

溶胶-凝胶法制备电致变色薄膜及器件的研究

叶 辉 李晓艳*

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 用离子交换法制备 WO_3 电致变色薄膜, 并制备结构为 $\text{WO}_3/\text{LiClO}_4 + \text{PC}/\text{TiO}_2$ 的夹层式半固态电致变色器件。测试了薄膜及器件的循环伏安特性曲线, 研究了薄膜及器件在不同的扫描电压及扫描速率下的电致变色性能, 并获得了 WO_3 薄膜在导电离子情况下的着色效率。实验证明, 溶胶-凝胶法完全能够成为一种有效的制备大面积电致变色灵巧窗的方法。

关键词 电致变色, 离子交换, 溶胶-凝胶。

1 引 言

自从1969年 Deb^[1] 制备了世界上第一个能在室温下工作的电致变色器件 $\text{Au}/\alpha\text{-WO}_3/\text{Au}$ 之后, 这一研究领域就受到了越来越多的人的重视。特别是近十年来人们发现其在大面积太阳能器件应用上所具备的巨大潜力, 使得研究重点集中在汽车工业、可控太阳能窗口等方面^[2]。

近年来不断发展的溶胶-凝胶法在光功能材料的制备过程中体现出了其独特的优势^[3]。特别是薄膜材料的制备, 溶胶-凝胶法相对于真空镀膜法, 它不需要复杂、昂贵的设备, 能简单地制备大面积膜层, 从而大大降低了生产成本。同时, 利用溶胶-凝胶法还可以较为直接地改进和控制膜层的微结构。实验证明, 薄膜的微结构对于器件的变色动力学、变色效率、电荷存储特性等因素都是至关重要的。

常用的制备氧化钨的化学镀膜法有许多种类, 根据所采用的含钨离子的原料不同分为三类: 钨的醇盐水解法、氯化钨的醇化法及钨酸盐的离子交换法。相比而言, 离子交换法^[4] 不失为一种既经济又便利的制备氧化钨薄膜的方法。它是通过离子交换树脂将钨酸钠水溶液中的钠离子与树脂中的氢离子进行交换, 获得钨酸的胶体溶液。其主要优点为所有的制备过程均在室温下获得, 并且没有任何分解物的产生, 因而可以用此溶液涂制无应力的厚膜。

本文将论述采用离子交换法制备电致变色薄膜氧化钨及采用醇盐水解法制备离子存储层薄膜二氧化钛的制备工艺, 并组成了一个半固态的电致变色器件, 分析了薄膜及器件的变色性能, 为今后以溶胶-凝胶法制备高变色效率的大面积器件打好基础。

* 现联系地址: 杭州照相机研究所, 邮编 310013

收稿日期: 1997-07-21; 收到修改稿日期: 1998-03-23

2 实 验

氧化钨薄膜是通过离子交换法获得钨酸溶液, 加入合适的添加剂, 再经过浸渍提拉法 (Dip-Coating) 涂膜, 在一定的温度热处理后制得的。离子交换采用732型强酸型阳离子交换树脂。首先将离子交换树脂进行预处理, 将处理后的树脂装入离子交换柱中, 柱高70~ 80 cm, 然后将钨酸钠的水溶液(质量百分比分别为3%、5%和8%)加至离子交换柱中, 控制交换速率2~ 2.5 mL/min。最初交换出来的5~ 10 mL 溶液由于交换不充分和树脂中含水等原因而不能使用。在交换后的钨酸溶液中分别加入一定量的氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及双氧水(H_2O_2), 用以稳定镀膜溶液。当溶液粘度达到一定数值时, 用浸渍提拉法将钨酸溶液浸涂在干净的镀有铟锡氧化物(ITO)的玻璃基片上, 提拉速率为3 cm/min, 基片的方块电阻值为 $20 \Omega/\square$ 。将薄膜在 150°C 温度下烘烤30 min, 再反复涂膜5~ 7层后, 样品在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 的电热炉中加热2小时。

氧化钛薄膜的制备采用了钛酸丁酯的水解聚合法^[5], 配制质量浓度为15%的钛酸丁酯乙醇溶液, 搅拌半小时后, 再加入适量的HCl, 混合2小时后浸渍提拉薄膜, 涂膜及热处理的工艺参数与氧化钨的制备相同。

半固态电致变色器件的结构如图1所示, 以氧化钨薄膜作为电致变色层, 氧化钛薄膜作为离子存储层, 浓度为1 M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ (1, 2-丙二醇碳酸酯)溶液作为导离子层, 制成夹层式的导锂离子半固态电致变色器件。器件的制备过程如下: 分别在镀有铟锡氧化物的玻璃基片上, 用浸渍提拉法镀上 WO_3 及 TiO_2 薄膜, 并且在浓度为1 M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 溶液中对 WO_3 薄膜进行 Li^+ 离子的预注入, 在两片基片之间放入少量 $10 \mu\text{m}$ 大小的玻璃微珠作为间隔, 将两片玻璃用703# 硅橡胶胶合在一起, 并在其间注入1 M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 液态电解质, 并将器件边缘密封。

氧化钨凝胶粉末的X射线分析是在Rigaku X射线衍射仪上获得的, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 工作电压为35 kV。将交换出来的溶液在不加添加剂的情况下静置一段时间后使其胶凝, 然后将凝胶加热脱水形成粉末状样品, 将粉末进行X射线衍射分析。

电致变色薄膜及器件的透射光谱是在WF2900-D4分光光度计上获得的, 测试波长为 $850 \sim 350 \text{ nm}$ 。

薄膜及器件的电致变色性能是在一个自制的测试系统中进行的, 它能产生电致变色薄膜的驱动电压, 具有测量薄膜随时间变化的电流响应、注入电荷量变化等功能。在测试薄膜的变色性能时, 将镀有电致变色膜层的铟锡氧化物基片放入一个电致变色(EC)盒中, 使用0.1 M/L 的 H_2SO_4 、1 M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 等液体电解质, 铂片作为对电极, 通过在两电极间施加扫描电压即能测试电致变色薄膜随时间变化的电流响应、注入电荷量变化等特征曲线。而测试器件的变色性能时, 只要将电极夹住器件的两个铟锡氧化物端口即可。

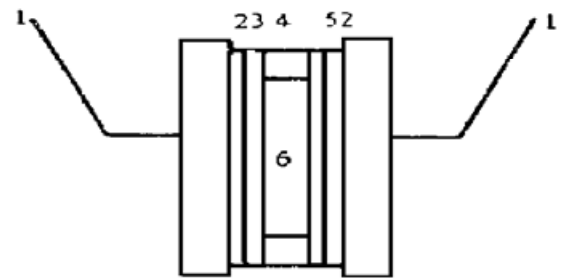


Fig. 1 The configuration of a semi-solid state electrochromic device. 1: Glass; 2: ITO; 3: WO_3 EC film; 4: Spacer (10μ); 5: TiO_2 CE film; 6: $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ (1 M/L)

3 结果与分析

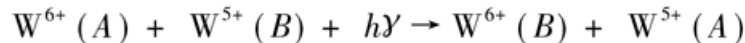
3.1 凝胶的成分分析

钨酸钠的水溶液经过树脂交换以后所得到的溶液为淡黄色澄清液体, 根据溶液浓度的不同, 经历不同的时间以后将会发生以下的变化过程: 淡黄色澄清液体经过一段时间静置以后逐渐变得浑浊, 同时溶液的粘度增大, 直至完全胶凝, 凝胶的颜色为深黄色。表1显示的即为在不同的钨酸钠浓度之下溶液达到胶凝的时间。从实验中得知, 钨酸钠溶液的浓度越大, 交换后所得的钨酸溶液颜色就越深, 并且胶凝的时间就越短。数日后胶体开始分相, 大量的水从中析出, 在容器的底部沉积颗粒微小的黄色胶粒。如果凝胶在较强的光照下, 逐渐会从黄色变成灰色, 最后转变成深蓝色, 而分相后沉积的胶粒亦为深蓝色。如果将蓝色的凝胶置于暗处数小时后, 凝胶的颜色又会恢复至黄色。

Table 1. Relationship of the gelation time and the concentration of Na_2WO_4 aqueous solution

mass concentration	3%	5%	6%	8%
gelation time/h	4	2	1	0.5

从以上的现象可以得知, 钨酸凝胶在光照下变色正是六价的钨离子 W^{6+} 光致变色现象的反应。最初凝胶中的大部分钨均呈+6价, 所以显示了特征的黄色。在光照作用下, 主要是光线中的紫外光的照射下, 由于价间跃迁而发生 $\text{W}^{6+} \sim \text{W}^{5+}$ 的反应。



此处 A 与 B 是两个不同的 W 晶格位置, W^{5+} 离子在价带中间形成一缺陷能带, 而光子辐射即能够造成价带到缺陷带的光学吸收, 从而造成凝胶的变色反应。

将氧化钨的凝胶在 180°C 温度下逐渐脱水, 最后形成粉末状样品。在脱水过程中, 样品的颜色发生了显著的变化, 从开始的黄色逐渐变为黄绿色最后变成了绿色的粉末。将这三种不同颜色的粉末分别作了 X 射线衍射分析, 图2即为获得的结果, 图2(a)、图2(b)、图2(c) 分别代表了三种颜色。从图中可以得知, 随着热处理过程的进行, 各衍射峰的强度逐渐增加, 衍射背底逐渐减弱。说明了随着温度的升高或热处理时间的增加, 样品的晶化程度越来越高。对比三个图谱, 各个主峰的位置基本不变, 但是各个峰之间的比例有了较大的改变, 从图2(a) 到图2(c), 有许多峰变得越来越弱, 甚至消失。图2(c) (绿色) 的各衍射峰之间的比例最接近 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶相结构。粉末的颜色从黄色到黄绿色直至绿色, 说明了粉末中的结晶水正在脱去, 同时晶体的生长正逐步完善。由此可见, 经过离子交换后溶液中的成分为钨酸, 而钨酸钠的衍射峰在 X 射线图谱中未曾检测到, 说明了现有的实验装置能够比较充分地进行钨离子与氢离子的交换。

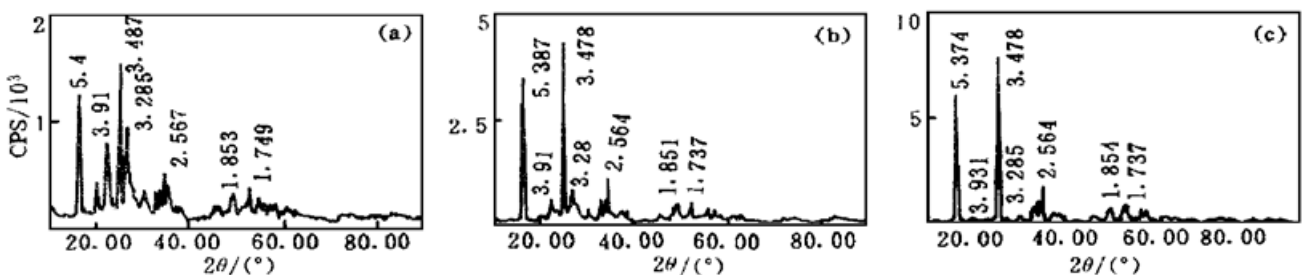


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of WO_3 powder samples heat-treated at 180°C for (a) 0.5 hr, (b) 1 hr and (c) 2 hr

当树脂的交换能力开始下降, 此时, 溶液颜色明显变淡, 该溶液经过一段时间的静置以

后, 在容器的壁部和底部形成白色絮淀, 且溶液不能胶凝, 也不能用于涂膜。对沉淀物进行 X 射线分析, 发现存在着 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰。

3.2 添加剂对凝胶及成膜的影响

实验发现, 在溶液粘度逐渐增大的过程中, 如果未在溶液中加入任何添加剂, 只能在很小的粘度范围内可用来涂膜, 当粘度小于此范围时, 由于胶粒表面自由能过大, 则溶液与基片不浸润。相反, 当溶液粘度过大时, 在基片表面出现一定大小的颗粒, 影响了薄膜的均匀性。含量为 8% 的钨酸钠水溶液经过交换后适合于涂膜的时间只有半小时。所以, 为了获得性能稳定的涂膜液, 就必须在溶液中加入一定量的添加剂。

表 2 及表 3 表示的是在 40 mL 质量浓度为 8% 钨酸溶液中分别加入质量浓度为 15% 的 H_2O_2 及浓度为 1 M/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后溶液的颜色与形成凝胶的时间。实验发现, 加入一定量的 H_2O_2 及 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液有利于延长胶凝的时间。加入 H_2O_2 溶液后, WO_3 溶液的颜色变淡, 且能保持较长时间的稳定, 然而, 该溶液在浸渍-提拉时, 溶液变得与基片不相浸润, 很难获得均匀的大面积薄膜, 这一现象与文献[6]所报道的结果不相一致。当钨酸溶液中加入一定量 1 M/L 的氨水溶液时, 溶液的 PH 值增加, 形成凝胶的时间也相应延长。当每 10 mL 钨酸溶液中加入 0.85 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后, 胶凝时间延长至两天左右, 且在这段时间内均可以用来浸渍-提拉薄膜。当所加的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 超过 1.42 mL 后, 尽管很长时间溶液不胶凝, 但其仍然与基片不浸润。

Table 2. The change of the gel coloration and gelation time by adding 15% (mass concentration) H_2O_2 into 8% 40 mL tungsten solution

mass concentration	8%			
the amount of H_2O_2 (15%) in 40 mL tungsten solution	1.2	1.4	1.6	2.0
color of solution	yellow	straw yellow	transparent	transparent
gelation time/h	1	6	48	not gelation

Table 3. The change of the gel coloration and gelation time by adding 1 M/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into 8% 40 mL tungsten solution

mass concentration	8%			
the amount of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 M/L) in 40 mL tungsten solution	0.71	0.78	0.85	1.42
color of solution	yellow	milk white	milk white	transparents
gelation time/h	< 1	2~3	48	not gelation

根据以上的结果, 作者认为, 经过离子交换以后的钨酸溶液中含有大量的钨酸胶粒 (Colloidal tungstic acid)。根据胶体化学的理论^[7], 任何胶粒由于粒子尺寸极小的缘故而具有了很大的表面自由能, 这样, 溶液中的胶粒都有自动聚集而降低表面自由能的趋势。同时, 溶液中的胶粒由于电离、吸附、取代等原因而极易带上电荷, 在固液界面处形成双电层。这样, 胶体之间由于同性电荷相斥的缘故而拒绝聚集。当两种力量在一段时间内达到平衡时, 溶液的性能就能较长时间保持稳定。所以, 在溶液中添加氨水正是引入负电荷, 以增加胶粒表面的电荷量, 由于胶粒只有聚集到一定程度时才能与基片表面充分浸润, 所以, 所加氨水量的多少不仅影响了溶液的稳定性, 更决定了基片表面与溶液的相互浸润程度。加入合适量的氨水在浸渍涂膜时能显著地增加薄膜的均匀性, 而在溶液中加入双氧水也能够保持溶液的稳定, 有报道称^[6]形成了钨酸的双氧水配合物, 因而能延长胶凝的时间。

3.3 氧化钨及氧化钛薄膜的电致变色性能

图3为 WO_3 薄膜分别在 0.1 M/L 的 H_2SO_4 溶液及 1 M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 溶液中所测得的循环伏-安曲线。所加的扫描电压为 $\pm 2\text{V}$ ，扫描速率为 50 mV/s ，整个曲线在开始 3~4 个循环后基本达到重合。从图中可以看到，当薄膜在 H^+ 离子注入及抽取过程中，分别在 -0.6 V 、 -0.5 V 、 $+0.2 \text{ V}$ 时有三个峰出现，在正向电压大于 $+0.5 \text{ V}$ 时电流值随扫描电压的增加而增加，此时注入的最大电荷量为 36 mC/cm^2 。而当薄膜在 Li^+ 离子注入及抽取过程中，整个曲线显得光滑，没有明显的峰出现，说明了 Li^+ 离子的注入是随机的^[5]，这也是与所得的 WO_3 薄膜的非晶态结构相一致，在 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 溶液中，注入的电荷量为 6.5 mC/cm^2 。对无添加剂、添加双氧水溶液、添加氨水溶液后所获得薄膜的伏-安特性相比较，发现曲线的形状、注入电荷量等均未发生变化，说明了在一定的范围内加入添加剂对薄膜的变色性能无明显的影响。

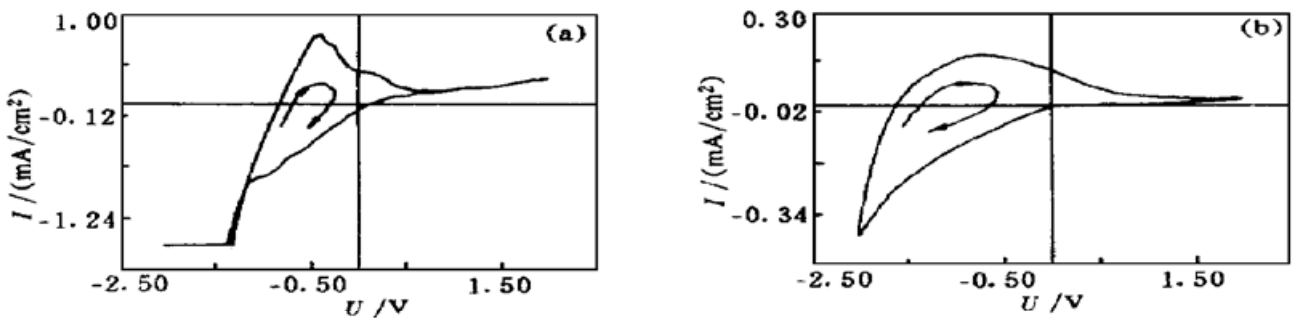
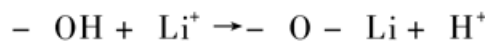


Fig. 3 Cyclic voltammograms of WO_3 thin films in solutions of (a) 0.1 M/L H_2SO_4 and (b) 1 M/L $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$

图4所显示的是在不同的扫描电压 WO_3 薄膜在 1 M 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 溶液中的循环伏-安特性曲线，扫描速率为 50 mV/s ，所加的扫描电压分别为 1 V 、 2 V 、 2.5 V 。随着所加扫描电压值的增加，电流值也随之增加，当扫描电压超过某一值时，在正向电压的最大值附近出现了一个尖峰，且加在薄膜上的扫描电压越大，峰值越高。同时薄膜的颜色由无色变成了深褐色，加入反向电压后深褐色不会褪去，即变色不可逆。由此可以得知，当扫描电压过高时，会造成 Li^+ 离子注入和抽取的不可逆，有一部分 Li^+ 离子会沉积在 WO_3 薄膜中，与 WO_3 薄膜中残余的 $-\text{OH}$ 键发生离子交换^[8]，形成以下反应：



由于所加电压过高，导致离子注入量增加，部分 Li^+ 离子就会以 $-\text{O}-\text{Li}$ 的形式在薄膜中沉

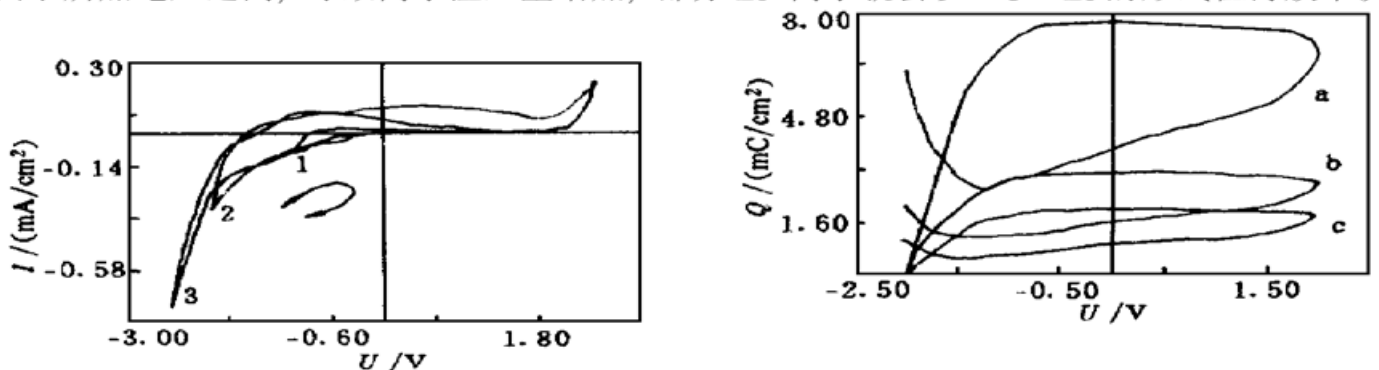


Fig. 5 The amount of lithium ion injection in the scan rate of a: 20 mV/s ; b: 100 mV/s and c: 200 mV/s

Fig. 4 Cyclic voltammograms of WO_3 films in $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ with the scan potential of 1: 1 V ; 2: 2 V ; 3: 2.5 V

积,促使薄膜变色性能的退化。在伏-安曲线中的尖峰可能与此反应有关。另外,由图5可以看到,加在薄膜上的扫描速率越低,则注入的电荷量越大,当扫描速率过低时,也会发现薄膜退化的现象,说明低的扫描速率能使大量 Li^+ 充分扩散到薄膜中,并使得 Li^+ 离子陷入 WO_3 的非晶态结构的孔洞中。

图6显示的是 TiO_2 薄膜在 1M/L 的 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 溶液中的循环伏-安特性曲线,与 WO_3 相比, TiO_2 薄膜的伏-安曲线与 WO_3 曲线形状相似。只是电流值较小。另外,可以看到, TiO_2 薄膜在扫描电压较大时,存在一个较大的峰。由此可见,用溶胶-凝胶法获得的 TiO_2 薄膜亦具备了电致变色性能,属于阴极变色,但变色效率较低。非晶态的 TiO_2 薄膜具有网络结构,存在着开放性的孔洞,适合离子的注入。同时 TiO_2 薄膜所具有的离子注入与抽取的功能对于其作为离子存储层来说是非常重要的^[9]。

WO_3 薄膜在变色前后的透射光谱如图7所示,在 500 nm 处,变色前后的透过率变化为 0.23 。 WO_3 薄膜的变色程度取决于注入薄膜的电荷量和它的着色效率。着色效率定义为光学密度与注入电荷量的比值。图8所示即为薄膜的 ΔQ 与 ΔOD 关系曲线,测量波长为 500 nm ,可以看出注入量与光学密度变化呈线性关系,直线的斜率即为着色效率,所制得的 WO_3 薄膜的着色效率为 $40\text{ cm}^2/\text{C}$ 。

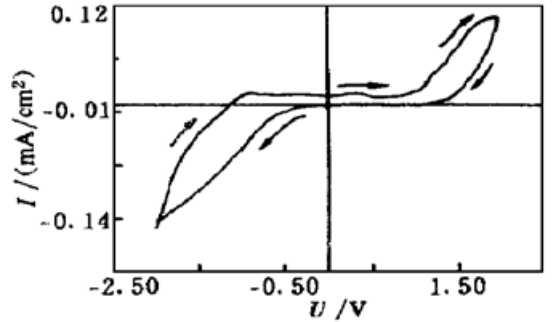


Fig. 6 The electrochromic performance of TiO_2 films prepared by the sol-gel method

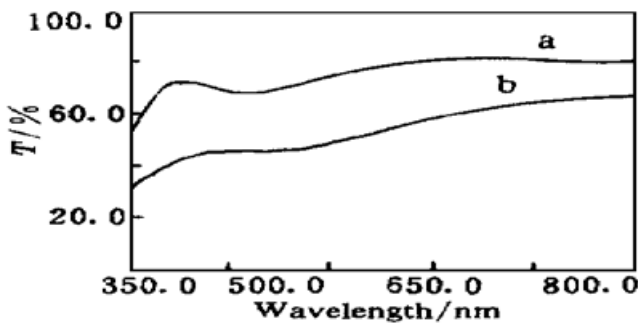


Fig. 7 Transmittance spectra of WO_3 thin films in a: bleached and b: colored state

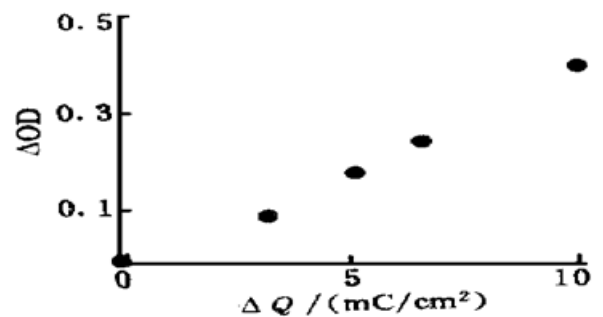


Fig. 8 Relationship of ΔOD and ΔQ , showing the coloration efficiency of the WO_3 film

3.4 半固态电致变色器件的循环伏-安特性

图9所示为电致变色器件 $\text{WO}_3/\text{LiClO}_4 + \text{PC}/\text{TiO}_2$ 的循环伏-安曲线,电极直接加在镀有锡锡氧化物的玻璃基板上,所加的扫描电压为 $\pm 2\text{ V}$,扫描速率分别为 50 mV/s 、 100 mV/s 、 200 mV/s 。从图中得知,器件的循环伏-安曲线与 WO_3 薄膜的曲线在形状上有了很大的不同。器件的 $I-V$ 曲线在 -1 V 和 $+1\text{ V}$ 处有两个电流方向相反、大小相等的峰值。在 $\pm 1\text{ V}$ 时电荷的抽取、注入值最大,器件的着、褪色峰电流相等,说明器件的着、褪色过程是对称的,受物质传递过程的控制。在电压扫描的过程中,器件从浅蓝色到无色之间连续变化,且能够反复运行数百次器件的变色性能基本无变化,从器件变色前后的透射曲线图10看,在 500 nm 处透过率变化小于 0.2 。这说明了变色效果尚不明显,可能与各膜层的厚度匹配尚不合理特别是 WO_3 层太薄有关。要克服这一缺陷,必须进一步改进 WO_3 薄膜的成膜特性,因为通过离子交换法以后的钨酸溶液成膜性能较差,很难用浸渍法获得比较厚的薄膜。作者目前正在研究使

用一种凝胶载体以改进薄膜的成膜性能。另外,器件与薄膜 $I-V$ 曲线形状的不同也说明了 TiO_2 薄膜在器件中充分起到了离子存储的功能,变色过程完全可逆。器件的循环伏-安曲线在施加扫描电压6~7个循环以后形状完全重合。

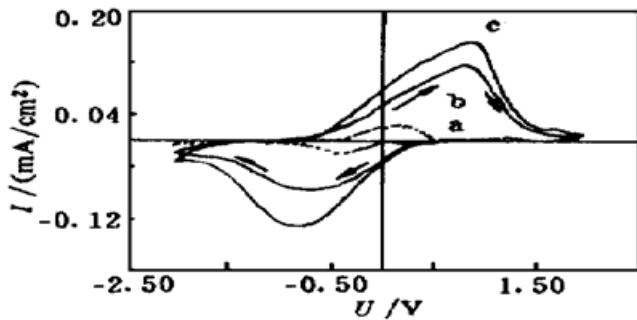


Fig. 9 Cyclic voltammograms of semi-solid state ECD with the scan rate of a: 20 mV/s; b: 100 mV/s and c: 200 mV/s

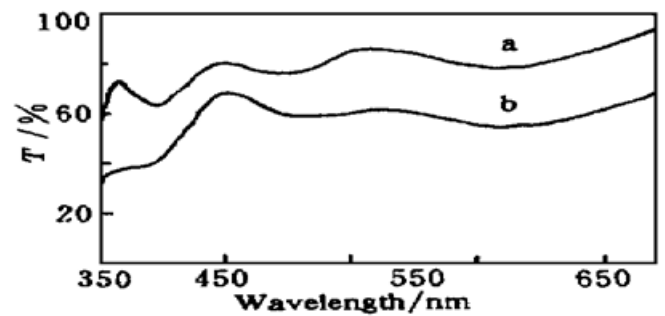


Fig. 10 Transmittance spectra of electrochromic device in a: bleached and b: colored state

当然,由于器件中 WO_3 薄膜的厚度太薄(约为100 nm)及在制备过程中不可避免地引入了一些水分,整个器件的使用寿命和响应时间还有待于进一步地提高。

结 论 综上所述,可以得到以下的结论:

1) 使用离子交换法并在溶液中添加一定量的氨水溶液能够制备在较长时间内性能稳定的涂膜溶液,用浸渍-提拉法可以获得均匀的大面积氧化钨薄膜。并依据胶体化学的理论,分析了添加剂对于稳定涂膜溶液所起的作用。

2) 研究了溶液成胶后所得颗粒的成分及性能,发现胶体及颗粒具有光致变色的性能,颗粒在热处理过程中颜色从黄色向绿色转变,经 X 射线衍射分析,颗粒的成分为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3) 测试了 WO_3 薄膜在不同的电解质中的电致变色性能,并测试了 WO_3 薄膜在不同的扫描电压、扫描速率下的变色特性,分析了薄膜褪化的原因,并且得出了薄膜变色效率的值。

4) 制备了半固态的电致变色器件 $\text{WO}_3/\text{LiClO}_4 + \text{PC}/\text{TiO}_2$, 并测试了其电致变色性能,与薄膜的循环伏-安曲线对比,器件的曲线形状有了较大的改变,存在两个对称的变色峰,变色过程可逆。

参 考 文 献

- [1] Deb S K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philos. Mag*, 1973, **27**·801~ 822
- [2] 申功烈. 电色 SMART 窗. *真空科学与技术*, 1995, **15**(4)·252~ 261
- [3] Agrawal A, Cronin J P, Zhang R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. *Solar Eng. Mater. and Solar Cells*, 1993, **31**·9~ 21
- [4] Chemseddine A, Morineau R, Livage J. Electrochromism of colloidal tungsten oxide. *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**·357~ 362
- [5] Nabavi M, Daeuff S, Sanchez C *et al.*. Sol-gel synthesis of electrochromic films. *Mater. Sci. & Eng.*, 1989, **B3**·203~ 207
- [6] 张明春, 王海红, 杨书挺. 多聚配合物法制备三氧化钨电致变色膜. *功能材料*, 1995, **26**(2)·147~ 150
- [7] 陈宗祺. *胶体化学*, 北京: 高等教育出版社, 1984年版, 234~ 298
- [8] Hashimoto S, Matsuoka H. Lifetime of electrochromism of amorphous $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ thin films. *J.*

Electrochem. Soc., 1991, **138**(8) ·2403~ 2408

[9] Nagase K, Shimizu Y, Miura N *et al.*. Electrochromism of vanadium-titanium oxide thin films prepared by spin-coating method. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(3) ·243~ 245

Preparation of Amorphous Tungsten Trioxide Thin Film and Electrochromic Device by the Method of Sol-Gel Process

Ye Hui Li Xiaoyan

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrument, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 21 July 1997; revised 23 March 1998)

Abstract The preparation procedures of the WO_3 electrochromic thin film and the semi-solid state $\text{WO}_3/\text{LiClO}_4+\text{PC}/\text{TiO}_2$ electrochromic device are studied. The cyclic voltammogram characterization of WO_3 thin film and electrochromic device (ECD) with different scan potentials and scanning rates are investigated. The coloration efficiency of WO_3 film in 1 M/L LiClO_4+PC is obtained. The results show that the sol-gel process is an effective method to prepare the large-area electrochromic smart windows.

Key words electrochromism, ion-exchange, sol-gel.