

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104777695 A

(43) 申请公布日 2015.07.15

(21) 申请号 201510020356.6

(22) 申请日 2015.01.15

(30) 优先权数据

2014-005482 2014.01.15 JP

(71) 申请人 株式会社理光

地址 日本东京都

(72) 发明人 八代彻 平野成伸 勾坂俊也
井上满美子 高桥裕幸 藤村浩
内城祯久 辻和明 冈田吉智
金硕灿 油谷圭一郎 堀内保

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

G02F 1/155(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

电致变色装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及电致变色装置及其制造方法。电致变色装置，其包括：一个支持体；形成在支持体上的第一电极层；设置成面向第一电极层的第二电极层；设置成与第一电极层或第二电极层接触的电致变色层；含有无机颗粒的固体电解质层，其填充在第一电极层和第二电极层之间，且设置成与电致变色层接触；和设置在第二电极层上的保护层。

1. 电致变色装置，包括：

一个支持体；

形成在所述支持体上的第一电极层；

设置成面向所述第一电极层的第二电极层；

设置成与所述第一电极层或所述第二电极层接触的电致变色层；

含有无机颗粒的固体电解质层，其填充在所述第一电极层和所述第二电极层之间，且设置成与所述电致变色层接触；和

设置在所述第二电极层上的保护层。

2. 根据权利要求 1 的电致变色装置，进一步包括在面向所述电致变色层的电极层上的抗劣化层。

3. 根据权利要求 1 的电致变色装置，其中，所述无机颗粒含有绝缘的金属氧化物颗粒。

4. 根据权利要求 1 的电致变色装置，其中，所述无机颗粒含有白色反射颗粒。

5. 根据权利要求 1 的电致变色装置，进一步包括在所述第二电极层上的剥离层。

6. 根据权利要求 5 的电致变色装置，其中，所述剥离层含有在施加热时软化或溶解的材料。

7. 根据权利要求 1 的电致变色装置，其中，所述支持体是光学元件。

8. 制造根据权利要求 1 的电致变色装置的方法，所述方法包括：

从所述支持体剥离存在于所述第二电极层之上的部分，以由此形成与所述第二电极层的接触区域。

电致变色装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电致变色装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 在施加电压时,氧化和还原反应可逆地进行以使颜色可逆地变化的现象称为电致变色。利用这种电致变色的装置是电致变色装置。为了实现得自电致变色性质的应用,对电致变色装置已经进行了多种研究。

[0003] 对于用于电致变色装置的电致变色材料,存在有机材料和无机材料。有机材料可以取决于其分子结构而显色(着色, color)成各种颜色,且因此有机材料是有前景的用于彩色显示装置的材料。另一方面,无机材料在控制颜色方面存在问题。特别地,在使用固体电解质层的情况下,无机材料在耐久性方面优异。因此,使用上述特性已经研究了无机材料在光控制玻璃(调光玻璃)或 ND 过滤器(减光镜, ND filter)中的应用,该应用为其中低色度是优势的应用。然而,使用固体电解质层的装置具有响应速度慢的问题。

[0004] 电致变色装置具有其中在面向彼此的两个电极之间形成电致变色材料,且电极之间的空间用能够离子传导的电解质填充的结构。在这种结构中,进行氧化和还原反应。电致变色是电化学现象,因而电解质层的性能(离子传导性)影响响应速度或颜色的记忆效应。在电解质层处于液态(其中电解质溶解在溶剂中)的情况下,倾向于获得期望的响应。然而,考虑到元件的强度和可靠性,已经研究了通过凝固或凝胶化对其进行改进。

[0005] 常规地,电解质溶液已用于作为电化学元件的电池或电致变色装置中。因此,电解质溶液泄漏,且电池内部的内容物由于溶剂的挥发(evaporation)而干燥。此外,在电池容器内部,部分隔板(隔膜, barrier)由于电解质溶液的偏离而干燥。这些因素可导致内部阻抗的增加和内部短路。

[0006] 特别是在电致变色装置用作光控制玻璃或显示器的情况下,电致变色装置的至少一面需要用透明材料(例如玻璃或塑料)密封。因此,难以用金属等完全密封电解质,因而电解质溶液的泄露或挥发是严重的问题。

[0007] 对于解决上述问题的方法,提出了使用聚合物固体电解质。聚合物固体电解质的实例包括在含有氧乙烯链或氧丙烯链的基本聚合物与无机盐之间的固态溶液。这些固态溶液是完全的固体,并且它们具有优异的加工性,但具有在电导率方面的问题。

[0008] 为了改进聚合物固体电解质的电导率,提出了其中使有机电解质溶液溶解在聚合物中以形成为半固体的方法(参见,例如,日本专利申请公开(JP-B)No. 03-73081),以及如下的方法:在该方法中,将电解质加入到液体单体中并且通过聚合反应使该液体单体反应,以由此形成含有电解质的交联的聚合物。然而,这些提出的方法尚未达到实际使用的水平。

[0009] 同时,电致变色装置典型地通过如下制造:在面向彼此的两个电极之间形成电致变色材料,接着经由能够离子传导的电解质层结合(粘合, bond)。如果电致变色装置可以在没有这种结合过程的情况下制造,则该装置可以在各种部位(例如弯曲表面)上形成,因而拓宽可应用的范围,且电致变色装置可以以低的成本制造,因为有一面支持体不是必需

的。

[0010] 然而,在常规技术中,一直难以依照薄膜法在支持体上形成电致变色装置。具体而言,在其中在电解质层上形成电极以便省略结合过程的情况下,存在当使用全固体电解质层时响应速度慢的上述问题。此外,如果使用有机材料层作为全固体电解质层,则要在电解质层上形成的电极层的电阻倾向于是高的,且电致变色装置不能用氧化还原有规律地驱动。特别是当典型地采用通过真空成膜形成的氧化物层例如 ITO、SnO₂和 AZO 作为透明电极时,存在难以同时实现透明性和电导率的问题。

[0011] 另一方面,在无机材料层用作全固体电解质层的情况下,所使用的电致变色化合物限于无机电致变色化合物。其中使用无机电致变色化合物的实例包括具有如下结构的电致变色元件:在所述结构中,还原显色层和氧化显色层设置成面向彼此,且固体电解质层在其间。

[0012] 在电致变色元件中,还原显色层由含有氧化钨和氧化钛的材料构成,氧化显色层由含有氧化镍的材料构成。此外,提出其中在氧化显色层和固体电解质层之间设置透明中间层的电致变色元件,所述透明中间层由除氧化镍之外的金属氧化物、或金属、或含有除氧化镍之外的金属氧化物和金属的复合物作为主要组分构成(参见,例如,日本专利(JP-B)No. 4105537)。该文献公开了通过形成中间层改进了重复性(repetition property)和响应,从而可以在数秒内实施显色-消色(discharging)。

[0013] 然而,这种提出的电致变色元件具有复杂的结构,且当通过真空成膜形成多层无机化合物层时不能容易地增大其面,而且提高成本。此外,其不能避免来自成膜过程期间热的影响,且因此所使用的基材限于耐热材料,例如玻璃。而且,无机电致变色反应容易受到湿气影响,且无机电致变色化合物的色调限于蓝色色调。

[0014] 因此,需要立即提供可以在没有结合过程的情况下制造的电致变色装置。

发明内容

[0015] 本发明的目的是提供可以在没有结合过程的情况下制造的高性能电致变色装置。

[0016] 作为用于解决上述问题的手段,本发明的电致变色装置包括:

[0017] 一个支持体;

[0018] 形成在所述支持体上的第一电极层;

[0019] 设置成面向所述第一电极层的第二电极层;

[0020] 设置成与所述第一电极层或所述第二电极层接触的电致变色层;

[0021] 含有无机颗粒的固体电解质层,其填充在所述第一电极层和所述第二电极层之间,且设置成与所述电致变色层接触;和

[0022] 设置在所述第二电极层上的保护层。

[0023] 本发明可以解决现有技术中的上述各个问题,可以实现上述目的,并且可以提供能够在没有结合过程的情况下制造的高性能电致变色装置。

附图说明

[0024] 图 1 是示出第一实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。

[0025] 图 2 是示出第二实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。

- [0026] 图 3 是示出第三实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。
- [0027] 图 4 是示出第四实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。
- [0028] 图 5 是示出第五实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。
- [0029] 图 6 是示出第六实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。

具体实施方式

- [0030] (电致变色装置以及电致变色装置的制造方法)
 - [0031] 本发明的电致变色装置包括：一个支持体；形成在所述支持体上的第一电极层；设置成面向所述第一电极层的第二电极层；设置成与所述第一电极层或所述第二电极层接触的电致变色层；含有无机颗粒的固体电解质层，其填充在所述第一电极层和所述第二电极层之间，且设置成与所述电致变色层接触；和设置在所述第二电极层上的保护层。本发明的电致变色装置根据需要可进一步包括其它层。
 - [0032] 由于电致变色装置包括一个支持体，且无需其它支持体（在另一面），所述电致变色装置在其生产率方面优异，且可以提供大尺寸电致变色装置。
 - [0033] 电解质层是其中混合无机颗粒的固体电解质层。通过混合无机颗粒，可以减少由于在形成第二电极层时的热而施加至电解质层的破坏，且第二电极层可以均匀地形成，并且可以进行优异的氧化还原反应。
 - [0034] 其它层的实例包括抗劣化层和剥离层。
 - [0035] 用于制造根据本发明的电致变色装置的方法是本发明的电致变色装置的制造方法。所述方法包括从支持体剥离存在于第二电极层之上的部分，以由此形成与所述第二电极层的接触区域，且可进一步包括其它步骤。
 - [0036] 在电致变色装置的制造方法中，与第二电极层的接触区域是通过剥离存在于第二电极层之上的部分，使得线（配线，line）可以在预定位置与第二电极层连接而形成的。因此，在支持体上形成的电致变色装置可以在加工成预定形状之后进行组装。此外，不必取决于产品的形状制备模具或构件（部件，member），因而容易少量生产各种类型的产品。
 - [0037] 根据电致变色装置的制造方法，电致变色装置可以在没有结合过程的情况下制造。因此，电致变色装置可以在各种部位上形成，且可以拓宽电致变色装置的可能的应用。
 - [0038] 其它步骤的实例包括：将第一电极层和电致变色层依序地设置在支持体上的步骤；在电致变色层上形成电解质层的步骤；在电解质层上形成第二电极层的步骤；和在第二电极层上形成保护层的步骤。
 - [0039] 在下文中参照附图说明实施方式。注意，在各图中，相同的参考编号被设置给相同的构成组件，并且之后可省略重复的描述。
 - [0040] <第一实施方式的电致变色装置及其制造方法>
 - [0041] 图 1 是示出第一实施方式的电致变色装置的一个实例的示意性截面图。参照图 1，电致变色装置 10 包括支持体 11 以及依序地设置在支持体 11 上的第一电极层 12、电致变色层 13、电解质层 14、第二电极层 15 和保护层 16。
 - [0042] 在电致变色装置 10 中，第一电极层 12 设置在支持体 11 上，并且电致变色层 13 与第一电极层 12 接触设置。在电致变色层 13 上，第二电极层 15 以第二电极层经由电解质层 14 面向第一电极层 12 的方式设置。

[0043] 为方便起见，在第一电极层 12 和第二电极层 15 各自的描述中，第一电极层 12 和第二电极层 15 的面向彼此的表面各自称为“内面”，且与其内面相对的表面各自称为“外面”。在本实施方式中，第一电极层 12 的内面与电致变色层 13 接触，并且第一电极层 12 的外面与支持体 11 接触。此外，第二电极层 15 的内面与电解质层 14 接触，并且第二电极层 15 的外面与保护层 16 接触。注意，内面和外面可各自为平表面或弯曲表面。

[0044] 第一实施方式的电致变色装置 10 的制造方法包括：将第一电极层 12 和电致变色层 13 依序地设置在支持体 11 上；在电致变色层 13 上形成电解质层 14，接着使电解质层 14 固化，和在其上设置第二电极层 15；以及在第二电极层 15 上设置保护层 16。所述方法根据需要可进一步包括其它步骤。

[0045] 电解质层 14 是其中混合无机颗粒的固体电解质层。通过混合无机颗粒，可以形成均匀的第二电极层 15，以及减少由第二电极层 15 的形成期间的热导致的对电解质层 14 的破坏，且因此进行优异的氧化和还原反应。注意，无机颗粒可混合在电致变色层中。

[0046] 当在第一电极层 12 和第二电极层 15 之间施加电压时，在电致变色装置 10 内，电致变色层 13 接收电荷以进行氧化和还原反应，由此显色或消色。

[0047] 如上所述，根据本实施方式的电致变色装置，可以在电解质层 14 的表面上形成低电阻的第二电极层，而不使电解质层 14 萎化，因而可以改进电致变色装置的性能。

[0048] 此外，用于形成第一实施方式的电致变色装置的方法可以在没有常规的结合过程的情况下制造电致变色装置，因而可以在各种部位上形成电致变色装置，增加电致变色装置的应用范围。

[0049] 此外，根据第一实施方式的电致变色装置包括一个支持体，且无需在另一面的其它支持体，因而可以提供具有优异的生产率（扩大的尺寸）的电致变色装置。

[0050] 而且，根据第一实施方式的电致变色装置在使用有机电致变色材料时实现了显色性能也优异的电致变色装置。

[0051] 在下文中具体地说明第一实施方式的电致变色装置 10 的各构成元件。

[0052] [支持体]

[0053] 支持体 11 配置成支持第一电极层 12、电致变色层 13、电解质层 14、第二电极层 15 和保护层 16。

[0054] 对于支持体 11，常规的有机材料或无机材料可以原样使用，条件是支持体可以支持上述层。

[0055] 支持体 11 的实例包括玻璃基材，例如无碱玻璃、硼硅酸盐玻璃、浮法玻璃和钠钙玻璃 (soda-lime glass)。此外，对于支持体 11，可使用树脂基材，且树脂基材的实例包括聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯、环氧树脂、三聚氰胺树脂、苯酚树脂、聚氨酯树脂、和聚酰亚胺树脂。而且，对于支持体 11，可使用金属基材，例如铝、不锈钢和钛。

[0056] 在电致变色装置 10 是从第二电极层 15 侧观看的反射型显示装置的情况下，支持体 11 不需要透明性。此外，在导电性金属材料用作支持体 11 的情况下，支持体 11 还可以充当第一电极层 12。而且，支持体 11 的表面可涂布有透明绝缘层、或抗反射层，以增强水蒸气 (moisture vapor) 阻隔性质、气体阻隔性质和可视性。

[0057] [第一电极层和第二电极层]

[0058] 第一电极层 12 或第二电极层 15 的材料取决于预期意图适当地选择而没有任何限

制,条件是它是具有导电性的材料。在电致变色装置用作光控制玻璃的情况下,必须确保透光率。因此,将透明的导电性材料(其为透明的且具有优异的导电性)用作第一电极层的材料和第二电极层的材料。使用这样的材料可以获得玻璃的透明性,并且增强颜色的对比。

[0059] 透明的导电性材料的实例包括无机材料,例如锡掺杂的氧化铟(在下文中称为“ITO”)、氟掺杂的氧化锡(在下文中称为“FTO”)和锑掺杂的氧化锡(在下文中称为“ATO”)。在它们当中,优选的是含有选自以下的至少一种的无机材料:氧化铟(在下文中称为“In 氧化物”)、氧化锡(在下文中称为“Sn 氧化物”)、和氧化锌(在下文中称为“Zn 氧化物”),其通过真空成膜形成。

[0060] In 氧化物、Sn 氧化物和 Zn 氧化物是可以容易地通过溅射形成为膜的材料,也是可以获得优异的透明性和电导率二者的材料。在它们当中,特别优选 InSnO、GaZnO、SnO、In₂O₃ 和 ZnO。此外,透明的银、金、网络(network)电极例如碳纳米管和金属氧化物、以及其复合层是有效的。网络电极是其中碳纳米管或高导电性非透明材料形成为精细网络以得到透射率的电极。

[0061] 调节第一电极层 12 和第二电极层 15 各自的厚度,以得到电致变色层 13 的氧化和还原反应所需的电阻值。

[0062] 在 ITO 用作第一电极层 12 和第二电极层 15 的材料的情况下,第一电极层 12 和第二电极层 15 各自的厚度优选为 20nm 至 500nm,更优选为 50nm 至 200nm。

[0063] 此外,在电致变色装置用作光控制镜的情况下,第一电极层 12 或第二电极层 15 可具有具备反射功能的结构。在这种情况下,可以包含金属材料作为第一电极层 12 和第二电极层 15 的材料。金属材料的实例包括 Pt、Ag、Au、Cr、铑、其合金以及其层合结构。

[0064] 第一电极层 12 和第二电极层 15 各自的形成方法的实例包括真空蒸镀、溅射、和离子镀。此外,容许涂布第一电极层 12 和第二电极层 15 各自的材料的形成方法的实例包括各种印刷方法,例如旋涂、流延、微凹版涂布、凹版涂布、棒涂、辊涂、线棒涂布、浸涂、狭缝涂布、毛细管涂布、喷涂、喷嘴涂布、凹版印刷、丝网印刷、胶版印刷、平板印刷、反印刷(inverse printing)、和喷墨印刷。

[0065] [电致变色层]

[0066] 电致变色层 13 是含有电致变色材料的层。

[0067] 电致变色材料可为无机电致变色化合物或有机电致变色化合物。此外,可使用已知具有电致变色性的导电聚合物。

[0068] 无机电致变色化合物的实例包括氧化钨、氧化钼、氧化铼和氧化钛。

[0069] 有机电致变色化合物的实例包括紫罗碱、稀土酞菁和苯乙烯基化合物(styryl)。

[0070] 导电聚合物的实例包括聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺及其衍生物。

[0071] 电致变色层 13 优选具有其中有机电致变色化合物承载在导电或半导体颗粒上的结构。特别地,其为如下结构:其中,在电极的表面上结合(键合)具有约 5nm 至约 50nm 粒径的颗粒,且在颗粒的表面上吸附具有极性基团(例如膦酸、羧基和硅烷醇基团)的有机电致变色化合物。

[0072] 根据该结构,利用颗粒的大表面积效应,将电子有效地注入到有机电致变色化合物中。因此,与常规的电致变色显示元件相比,包括上述结构的电致变色层的电致变色装置可实现高速响应。此外,使用所述颗粒可以形成透明膜作为显示层,且因此可以获得电致变

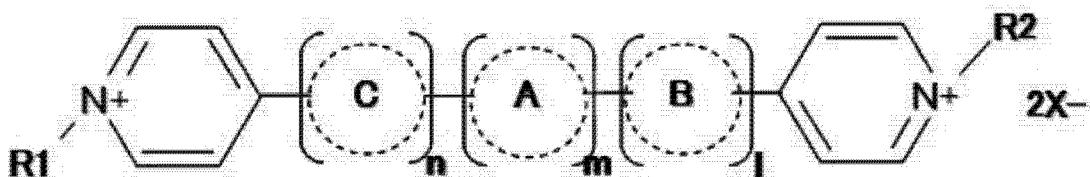
色染料的高显色密度。另外，在导电或半导体颗粒上可承载多种有机电致变色化合物。

[0073] 基于聚合物的和基于染料的电致变色化合物的具体实例包括：低分子有机电致变色化合物，例如基于偶氮苯的电致变色化合物、基于蒽醌的电致变色化合物、基于二芳基乙烷的电致变色化合物、基于二氢茈（dihydroprene）的电致变色化合物、基于二吡啶的电致变色化合物、基于苯乙烯基的电致变色化合物、基于苯乙烯基螺吡喃的电致变色化合物、基于螺噁嗪的电致变色化合物、基于螺噻喃的电致变色化合物、基于硫靛的电致变色化合物、基于四硫富瓦烯的电致变色化合物、基于对苯二酸的电致变色化合物、基于三苯基甲烷的电致变色化合物、基于三苯胺的电致变色化合物、基于萘并吡喃的电致变色化合物、基于紫罗碱的电致变色化合物、基于吡唑啉的电致变色化合物、基于吩噁嗪的电致变色化合物、基于苯二胺的电致变色化合物、基于吩噁嗪的化合物、基于吩噻嗪的电致变色化合物、基于酞菁的电致变色化合物、基于荧烷的电致变色化合物、基于俘精酸酐的电致变色化合物、基于苯并吡喃的电致变色化合物、和基于茂金属的电致变色化合物；以及导电聚合物化合物，例如苯胺和聚噻吩。这些可单独或者组合使用。

[0074] 在它们当中，优选基于紫罗碱的化合物和基于二吡啶的化合物，因为它们具有低的显色-消色电势并且显示出优异的色值。例如，更优选通过以下通式（1）表示的基于二吡啶的化合物。

[0075] <通式（1）>

[0076]



[0077] 在通式（1）中，R1 和 R2 各自独立地为可具有取代基的 C1-C8 烷基、或芳基，且 R1 和 R2 的至少一个含有选自 COOH、PO(OH)₂ 和 Si(OC_kH_{2k+1})₃（条件是 k 为 1 至 20）的取代基。

[0078] 在通式（1）中，X 是单价阴离子。该单价阴离子取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，条件是它与阳离子位点稳定地成对。单价阴离子的实例包括 Br⁻ 离子、Cl⁻ 离子、ClO₄⁻ 离子、PF₆⁻ 离子、BF₄⁻ 离子。

[0079] 在通式（1）中，n、m 和 l 各自为 0、1 或 2。

[0080] 在通式（1）中，A、B 和 C 各自独立地为可具有取代基的 C1-C20 烷基、芳基和杂环基团。

[0081] 对于基于金属络合物的或基于金属氧化物的电致变色化合物，例如，可使用的是无机电致变色化合物，例如氧化钛、氧化钒、氧化钨、氧化铟、氧化镓、氧化镍、和普鲁士蓝。

[0082] 承载电致变色化合物的导电或半导体颗粒取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，但是优选使用金属氧化物作为所述颗粒。

[0083] 金属氧化物的实例包括含有以下作为主要组分的金属氧化物：氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化锆、氧化铈、氧化钇、氧化硼、氧化镁、钛酸锶、钛酸钾、钛酸钡、钛酸钙、氧化钙、铁素体、氧化铪、氧化钨、氧化铁、氧化铜、氧化镍、氧化钴、氧化钡、氧化锶、氧化钒、氨基硅酸盐、磷酸钙、或铝硅酸盐。这些可单独或组合使用。

[0084] 在它们当中，考虑到电性质例如导电和物理性质例如光学特性，优选选自以下的

至少一种：氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化锆、氧化铁、氧化镁、氧化铟、和氧化钨。特别优选的是氧化钛，因为能够实现具有优异的颜色响应速度的彩色显示器。

[0085] 此外，导电或半导体颗粒的形状取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，但是使用每单体体积具有大表面积（在下文中可称为“比表面积”）的形状，以在其上有效地承载电致变色化合物。在所述颗粒为纳米颗粒的聚集体的情况下，例如，电致变色化合物更有效地承载于其上，因为它具有大的比表面积，从而提供优异的显色和消色的显示对比度。

[0086] 由电致变色层 13 和导电或半导体颗粒构成的层可以通过真空成膜形成，但是考虑到生产率，优选通过经由涂布施加颗粒分散糊料 (paste) 来形成。

[0087] 电致变色层 13 的厚度取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，但是其厚度优选为 0.2 μm 至 5.0 μm。当其厚度小于 0.2 μm 时，不可能获得期望的显色密度。当其厚度大于 5.0 μm 时，可视性可通过着色而降低，并且增加了生产成本。

[0088] [电解质层]

[0089] 电解质层 14 含有无机颗粒，并且形成为膜，其中电解质包含在可光固化的或可热固化的树脂中。

[0090] 电解质层优选为通过如下形成的膜：将通过混合无机颗粒、可固化树脂和电解质而制备的溶液施加到电致变色层 13 上，接着用光或热进行固化。电解质层可为通过如下形成的膜：形成多孔无机颗粒层，且将通过混合可固化树脂和电解质而制备的溶液以该溶液渗透无机颗粒层的方式施加，接着用光或热进行固化。此外，在电致变色层 13 为其中电致变色化合物承载在导电或半导体纳米颗粒上的层的情况下，电解质层可为通过如下形成的膜：将通过混合可固化树脂和电解质而制备的溶液以该溶液渗透电致变色层的方式施加到电致变色层上，接着用光或热进行固化。

[0091] 对于电解质溶液，使用其中使液体电解质（例如，离子液体）或固体电解质溶解于溶剂中的溶液。

[0092] 对于电解质的材料，例如，可以使用无机盐（例如，碱金属盐和碱土金属盐）、季铵盐、或者酸或碱的支持电解质。其具体实例包括 LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃COO、KCl、NaClO₃、NaCl、NaBF₄、NaSCN、KBF₄、Mg(ClO₄)₂ 和 Mg(BF₄)₂。

[0093] 离子液体没有特别限制，且可为已典型地研究和报道的任何材料。

[0094] 有机离子液体具有在宽温度范围内（包括室温）显示出液态的分子结构。

[0095] 所述分子结构由阳离子组分和阴离子组分构成。

[0096] 阳离子组分的实例包括：咪唑衍生物，例如 N,N- 二甲基咪唑盐、N,N- 甲基乙基咪唑盐、和 N,N- 甲基丙基咪唑盐；芳族盐，例如吡啶𬭩衍生物（例如，N,N- 二甲基吡啶𬭩盐和 N,N- 甲基丙基吡啶𬭩盐）；和基于脂族季铵的化合物，例如四烷基铵（例如，三甲基丙基铵盐、三甲基己基铵盐、和三乙基己基铵盐）。

[0097] 考虑在大气中的稳定性，阴离子组分优选为含氟化合物，且其实例包括 BF₄⁻、CF₃SO₃⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻ 和 B(CN₄)⁻。可以使用由上述阳离子组分和上述阴离子组分的组合配制的离子液体。

[0098] 对于溶剂，例如，可使用的是碳酸亚丙酯、乙腈、γ - 丁内酯、碳酸亚乙酯、环丁砜、二氧戊环、四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 乙氧基甲氧基

乙烷、聚乙二醇、乙醇以及上述溶剂的任何组合的混合溶剂。

[0099] 可固化树脂的实例包括典型的材料，例如可光固化的树脂和可热固化的树脂（例如，丙烯酸类树脂、氨基甲酸乙酯树脂、环氧树脂、氯乙烯树脂、乙烯树脂、三聚氰胺树脂和苯酚树脂）。可固化树脂优选为与电解质具有高相容性的材料。对于具有该结构的材料，优选的是乙二醇的衍生物，例如聚乙二醇和聚丙二醇。此外，对于可固化树脂，优选使用可光固化的树脂，因为与通过热聚合或溶剂的挥发形成膜的方法相比，可以在低温下在短时间内制造元件。

[0100] 无机颗粒没有特别限制，只要它们是可以形成多孔层且可以承载电解质和可固化树脂的材料。考虑到电致变色反应的稳定性，无机颗粒优选为具有高绝缘性、透明性和耐久性的材料。所述材料的具体实例包括硅、铝、钛、锌和锡的氧化物或硫化物，及其混合物。

[0101] 无机颗粒的尺寸（平均粒径）取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，但是其平均粒径优选为10nm至10μm，更优选为10nm至100nm。

[0102] [保护层]

[0103] 保护层16以保护层16覆盖第二电极层15的顶表面的方式形成在支持体11上。取决于情况，形成保护层16以覆盖各层的侧表面。保护层16可以例如通过如下而形成：将可UV固化的或可热固化的绝缘树脂施加在支持体11上以覆盖第一电极层12的侧表面、电致变色层13的侧表面、电解质层14的侧表面、以及第二电极层15的侧表面和顶表面，接着使树脂固化。此外，更优选的是保护层为由可固化树脂和无机材料构成的层合保护层。通过给予层合结构以无机材料来改进保护层对氧气和水的阻隔性质。

[0104] 对于无机材料，优选具有高绝缘性、透明性和耐久性的材料。无机材料的具体实例包括硅、铝、钛、锌和锡的氧化物或硫化物，及其混合物。任何这些材料的膜可以容易地通过真空成膜法例如溅射和蒸镀而形成。

[0105] 保护层16的厚度取决于预期意图适当地选择而没有任何限制，但是其厚度优选为0.5μm至10μm。

[0106] <第二实施方式的电致变色装置>

[0107] 第二实施方式的电致变色装置是具有与第一实施方式不同的层结构的电致变色装置的实例。注意，在第二实施方式中，与已经说明的实施方式中相同的构成部分的描述可被省略。

[0108] 图2是示出第二实施方式的电致变色装置的实例的截面图。

[0109] 参照图2，第二实施方式的电致变色装置20与第一实施方式的电致变色装置10（见图1）的不同之处在于：与电解质层14和第二电极层15接触形成抗劣化层17。

[0110] 在第二实施方式中，形成抗劣化层17以防止由第二电极层15的电化学反应导致的劣化。结果，根据第二实施方式的电致变色装置，可以提供除了通过第一实施方式能获得的效果之外还具有优异的重复性的电致变色装置。

[0111] 在下文中说明构成电致变色装置20的抗劣化层17。

[0112] [抗劣化层]

[0113] 抗劣化层17的作用在于进行电致变色层13的化学反应的逆化学反应以平衡电荷，由此防止可由不可逆的氧化和还原反应导致的第二电极层15的腐蚀或劣化。结果，改进了电致变色装置10在重复使用中的稳定性。注意，逆反应包括充当电容器以及抗劣化层

被氧化和还原的情况。

[0114] 抗劣化层 17 的材料没有特别限制,只要其是起到以下作用的材料:防止由第一电极层 12 和第二电极层 15 的不可逆的氧化和还原反应造成的腐蚀。对于抗劣化层 17 的材料,例如,氧化锑锡、氧化镍、氧化钛、氧化锌、氧化锡、或者含有多种以上列出的材料的导电或半导体金属氧化物。此外,在抗劣化层的着色不导致问题的情况下,可以使用与上述电致变色材料相同的材料。

[0115] 特别是在制造电致变色装置作为要求透明性的光学元件(例如镜片(lens))的情况下,优选使用具有高透明性的材料作为抗劣化层 17。对于该材料,优选使用 n 型半导体氧化物颗粒(n 型半导体金属氧化物)。其具体实例包括氧化钛、氧化锡、氧化锌、含有多种上述材料的化合物颗粒、及其混合物,其各自自由具有 100nm 或更小的一次粒径的颗粒构成。

[0116] 此外,在使用上述抗劣化层 17 的情况下,电致变色层优选由通过氧化反应从显色状态变为透明的材料构成。结果,在电致变色层的氧化反应的同时,n 型半导体金属氧化物容易被还原(电子注入),从而可以降低驱动电压。

[0117] 在前述实施方式中,特别优选的电致变色材料是有机聚合物材料。有机聚合物材料的使用容许通过涂布法容易地成膜,并且使得能够通过调节其分子结构来调节或控制颜色。有机聚合物材料的具体实例包括在 Chemistry of Materials review 2011. 23, 397–415, Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers (Reynolds); Macromolecules 1996. 297629–7630 (Reynolds); 和 Polymer journal, Vol. 41, No. 7, Electrochromic Organic Metallic Hybrid Polymers 中报道的那些。

[0118] 这样的有机聚合物材料的实例包括基于聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)的材料以及在双(三联吡啶)和铁离子之间的成链(chain-forming)聚合物。

[0119] 同时,用作抗劣化层 17 的具有高透明性的 p 型半导体层的材料的实例包括含有硝酰基自由基(NO 自由基)的有机材料,例如 2,2,6,6-四甲基哌啶-N- 氧基(TEMPO)的衍生物,以及该衍生物的聚合物材料。

[0120] 注意,可通过将用于抗劣化层的材料混合到电解质层 14 来向电解质层 14 提供抗劣化功能而不单独地形成抗劣化层 17。在这种情况下,电致变色装置的层结构与图 1 中示出的第二实施方式的电致变色装置的层结构相同。

[0121] 抗劣化层 17 的形成方法的实例包括真空蒸镀、溅射、和离子镀。容许涂布抗劣化层 17 的材料的形成方法的实例包括各种印刷方法,例如旋涂、流延涂布、微凹版涂布、凹版涂布、棒涂、辊涂、线棒涂布、浸涂、狭缝涂布、毛细管涂布、喷涂、喷嘴涂布、凹版印刷、丝网印刷、胶版印刷、平板印刷、反印刷、和喷墨印刷。

[0122] <第三实施方式的电致变色装置>

[0123] 第三实施方式的电致变色装置是具有与第二实施方式不同的层结构的电致变色装置的实例。注意,在第三实施方式中,与已经说明的实施方式中相同的构成部分的描述可被省略。

[0124] 图 3 是示出第三实施方式的电致变色装置的实例的截面图。参照图 3,第三实施方式的电致变色装置 30 与第二实施方式的电致变色装置 20(见图 2)的不同之处在于:电致变色层 13 和抗劣化层 17 的位置是颠倒的。

[0125] 从而,即使当电致变色层 13 和抗劣化层 17 的位置彼此替换时,本发明的电致变色装置仍可以以相同的方式操作。因此,可以使用向上面层合的材料给予优异的工艺耐受性(耐加工性, process resistance)的布置,由此改进生产率。

[0126] 特别是在将塑料用作支持板(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材)的情况下,典型地使用涂布法,其为低温法。在这种情况下,本实施方式在考虑到生产率而要求对涂布液的耐受性时是有效的。

[0127] <第四实施方式的电致变色装置>

[0128] 第四实施方式的电致变色装置是具有与第三实施方式不同的层结构的电致变色装置的实例。注意,与已经说明的第三实施方式中相同的构成部分的描述可被省略。

[0129] 图 4 是示出第四实施方式的电致变色装置的实例的截面图。参照图 4,第四实施方式的电致变色装置 40 与第三实施方式的电致变色装置 30(见图 3)的不同之处在于:与电极层 15 接触地形成剥离层 18。

[0130] 在第四实施方式的电致变色装置 40 中,出于控制对第二电极层 15 的粘附的目的,形成剥离层 18。与第二电极的接触区域可以通过如下而容易地形成:将剥离层 18 从第二电极层 15 以对电极层 15 的粘附被削弱的状态剥离。结果,可以在任意位置实现与第二电极层的线接触。因此,将在基材上形成的电致变色装置加工成任意形状,接着实施组装。因而不必为各产品形状制备模具或构件,且可以容易地进行小宗但多品种的生产。

[0131] 在下文中说明构成电致变色装置 40 的剥离层 18。

[0132] [剥离层]

[0133] 对于剥离层 18,形成的是如下层:通过施加外部刺激例如热或光,所述层变形或软化,由此降低对第二电极层 15 的粘附。特别地,优选在施加热时降低粘附的层,因为其容易形成。这种材料的实例包括具有在 50°C 至 200°C 范围内的熔点的低分子量聚合物。在它们当中,优选聚乙二醇。此外,可以使用市售的热剥离胶粘剂。另外,保护层也可充当剥离层。

[0134] 对于剥离层 18 的形成方法,例如,在涂布方法中,可以使用各种印刷方法,例如旋涂、流延涂布、微凹版涂布、凹版涂布、棒涂、辊涂、线棒涂布、浸涂、狭缝涂布、毛细管涂布、喷涂、喷嘴涂布、凹版印刷、丝网印刷、胶版印刷、平板印刷、反印刷、和喷墨印刷。

[0135] 剥离层 18 的厚度取决于预期意图适当地选择而没有任何限制,但是其厚度优选为 0.5 μm 至 10 μm。

[0136] <第五实施方式的电致变色装置>

[0137] 第五实施方式的电致变色装置是具有与第四实施方式不同的层结构的电致变色装置的实例。注意,在第五实施方式中,与已经说明的实施方式中相同的构成部分的描述可被省略。

[0138] 图 5 是示出第五实施方式的电致变色装置的实例的截面图。参照图 5,第五实施方式的电致变色装置 50 与第四实施方式的电致变色装置 40(见图 4)的不同之处在于:电解质层的有机颗粒还充当白色反射层。

[0139] 在第五实施方式的电致变色装置中,电解质层 14 是层 141,在层 141 中白色颜料颗粒被包含在电解质层 14 中,且层 141 充当白色反射层。白色颜料颗粒的材料的实例包括氧化钛、氧化铝、氧化锌、二氧化硅、氧化铯和氧化钇。

[0140] 如上所述,除了第四实施方式能获得的效果之外,第五实施方式的电致变色装置还可以表现出有利的效果,例如容易提供反射型显示元件,因为电解质层 14 通过添加白色颜料颗粒而充当白色反射层。

[0141] <第六实施方式的电致变色装置>

[0142] 第六实施方式的电致变色装置是具有与第四实施方式的支持体不同的支持体的电致变色装置的实例。注意,在第六实施方式中,与已经说明的实施方式中相同的构成部分的描述可被省略。

[0143] 图 6 是示出第六实施方式的电致变色装置的一个实例的截面图。参照图 6,第六实施方式的电致变色装置 60 与第四实施方式的电致变色装置 40(见图 4)的不同之处在于:用支持体 110 替换支持体 11。

[0144] 支持体 110 是光学镜片。其上形成各层的支持体 110 的表面是弯曲表面。因此,根据其中将两个支持体用填充在支持体之间的电解质层结合的常规方法,各层的形成是极困难的。另一方面,在本实施方式中,即使在其上形成各层的支持体表面是弯曲表面的情况下,各层也可以通过以与支持体表面是平表面的情况下相同的方式进行层合来形成,因为如上所述,其制造方法没有结合过程。注意,支持体 110 可为眼镜镜片。

[0145] 如上所述,除了通过第一实施方式能获得的效果之外,第六实施方式的电致变色装置还可以进一步显示出以下效果。具体而言,由于可以使用其上形成各层的具有弯曲表面的支持体,可以选择具有弯曲表面的光学元件例如光学镜片或眼镜镜片作为支持体。光学元件例如光学镜片或眼镜镜片的使用可以实现能够容易地控制光的电致变色装置(能够以电的方式控制光的光学装置)。此外,根据加工之后的镜片的形状可以容易地形成线接触。

实施例

[0146] 在下文中通过实施例说明本发明,但是本发明不限于这些实施例。

[0147] (实施例 1)

[0148] <电致变色装置的制造>

[0149] 实施例 1 是用于制造图 1 中示出的电致变色装置 10 的实例。注意,实施例 1 中制造的电致变色装置 10 可以用作光控制玻璃装置。

[0150] <<第一电极层和电致变色层的形成>>

[0151] 首先,准备尺寸为 40mm×40mm 且厚度为 0.7mm 的玻璃基材作为支持体 11。

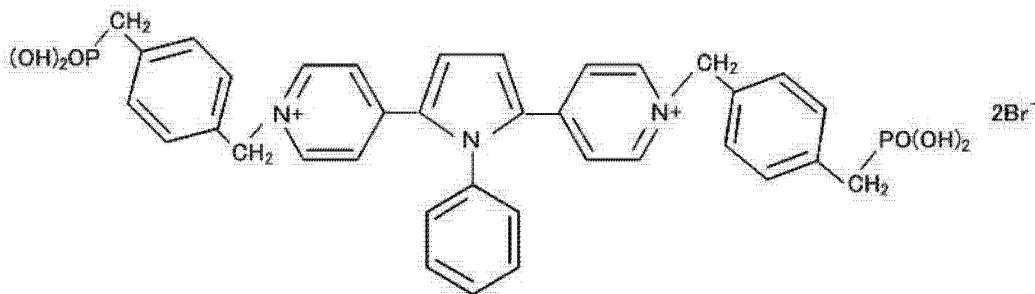
[0152] 在该玻璃基材上,在 20mm×20mm 区域和引出部分(drawing part)中,通过穿过金属掩模进行溅射,形成具有 100nm 厚度的 ITO 膜,由此形成第一电极层 12。

[0153] 接下来,通过旋涂将氧化钛纳米颗粒分散液(产品名称:SP210,由 SHOWA TITANIUM CO., LTD. 制造,平均粒径:20nm)施加在 ITO 膜的表面上,接着在 120℃退火 15 分钟,由此形成由具有 1.0 μm 厚度的氧化钛颗粒膜形成的纳米结构半导体材料。

[0154] 随后,通过旋涂施加含有 1.5 质量%的作为电致变色化合物的由以下结构式 A 表示的化合物的 2,2,3,3-四氟丙醇溶液,接着在 120℃进行退火 10 分钟,以容许氧化钛颗粒膜承载(吸附)电致变色化合物,由此形成电致变色层 13。

[0155] [结构式 A]

[0156]



[0157] 随后,通过旋涂将 SiO_2 颗粒(平均一次粒径:20 μm)分散液(二氧化硅固含量:24.8 质量%,聚乙烯醇:1.2 质量%,和水:74 质量%)施加在电致变色层 13 上,由此形成绝缘的无机颗粒层。所形成的绝缘的无机颗粒层的厚度为 2 μm 。

[0158] 随后,将通过以 100/5/20 的质量比混合聚乙二醇二丙烯酸酯、光引发剂(IRG184,由 BASF 制造)和电解质(1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐)而制备的溶液施加在绝缘的无机颗粒层的表面上,并且在 N_2 气氛中用 UV 使该溶液固化,由此形成具有 2 μm 厚度的固体电解质层 14。

[0159] 此外,在固体电解质层 14 上,通过穿过金属掩模进行溅射,在与作为第一电极层 12 形成的 ITO 膜重叠的 20mm×20mm 区域以及与第一电极层 12 不同的区域形成具有 100nm 厚度的 ITO 膜,由此形成第二电极层 15。注意,在与第一电极层 12 不同的区域上形成的 ITO 膜是第二电极层 15 的引出部分。第二电极层 15 的薄层电阻为约 100 Ω/\square 。

[0160] <<保护层的形成>>

[0161] 接下来,通过旋涂将可 UV 射线固化的胶粘剂(产品名称:NOPCO134,由 SAN NOPCO LIMITED 制造)施加到第二电极层 15 上,接着通过 UV 光照射使胶粘剂固化,由此形成具有 3 μm 厚度的保护层 16。以所述方式,制造图 1 中示出的实施例 1 的电致变色装置 10。

[0162] <<显色和消色>>

[0163] 确认所制造的电致变色装置 10 的显色和消色。具体而言,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 -3V 的电压 3 秒。结果,在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域确认了源自结构式 A 的电致变色化合物的品红色的显色。

[0164] 此外,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 +3V 的电压 3 秒。结果,确认染料的颜色在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域消色,且变得透明。

[0165] (实施例 2)

[0166] <电致变色装置的制造>

[0167] 实施例 2 是用于制造图 3 中示出的电致变色装置 30 的实例。注意,实施例 2 中制造的电致变色装置 30 可以用作光控制玻璃装置。

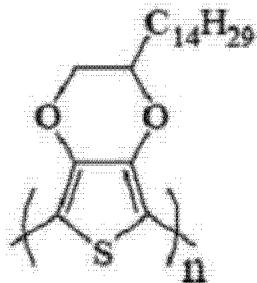
[0168] 在第一电极层 12 的表面上,通过旋涂施加氧化钛纳米颗粒分散液(产品名称:SP210,由 SHOWA TITANIUM CO., LTD. 制造,平均粒径:20nm),接着在 120℃ 进行退火 15 分钟,由此形成由具有 1.0 μm 厚度的氧化钛颗粒膜形成的纳米结构半导体材料。所形成的膜用作抗劣化层 17。

[0169] 此外,通过旋涂在电解质层 14 的表面上施加含有 2.5 质量% 由以下通式 B 表示的

化合物（重均分子量：10,000）的甲苯溶液作为电致变色层 13。

[0170] [通式 B]

[0171]



[0172] 在通式 B 中, n 是聚合度的数值。

[0173] 之后,在 120℃进行退火 10 分钟,由此形成由有机聚合物材料形成的电致变色层 13。除了上述的那些之外,图 3 中示出的电致变色装置 30 以与实施例 1 中相同的方式制造。

[0174] << 显色和消色 >>

[0175] 确认所制造的电致变色装置 30 的显色和消色。具体而言,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 +3V 的电压 3 秒。结果,确认染料的颜色在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域消色,且变得透明。

[0176] 此外,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 -3V 的电压 3 秒。结果,在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域中的染料显色成品红色而恢复到初始状态。

[0177] (实施例 3)

[0178] <电致变色装置的制造>

[0179] 实施例 3 是用于制造图 4 中示出的电致变色装置 40 的实例。注意,实施例 3 中制造的电致变色装置 40 可以用作光控制玻璃装置。

[0180] 图 4 中示出的电致变色装置 40 以与实施例 2 中相同的方式制造,条件是:通过将涂布液经由旋涂施加到第二电极层 15 的表面上形成具有 $5 \mu\text{m}$ 厚度的剥离层 18,以及在抗劣化层 17 上直接形成电解质层 14 而不形成绝缘的无机颗粒层,在所述涂布液中,将聚乙二醇(重均分子量:200,000)以 3 质量%的量溶解在 2-甲氧基乙醇中。

[0181] << 显色和消色 >>

[0182] 确认所制造的电致变色装置 40 的显色和消色。具体而言,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 +3V 的电压 3 秒。结果,确认染料的颜色在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域消色,且变得透明。

[0183] 此外,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 -3V 的电压 3 秒。结果,在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域中的染料显色成品红色而恢复到初始状态。

[0184] << 与第二电极层的接触区域的形成 >>

[0185] 将所制造的电致变色装置 40 的第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的 20mm × 20mm 区域的中心区域(边长为 5mm 的正方形)加热至 80℃,并将保护层 16 的区域切开和用胶带剥离。随后,将银糊料滴在剥离的部分中,由此形成与第二电极层 15 的接触区域。

[0186] 在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的接触区域之间施加 +3V 的电压。结果,确认在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域中的染料的颜色消色,且变得透明。

[0187] 此外,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的接触区域之间施加 -3V 的电压。结果,证实在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域中的染料显色成品红色,且变回到初始状态。

[0188] (实施例 4)

[0189] <电致变色装置的制造>

[0190] 实施例 4 是用于制造图 5 中示出的电致变色装置 50 的实例。注意,实施例 4 中制造的电致变色装置 50 可以用作反射型显示装置。

[0191] 图 5 中示出的电致变色装置 50 以与实施例 3 中相同的方式制造,条件是通过如下形成绝缘的无机颗粒层(白色反射层):将具有 250nm 平均粒径的白色氧化钛颗粒以相对于二氧化硅颗粒 50 质量%的量添加到 SiO₂颗粒分散液中。

[0192] <<显色和消色>>

[0193] 确认所制造的电致变色装置 50 的显色和消色。具体而言,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 +3V 的电压 3 秒。结果,确认染料的颜色在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域消色,且变为白色。

[0194] 此外,在第一电极层 12 的引出部分和第二电极层 15 的引出部分之间施加 -3V 的电压 3 秒。结果,在第一电极层 12 和第二电极层 15 重叠的区域中的染料显色成品红色而恢复到初始状态。

[0195] 以上描述了优选实施方式和实施例,但是本发明不限于上述实施方式和实施例。在本发明中的权利要求书中规定的范围的精神内,可对上述实施方式和实施例进行各种变形和替代。例如,上述实施方式可适当地组合使用。

[0196] 本发明的实施方式例如如下:

[0197] <1> 电致变色装置,包括:

[0198] 一个支持体;

[0199] 形成在所述支持体上的第一电极层;

[0200] 设置成面向所述第一电极层的第二电极层;

[0201] 设置成与所述第一电极层或所述第二电极层接触的电致变色层;

[0202] 含有无机颗粒的固体电解质层,其填充在所述第一电极层和所述第二电极层之间,且设置成与所述电致变色层接触;和

[0203] 设置在所述第二电极层上的保护层。

[0204] <2> 根据<1>的电致变色装置,进一步在面向所述电致变色层的电极层上包括抗劣化层。

[0205] <3>根据<1>或<2>的电致变色装置,其中所述无机颗粒含有绝缘的金属氧化物颗粒。

[0206] <4>根据<1>至<3>中任一项的电致变色装置,其中所述无机颗粒含有白色反射颗粒。

[0207] <5>根据<1>至<4>中任一项的电致变色装置,进一步包括在所述第二电极层上的

剥离层。

[0208] <6> 根据 <5> 的电致变色装置, 其中所述剥离层含有在施加热时软化或溶解的材料。

[0209] <7> 根据 <1> 至 <6> 中任一项的电致变色装置, 其中所述支持体是光学元件。

[0210] <8> 制造根据 <1> 至 <7> 中任一项的电致变色装置的方法, 所述方法包括:

[0211] 从支持体剥离存在于第二电极层之上的部分, 以由此形成与所述第二电极层的接触区域。

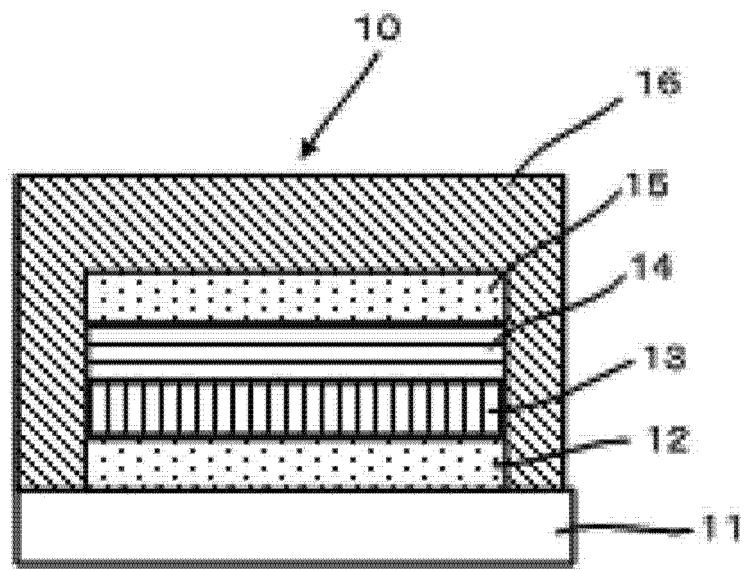


图 1

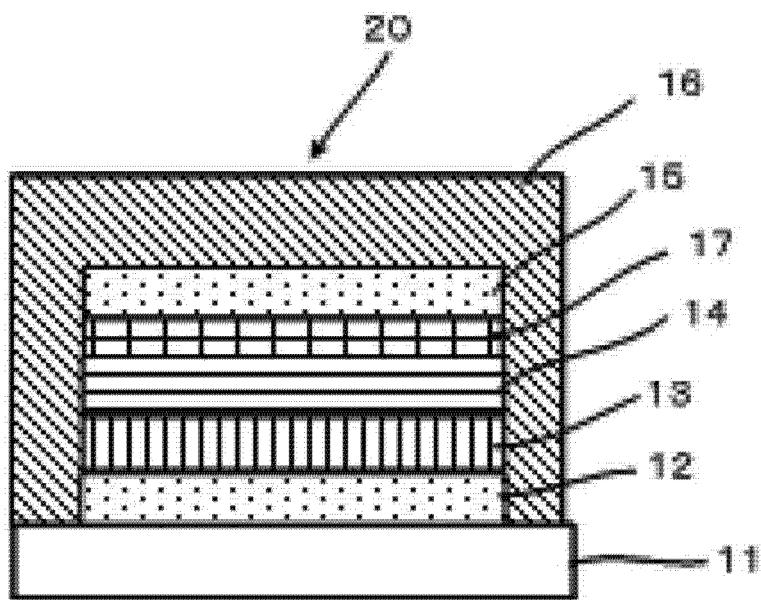


图 2

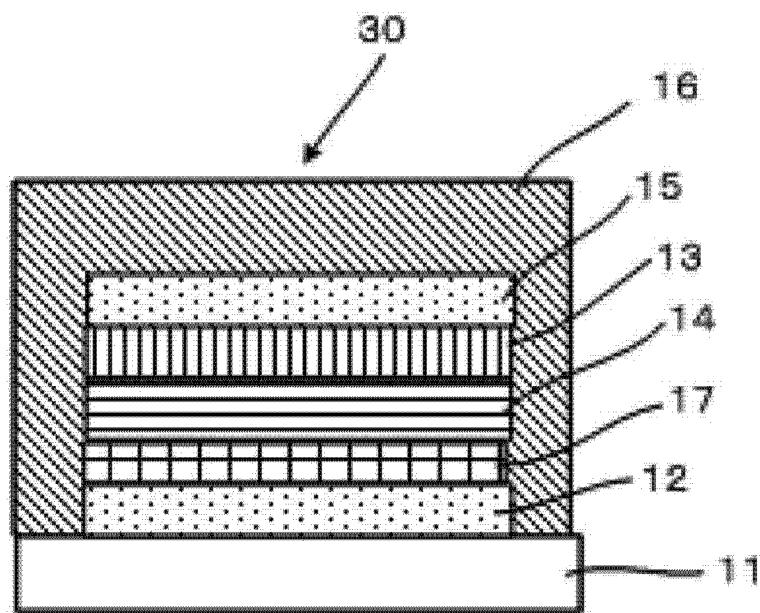


图 3

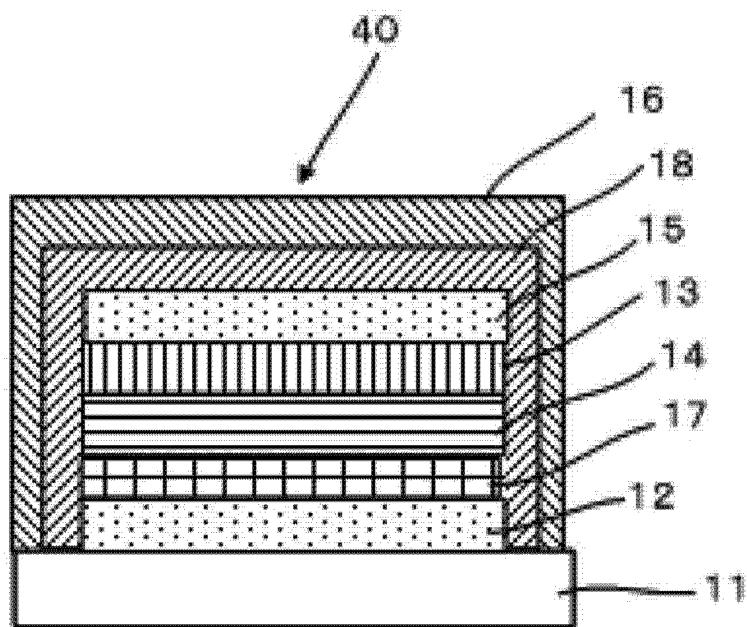


图 4

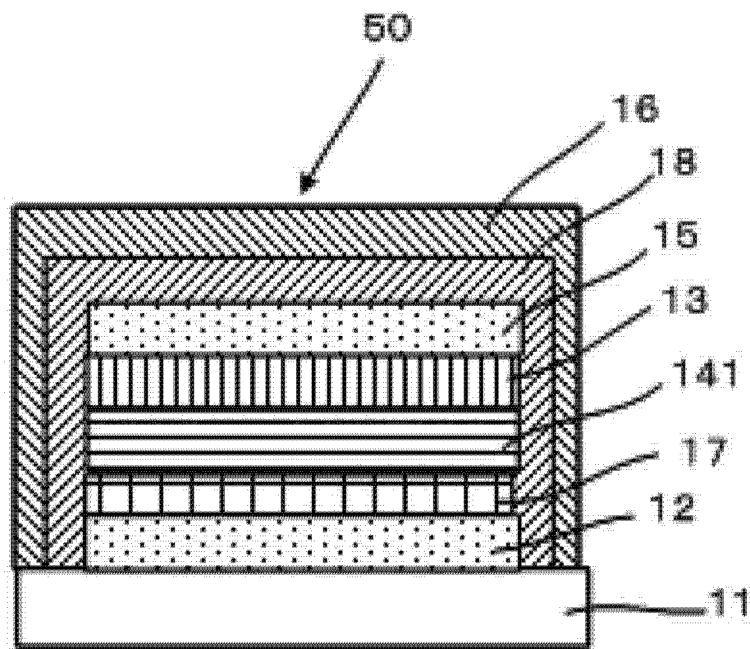


图 5

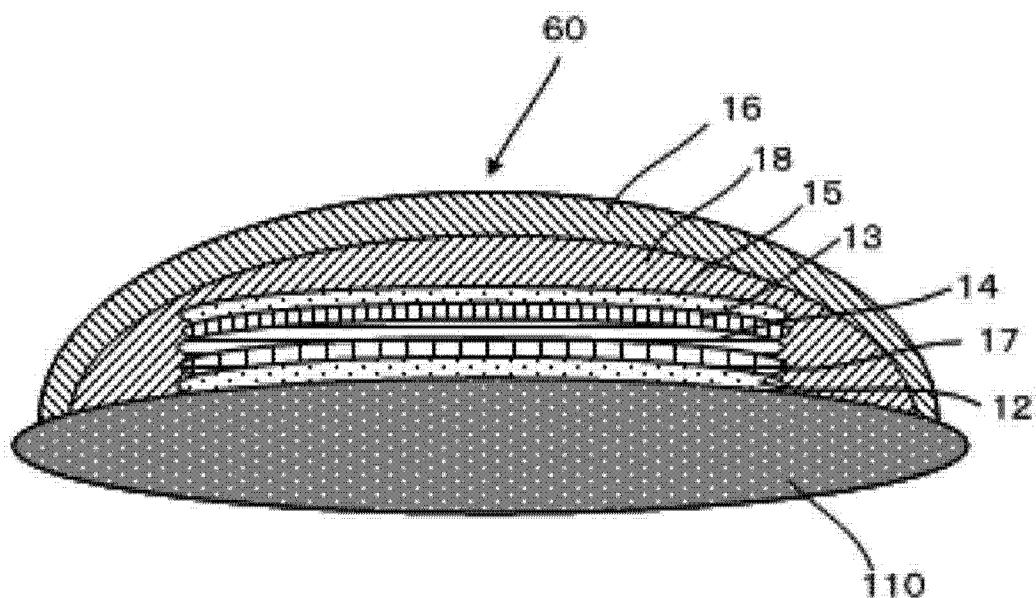


图 6