藍色
	MoO ₃	透明	深藍色
	Nb ₂ O ₅	透明	深藍色
	TiO ₂	透明	深藍 / 深綠色
氧化態著色	NiO _x	深青銅色	透明
	IrO ₂	黑色	透明
	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (Prussian blue)	深藍色	透明
	IRTOF	黑色	透明
還原態及氧化態著色	V ₂ O ₅	灰色	黃色
	CoO _x	紅	藍色
	Rh ₂ O ₃	黃	綠色

電致色變材料發展至今，已被發現的材料有過渡金屬氧化物、普魯士藍 (Prussian blue)、有機化合物及導電高分子聚合物等，大概可歸納為以下三類：過渡金屬氧化物、價間嵌入化合物 (intercalated materials) 及有機化合物，如表 2 與表 3 所示。而這些無機物質可歸類於三種著色方式：還原態著色、氧化態著色及還原態／氧化態雙著色。⁽⁸⁾

三、電致色變裝置

電致色變裝置為利用一電化學反應機制所組成，以產生電致色變現象的裝置。電致色變裝置目前通常為一簡單且典型的兩電極系統所組成的三明治 (sandwich) 組態，是由數層不同性質的薄膜形成的，我們可以想像其為一個可重複充電的電化學電池 (rechargeable electrochemical cell)⁽⁹⁻¹¹⁾，組成如圖 2 所示，詳細說明如下。

第 I 層為透明玻璃基材 (glass panels or substrate)。

第 II 層為透明導電薄膜 (indium tin oxide, ITO, coatings)，提供電流接觸與進出。

第 III 層為電致色變層 (electrochromic layer or electrode)，就此處而言，所使用的過渡金屬為氧化鎳。

第 IV 層為高分子導電離子電解質層 (ion conductor)，即提供導電離子。

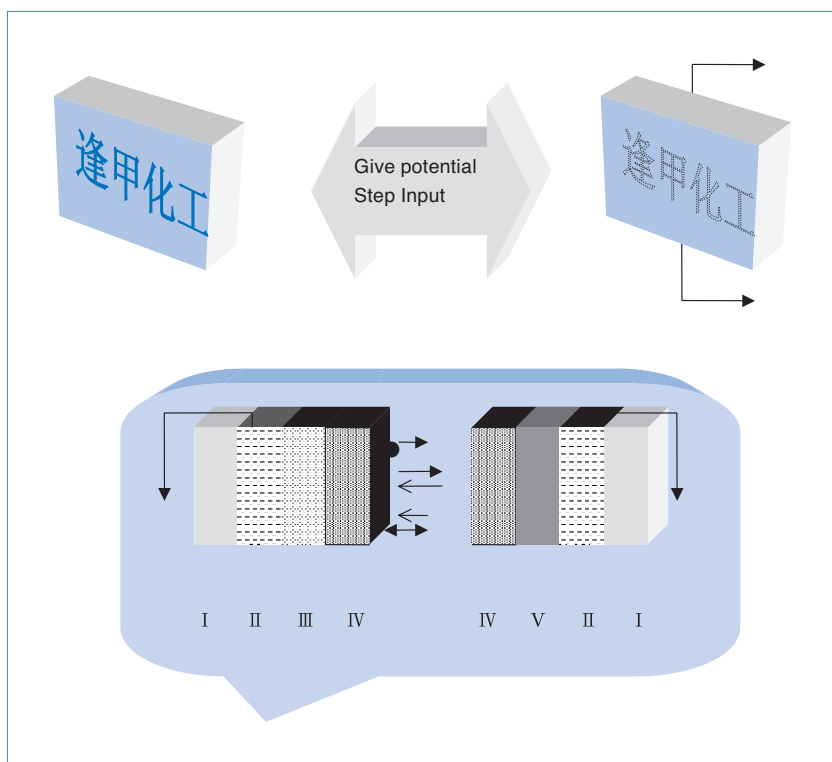


圖 2.
電致色變裝置。第 I 層為透明玻璃基材，第 II 層為透明導電薄膜，第 III 層為電致色變層，第 IV 層為高分子導電離子電解質層，第 V 層為輔助電極。

第 V 層為輔助電極 (charge-balancing counter electrode)。

各層物質除電致色變材料具有顏色變化性質外，其餘各層都必須具有高透光率，如此電致色變材料的顏色變化及透光性質才能被顯現出來。此類為 ECD 商業化實例。

另一種裝置是將電致色變工作電極置入一含有電解液 (如 KOH) 的電化學電池中，此類的裝置有兩極，一為工作電極，另一為對極組成 (working electrode + counter electrode)，或三極，其為上述兩極外，再增加一參考電極 (working electrode + counter electrode + referencing electrode) 的電化學電池組成，詳細裝置如圖 3 所示。此類為 ECD 實驗室定性定量測試之參考裝置。

ECD 的應用與商業化的價值和電致色變的下列性質有關⁽¹²⁾：

- (1) 高對比率 (high contrast ratio)
- (2) 高著色效率 (high coloration efficiency)
- (3) 長壽的生命週期 (long cycle life)
- (4) 高寫入－消除效率 (high write-erase)
- (5) 快速應答時間 (fast response time)

四、氧化鎳的發展

參照 ECD 之基本結構，我們可以了解，一個 ECD 除了需要電致色變層，亦需輔助電極 (對極)

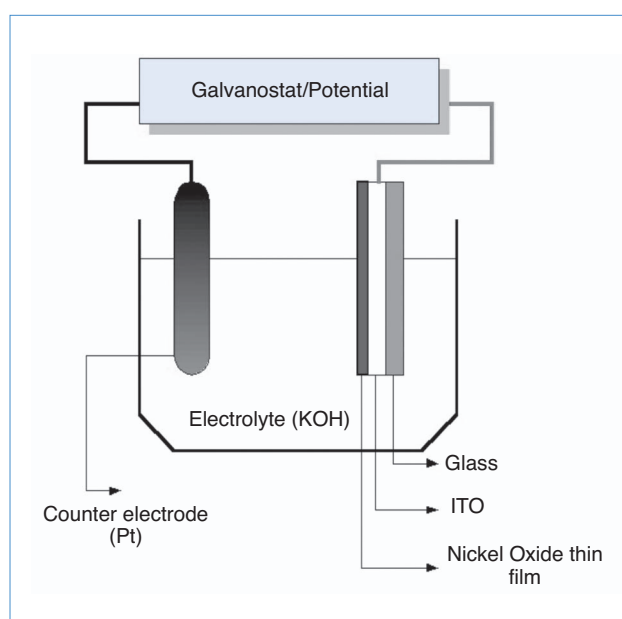


圖 3. 兩極電化學電池組。

的加入，才能利用電致色變原理進行一個可逆的氧化還原的變色反應。目前最廣為研究的電致色變材料，首推氧化鎢，相較於其他無機電致色變材料，氧化鎢的壽命是目前最佳的，參考表 4。故當以氧化鎢為主要電致色變層時，因其為陰極變色，即還原態著色，當還原反應發生時，則輔助電極亦有一氧化反應發生，故關於 ECD 的電致色變材料之選擇，我們又分為兩種，分別為主要電致色變層 (primary electrochromic) 與次要電致色變層 (secondary electrochromic)。

以氧化鎢為一個 ECD 主要電致色變材料時， WO_3 即為主要電致色變層，對應的輔助電極當我們選擇 NiO_x ，則稱為次要電致色變層。目前氧化鎢最大的功能在於利用其基本的電致色變特性，輔助一個電致色變反應的進行，是目前作為次要電致色變層的首選，重要的是氧化鎢的高對比變色與快速反應時間，對整個 ECD 的控制，更有加成效果。

五、電致色變材料之製程

雖然有許多無機的過渡金屬皆是電致色變裝置的材料來源，但是鎳的過渡狀態 (NiO_x)，即氧化鎳 (nickel oxide) 的高變色效率 (coloring efficiency)，相較於其他金屬的低價與容易取得，以及實際上作為電致色變裝置時，具絕佳的穩定性，使得氧化鎳成為電致色變近年來廣為研究的一種材料。

1984 年 Lampert⁽¹³⁾ 利用電化學方法在陽極的氫氧化鎳層 (hydrated nickel oxide film) 產生電致色變的材料，之後的近 15 年便有多方的研究與各類的方法，產生電致色變的氧化鎳鍍層，並針對其物理以及化學性質做詳細分析，期待能將氧化鎳之鍍層，呈現更為良好的電致色變能力。

表 5 為各類製備電致色變的方法，粗略的分類包括了溼式與乾式兩類。溼式 (wet processes) 的鍍膜製備有電鍍法 (electrochemically deposited)、溶膠法 (sol-gel) 及旋轉塗佈法 (spin-coating) 等。乾式 (dry processes) 的鍍膜製備有真空蒸鍍 (vacuum evaporation)、濺鍍法 (sputtering) 及電子束濺鍍 (electron beam deposition) 等。

表 4. 各類氧化態無機電致色變材料之壽命。

Material	Bleached	Colored	Stability (cyclic)
WO_3	No color	Blue	10^4
TiO_2	No color	Gray or blue	10^3
Nb_2O_5	No color	Brown, gray	10^4
V_2O_5	Light yellow	Brown, green	10^3
NiO_x	Light gray	Brown	10^3
$\text{Co}(\text{OH})_2$	Light brown	Dark brown	10^3
CuO_x	No color	Brown, purple	10^2

本研究利用濕式的無電鍍法來生產電致色變材料，為一種低成本而且放大製程容易的方式。此法與其他製程之間的比較，整理如表 5。

六、循環伏安法原理

循環伏安法 (cyclic voltametry, CV) 是電化學基本分析測量的一種方法，用一固定電極或甘汞電極在受擴散控制下測得電流／電位曲線，外加電壓由正至負再由負回至正向，可得氧化／還原之圖形，並用以判斷反應之可逆性，如果氧化／還原之圖形一致，即為可逆反應，否則即為不可逆反應。

此處的電壓與電流分別有其意義：當電極表面的材質不同所掃描之循環伏安圖，其氧化還原電位亦不同；而每一種物質相對於標準電極則有其固定之氧化／還原電位之值。而表面電流密度的大小，則代表了電極表面材質在氧化／還原反應的好壞。

這樣的一個測試方法在電致色變材料之應用上，則可測量材料本身經過一定的時間長度，藉由循環伏安之圖形，了解材料之可逆性，即老化 (aging) 現象之程度。其原理為輸入一三角波之電位進行掃描，測定電流／電位曲線，此法即稱為循環伏安法，若應用於電致色變材料之上，則可經由多次步階函數之電壓輸入，對材料進行多次氧化還原反應，每次的氧化還原反應，可視為每一次的著色／去色之過程，經過一定時間長度之測量，可藉由 CV 之圖形，瞭解材料之可逆性，即老化現象之程度。當電流密度減少，電位偏移，我們則藉此老化現象反應材料之耐用性。

七、紫外線光譜分析

關於紫外線光譜分析 (ultra violent spectrometer, UV)，是根據光譜吸收或放射之原理，在不同波長之紫外、可見光進行強度分析，一般用於分析分子、官能基吸收波長位置及行為與原子 (元素) 放射光譜之異同。然而在此一裝置中，因為電致色變材料會隨電壓的輸出入而產生變色反應，我們利用 UV 在含有可見光波長 300–820 nm 的範圍進行掃描，觀察其變色行為。

八、電致色變測試

根據上述循環伏安法所提電化學之理論，我們即可以利用此測試方法，了解電致色變材料作為電致色變裝置中的電致色變層的壽命與耐用性。圖 4 為一裝置圖，我們同時利用循環伏安儀與紫外線光譜分析儀串聯，同時監測此電致色變材料之透光率變化。

[實例]

利用濕式化學方法之無電鍍法 (electroless)，將鎳析鍍於利用界面活性劑清洗後之 ITO 玻璃上，之後利用高溫氧化鍛燒形成氧化鎳鍍膜。並依據圖 4 設置測試裝置。

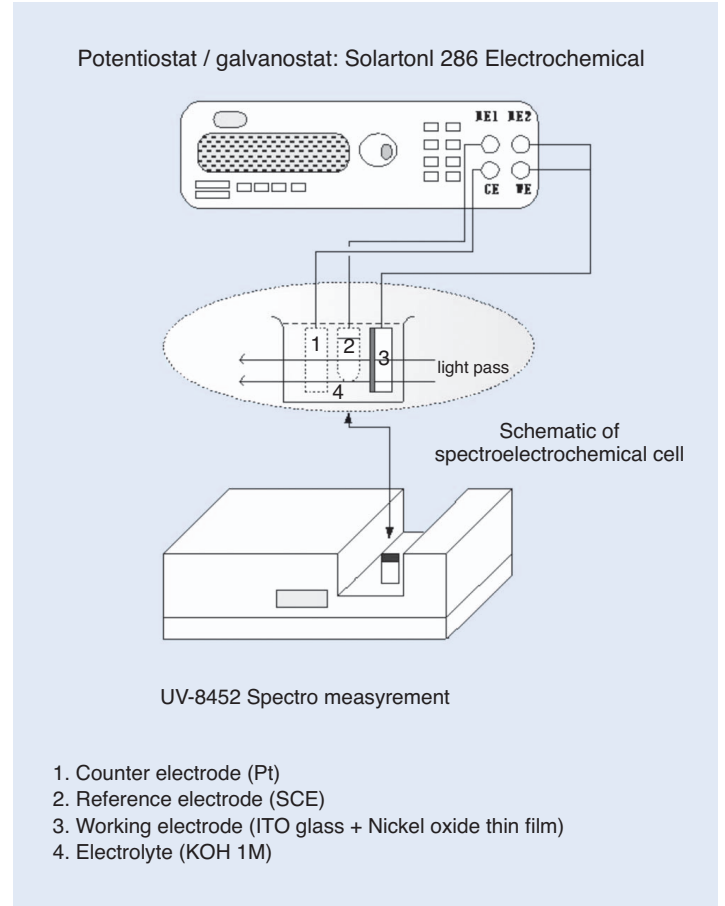


圖 4. 電致色變測試裝置圖。

類型	製程種類	優點	缺點
物理方法	Sputtering	變色次數穩定良好	1. 製程昂貴 2. 無法鍍彎曲面
	Thermal Evaporation		1. 製程昂貴 2. 無法鍍彎曲面 3. 變色次數不佳
	CVD		
	Electrodeposition	製程成熟	1. 變色次數極差 2. 尖端放電效應
化學方法	Electroless	1. 可鍍彎曲面 2. 低成本製程 3. 變色次數極佳 4. 無須耗能之氧化處理	
	Sol-Gel		熱處理破壞鍍膜表面
	Spin-Coating	變色次數極佳	變色對比極小

表 5.

常見氧化鎳電致色變材料之製備方法。

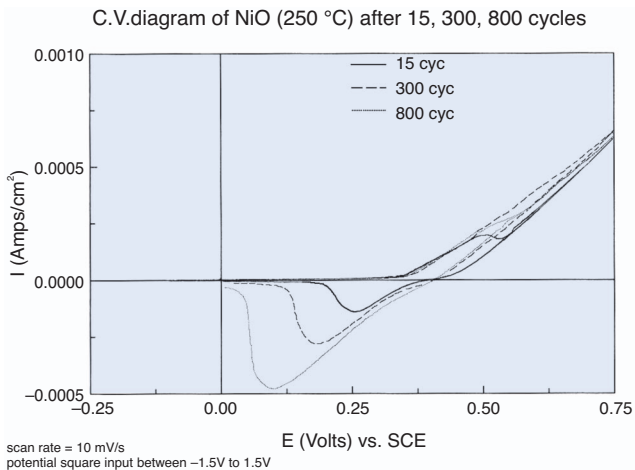


圖 5. 利用無電鍍法並經 250 °C 氧化後之氧化鎳，分別在經過 15、300、800 次著色／去色後所得之循環伏安圖

1. 對極 (counter electrode) 使用白金片。
2. 參考電極 (reference electrode) 使用標準甘汞電極 (SCE)。
3. 工作電極 (working electrode) 使用 ITO 已析鍍之氧化鎳薄膜。
4. 使用氫氧化鈉所配製濃度為 1.0 M 之電解質。
5. 利用步階電位 (potential step) 在 -1.5 V 與 1.5 V 之間作切換，代表一次的氧化／還原，即模擬一次的開／關，CV 的掃描電壓為 -0.25 - 0.75 V，掃描速率為 10 mV/s，所得到之 CV 結果，如圖 5 所示，UV 穿透率之掃描如圖 6 所示。

圖 5 的橫軸座標為掃描電壓，縱軸為表面電流密度，明顯可以看出初始狀態的氧化鎳電致色變材料的氧化與還原電位，表示電化學反應是一個可逆而穩定的狀態。然而隨著每次著色與去色次數的增加，亦即隨著給予電流輸出／入次數的增加後，在一定時間後，掃描得出之氧化電位的波形逐漸消失，而還原電位的表面電流密度則是逐漸增加，且還原電位波形仍然讓我們清楚可見其還原電位。這表示氧化鎳是隨著變色的次數增加而有逐漸老化的現象，不但氧化電位逐漸消失，還原電位亦逐漸偏移。這說明了電化學的電池系統中，理論上如果一個穩定而良好的反應系統，表面電流密度會隨時間增加，氧化還原電位亦無偏移，實驗的結果卻反應

了氧化鎳不斷偏向還原方向進行而使變色能力降低的事實。

如果利用 CV 是判斷電化學反應的事實，則利用 UV 觀察變色的穿透率，更能看出材料實際上的變化，圖 6 的橫軸表示掃描的波長範圍，縱軸則是穿透率變化，我們首次的變色，由圖中明顯看到了著色與去色的穿透率達到接近 60% 的變化，同樣的隨著反應次數之增加，穿透率逐漸下降，當變色次數達到 1000 次以上，著去色的穿透率只剩下 30 - 10% 之間，事實上，肉眼比較難看出顏色上的明暗對比變化。

九、結語

本文就電致色變材料、裝置與原理，以及電致色變中氧化鎳簡易的低成本製程，與其測試方法做

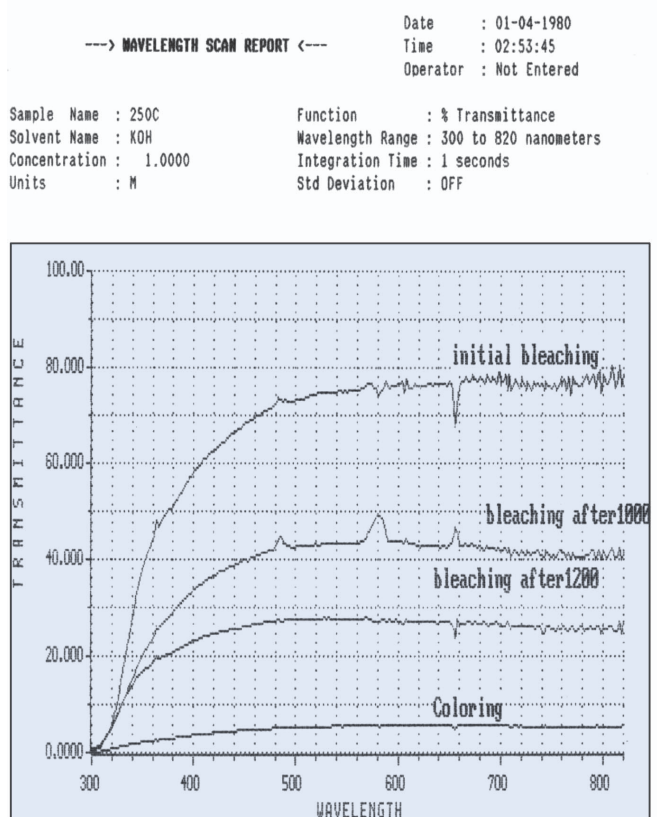


圖 6. 利用無電鍍法並經 250 °C 氧化後之氧化鎳，分別在初始、1000、1200 次著色／去色時所得之穿透率變化。

一概括性的介紹，雖然其應用於民生工業的潛力無窮，然對於電致色變各層間反應機制的研究還有許多未竟之功，其中最重要的關鍵有以下幾項：

1. 電致色變材料的壽命；
2. 中間乾式電解質的選擇；
3. 電子／離子的傳遞與質傳狀態之研究。

鎳之氧化物為元素週期表過渡金屬中可利用的電致色變材料之一，相較於其他無機之電致色變材料，有其容易取得與成本價格低的優勢，高著色效率更是其特色之一，也是利用於次要電致色變層時的首選。

參考文獻

1. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Chapter 1 and 4. (1995)
 2. 林進益, 智慧型遮光玻璃材料, 化工, **47** (4), 25 (2000).
 3. 楊明長, 電致色變系統簡介, 化工, **40** (2), 64 (1993).
 4. 何國川, 電化學與無窗簾時代, 化工, **37** (3), 34 (1990).
 5. C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars, *Solar Energy*, **63** (4), 199 (1998).
 6. J. Nagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31**, 291 (1993).
 7. S. K. Deb., *Phil. Mag.*, **27**, 801 (1973).
 8. 邱明傑, 利用反應性射頻磁控濺鍍法製備氧化鎢及其電致色變性質之研究, 逢甲大學材料科學研究所碩士論文 (1999).
 9. R. J. Mortimer, *Chemical Society Reviews*, **26**, 147 (1997).
 10. C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Nillasson, D. Ronnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars, *Solar Energy*, **63** (4), 199 (1998).
 11. 陳為峰, 以無電鍍法製備氧化鎳之電致色變材料, 逢甲大學化學工程研究所碩士論文 (2001).
 12. S. A. Agnihotry, *Bulletin of Electrochemistry*, **12** (11-12), 707 (1996).
 13. W. Estrada, A. M. Anderssona, and G. C. Graanqvist, *J. Appl. Phys.*, **64**, 7 (1988).
-
- 陳為峰先生現就讀逢甲大學化學工程研究所博士班。
 - 吳石乙先生為比利時魯汶大學化學工程博士，現任逢甲大學化學工程研究所教授。
 - Wei-Feng Chen is a Ph.D. candidate in the Department of Chemical Engineering at Feng Chia University.
 - Shu-Yii Wu received his Ph.D. in chemical engineering from Katholieke Universiteit Leuven, Belgium. He is currently a professor in the Department of Chemical Engineering at Feng Chia University.