

聚乙二醇对氧化钨薄膜结构和电致变色性能的影响

孙喜莲¹ 方燕群²

(¹ 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031
² 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要 为改善氧化钨薄膜的电致变色性能,通过溶胶-凝胶法钨粉过氧化路线制备了聚乙二醇改性的氧化钨电致变色薄膜。采用 X 射线衍射仪、光谱椭偏仪、紫外-可见分光光度计和电化学工作站对薄膜的微观结构、光谱调制能力、着色效率、离子扩散能力、可逆性和响应时间及循环稳定性进行了表征和分析,并研究了聚乙二醇对氧化钨薄膜结构及电致变色性能的影响。结果表明,聚乙二醇可以使氧化钨薄膜结晶延迟;添加一定量的聚乙二醇可以得到纳米晶/非晶复合结构薄膜,从而更有利于离子在薄膜中的扩散与迁移;相对于未添加聚乙二醇改性的氧化钨薄膜,聚乙二醇改性的薄膜具有更宽的光谱调制范围和更高的着色效率,亦表现出良好的可逆性和循环稳定性。

关键词 薄膜;电致变色;氧化钨薄膜;聚乙二醇改性;微结构

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.1231003

Effect of PEG-Doping on Microstructure and Electrochromic Properties of Tungsten-Oxide Thin Films

Sun Xilian¹ Fang Yanqun²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China
² Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201, China)

Abstract In order to improve electrochromic properties of tungsten-oxide (WO_3) thin films, polyethylene glycol (PEG)-doping WO_3 films are prepared by peroxopolytungstic acid sol-gel method. Microstructure, optical and electrochromic properties of the films are investigated by X-ray diffraction, spectral ellipsometry, ultraviolet-visible spectrophotometer and cyclic voltammetry, respectively. Results show that PEG-doping tungsten-oxide films contain nanocrystalline/amorphous nanostructure, which facilitate ions transport in the films. Compared to pure WO_3 film, the PEG- WO_3 film possesses wider spectral modulation, higher coloring efficiency, good electrochromic reversibility and cyclic stability.

Key words thin films; electrochromism; tungsten-oxide thin film; polyethylene glycol-doping; microstructure

OCIS codes 310.1860; 160.2100; 160.4236; 240.0310

1 引言

相较于晶态 WO_3 薄膜,非晶 WO_3 薄膜具有更大的比表面积,更有利于离子在薄膜内的扩散和迁移,表现出更优异的电致变色性能^[1,2]。作为一种高性能的电致变色薄膜,其结构、变色性能和变色机理已被深入研究。但是由于制备方法的制约及非晶 WO_3 薄膜不稳定的疏松结构的影响,非晶 WO_3 薄膜在响应时间、使用寿命和光谱性能上仍有不可忽

视的缺点,使其在实际应用中受到很大的限制。单纯 WO_3 薄膜在性能上已经不能满足要求,因此需要对其进行改性。研究表明^[3~5],纳米晶 WO_3 薄膜相比非晶 WO_3 薄膜具有更高的着色效率和稳定性,展现出了良好的电致变色性能。在溶胶凝胶法制备过程中,前驱液中加入不同添加剂以及不同的后处理方式会对 WO_3 薄膜的微结构和电致变色性能产生很大影响^[6~12]。Deepa 等^[9]在前驱液中加入

收稿日期: 2012-06-21; 收到修改稿日期: 2012-07-24

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y12E20040)资助课题。

作者简介: 孙喜莲(1978—),女,博士,副教授,主要从事智能变色材料方面的研究。E-mail: xiliansun@163.com

不同质量浓度的草酸,发现适量的草酸可以抑制薄膜表面裂纹的产生,而且使 WO_3 低温结晶,得到镶嵌纳米晶的非晶薄膜,缩短了电致变色响应时间,提高了变色性能。因此,在溶胶凝胶法制备 WO_3 薄膜的过程中加入合适的添加剂,并通过合适的后处理方式制备出纳米晶 WO_3 薄膜,可更好地调节其微观结构,进一步改善 WO_3 薄膜的动力学响应、光学性能以及电化学稳定性。

聚乙二醇(PEG)作为一种表面活性剂,可以提高氧化钨溶胶的润湿性,使其在导电玻璃表面能够均匀地铺展,这样可以提高薄膜厚度的均匀性。而且 PEG 作为一种长链大分子,交错贯穿于溶胶中,其长链上的亲水基团形成的氢键不但可以使溶胶与玻璃基底紧密结合,提高了薄膜的粘附性能,而且还可牢牢地锁住薄膜中的部分水分子,从而提高薄膜的电致变色性能。聚乙二醇热分解后在薄膜中产生气孔,使薄膜具有更大的比表面积,促进离子在薄膜内扩散的动力学过程。因此,本文对添加 PEG 掺杂改性 WO_3 薄膜进行了研究。

2 实 验

2.1 薄膜制备

称取 13 g 纯度为 98% 的钨粉,分批缓慢加入含 80 mL 双氧水(体积分数为 30%)的三口烧瓶中,并同时放置在低温水浴槽中。由于双氧水与钨粉的反应较剧烈,会放出大量的热,因此将温度控制在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。加料完毕后,继续反应 3 h,期间溶液由灰黑色逐渐转变为白色。将反应产物放入离心机中以 3000 r/min 的转速离心 10 min 以去除瓶底没有完全反应的少量钨粉。

回流:将滤液加入三口烧瓶中,置于低温水浴槽中,缓慢加入 80 mL 乙酸酐(质量分数为 98.5%)。然后,于恒温水浴中搅拌加热到 $55\text{ }^\circ\text{C}$,回流 12 h,以去除过量 H_2O_2 。

制备溶胶:将回流得到的乳白色产物以 8000 r/min 的转速离心 15 min,除去过量的水和乙酸后,把沉淀物放入真空干燥箱内烘干得到乙酰化过氧聚钨酸粉末,干燥温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。取 1 g 粉末溶于 10 mL 无水乙醇中,在室温下磁力搅拌 30 min 并陈化一段时间,即制得氧化钨溶胶。同理,将乙酰化过氧聚钨酸粉末溶于乙醇的同时加入 0.3 g 聚乙二醇 2000,即制得聚乙二醇改性的氧化钨溶胶。

旋涂成膜:旋涂之前,将氧化锡(FTO)导电玻璃基片依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中各超

声清洗 5 min,再将清洗好的玻璃基片用高纯氮气吹干备用。旋涂时将制得的氧化钨溶胶在匀胶烘烤一体机上以 2000 r/min 的转速旋涂 30 s 成膜,然后将样品在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,如此重复多次以达到所需薄膜厚度。

热处理:将样品放入箱式电阻炉中进行退火处理,先升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 3 h,然后升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3 h,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,热处理完成后炉内自然冷却。将未添加和添加 PEG 改性的 WO_3 薄膜样品分别记为 WO_3 和 PEG- WO_3 。

2.2 结构分析与性能测试

采用 M2000 型光谱椭偏仪(J. A. Woollam, 美国)测得薄膜的厚度均为 130 nm 左右。用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)(Bruker AXS, 德国)和 Tecnai F20 型透射电镜(TEM)(FEI, 美国)测定薄膜的微结构;用 Lambda 950 型紫外/可见光/近红外分光光度仪(Perkin-Elmer, 美国)测量 WO_3 薄膜在原始态、着色态、褪色态的透射光谱;以制备的 WO_3 薄膜作为工作电极, Pt 片为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极作参比电极, 1 M 的 LiClO_4/PC 溶液为电解质,采用三电极法在 PGSTAT302 型电化学工作站(欧特莱, 荷兰)上测试薄膜的电化学性能。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的结构与形貌

PEG 掺杂前后两种 WO_3 薄膜的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,纯 WO_3 薄膜的 XRD 谱图中在 $2\theta = 23.2^\circ, 23.6^\circ, 24.4^\circ$ 处出现了三个很强的衍射峰,分别对应单斜相的(002)、(020)和(200)面,表明该薄膜样品已经形成良好的结晶状态;而

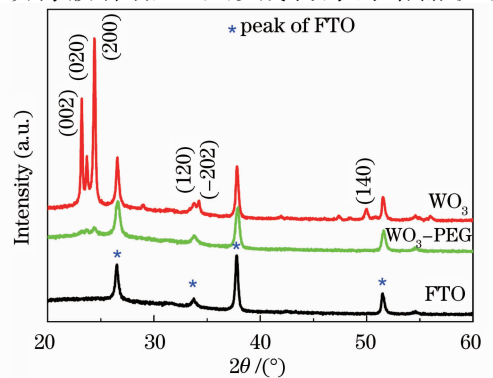


图 1 纯 WO_3 薄膜和 PEG- WO_3 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for pure WO_3 film and PEG- WO_3 film

PEG-WO₃ 薄膜的 XRD 谱图上出现了三个强度都很弱衍射峰,表明其结晶现象存在但不够显著,可能是一种纳米晶/非晶复合结构。以上实验结果表明,PEG 的添加对 WO₃ 薄膜能够起到延迟结晶和细化晶粒的作用。

图 2 为 PEG 掺杂前后 WO₃ 薄膜的选区电子衍射照片。从图 2(a)可知,该薄膜样品的电子衍射图呈现单晶衍射斑点,说明纯 WO₃ 薄膜结晶良好,且

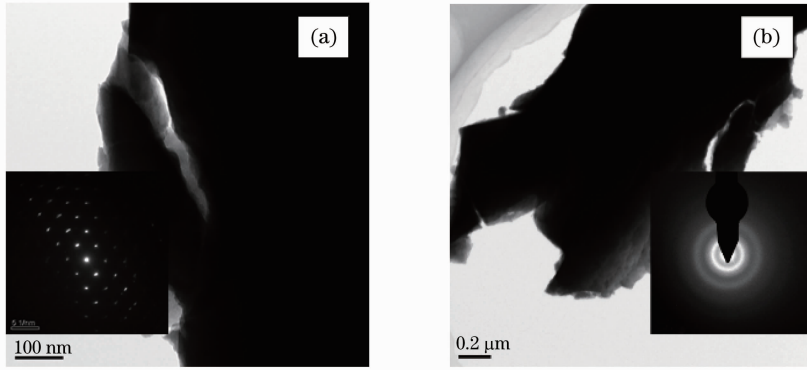


图 2 (a)纯 WO₃ 薄膜与(b)PEG-WO₃ 薄膜的 TEM 谱图

Fig. 2 TEM micrographs of (a) pure WO₃ film and (b) PEG-WO₃ film

图 3 为 PEG 改性前后 WO₃ 薄膜的扫描电镜 (SEM)图。由图 3 可知,纯 WO₃ 薄膜较为致密,均匀性稍差,表面有裂纹;添加 PEG 改性后,薄膜较为疏松多孔。这一方面由于 PEG 作为一种表面活性剂,可以减小胶粒的尺寸,使表面较为疏松;另一方面热处理过程中 PEG 分解产生气孔。薄膜的相对密度 P 定义为薄膜的密度与块体的密度之比,其与材料的光学折射率 n 有关,它们之间的联系可表示为^[13]

$$P = \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 1} \right) \left(\frac{n_b^2 + 1}{n_b^2 - 1} \right), \quad (1)$$

具有单晶属性;从图 2(b)可如,PEG-WO₃ 薄膜的电子衍射图呈现一系列规则的同轴衍射环,这说明该薄膜由多晶构成,一方面由于晶粒之间存在晶面无序态,取向随机,出现了源于无序结构的明亮大晕环;另一方面由于纳米晶粒内部结晶度较好,又出现了源于长程有序结构的明暗相间衍射环,且晶粒细小引起衍射环的变化。与前面的 XRD 结果相结合,共同证明这是一种纳米晶/非晶的复合结构。

式中 n_f 、 n_b 分别为某一材料薄膜与块体在 550 nm 处的光学折射率,其中 $n_b = 2.5$ 。采用椭圆仪测得 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜在 550 nm 处的折射率分别为 2.18 和 2.01,根据上式计算得到两种薄膜的相对密度分别为 0.904 和 0.831,说明纯 WO₃ 薄膜较为致密,而 PEG-WO₃ 薄膜则较为疏松多孔。这进一步证实有机添加剂 PEG 的加入对 WO₃ 薄膜的显微结构和微观形貌有调节作用,起到了一定的造孔作用,使薄膜晶粒纳米化,提高了薄膜的比表面积,从而进一步改善薄膜的离子传输性能。

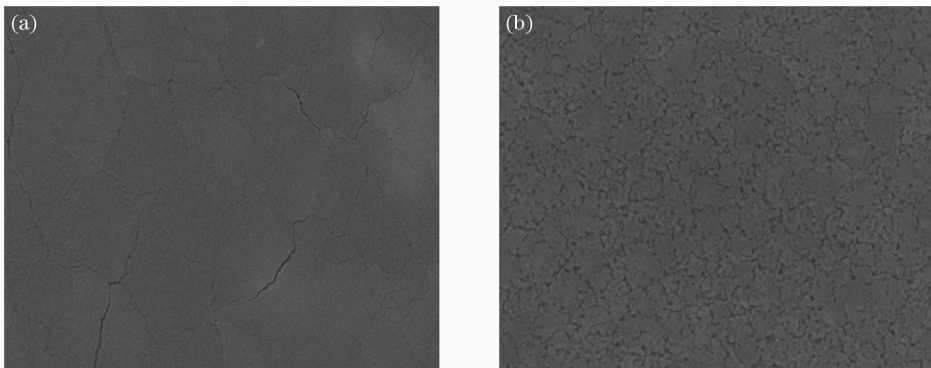


图 3 (a)纯 WO₃ 薄膜与(b)PEG-WO₃ 薄膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of (a) pure WO₃ film and (b) PEG-WO₃ film

3.2 薄膜的电化学性能

图 4 为纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜的循环

伏安曲线。由图 4 可知,纯 WO₃ 薄膜的循环伏安曲线中有明显的阴极峰,表明它的结构为晶态结构,而

PEG-WO₃ 薄膜的循环伏安曲线中则没有明显的阴极峰,主要呈现出非晶特征,与上述 XRD、TEM 的结果相吻合,表明这是一种纳米晶/非晶的复合结构。在相同极化电压范围内,PEG-WO₃ 薄膜的循环曲线包围的面积比纯 WO₃ 薄膜要大,即电荷注入量要多。另外,前者的阳极峰峰值电流密度也比较大,表明该薄膜具有更高的电荷存储能力。这是因为 PEG-WO₃ 薄膜呈多孔型纳米晶/非晶复合结构, Li⁺ 离子在薄膜中迁移/扩散的势垒较低,离子注入和抽取更容易。

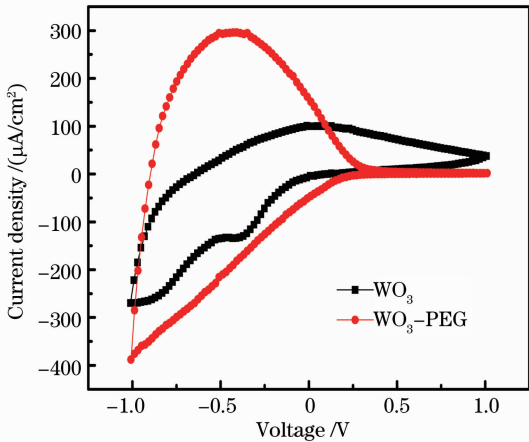


图 4 纯 WO₃ 薄膜与 PEG-WO₃ 薄膜的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic volt-ampere characteristics of pure WO₃ film and PEG-WO₃ film

在扩散控制的电致变色反应中,循环伏安曲线中阳极峰的峰值电流密度与离子在薄膜中的扩散系数相关,它们之间关系为^[11]

$$i_p = 2.72 \times 10^5 \times n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2}, \quad (2)$$

式中 i_p 为阳极峰的峰值电流密度, n 为氧化还原反应电子转移数 ($n = 1$), C_0 为氧化物薄膜中离子达到饱和时的摩尔浓度 ($C_0 = 1 \text{ mol/L}$), D 为离子在薄膜中的扩散系数, v 为电位扫描速度 ($v = 20 \text{ mV/s}$)。根据上式计算得到纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜的扩散系数分别为 $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 因此,相较于纯 WO₃ 薄膜,PEG-WO₃ 薄膜的扩散系数呈现出将近一个数量级的提高。以上分析结果说明,PEG 的添加对 WO₃ 薄膜的结构和性能有显著影响。

图 5 为纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜的电荷密度随时间变化的关系曲线。由图 5 可知,在施加相同电压的情况下,PEG-WO₃ 薄膜注入和抽出的电荷量都明显增大,这归因于其多孔的纳米晶/非晶复合结构。且根据可逆性公式 $K (K = Q_{\text{out}}/Q_{\text{in}})$ 计算得知,纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜的可逆参数

K 分别为 0.64 和 0.95。因此,添加 PEG 后,薄膜的可逆性大大增加;其着/退色响应时间也有明显变化,其中退色时间的变化较大,由 16 s 下降为 3 s。这从动力学的角度进一步说明 PEG 的添加使 Li⁺ 离子在 WO₃ 薄膜中的注入/抽出更加容易和迅速。随着 Li⁺ 离子的注入,薄膜的电阻率急剧下降,注入量越多,电阻越小,离子注入/抽出越容易^[12]。多孔型纳米晶/非晶复合结构 WO₃ 薄膜能够提供更多更容易到达的离子扩散通道,因此其电荷容量更高,响应更加迅速。

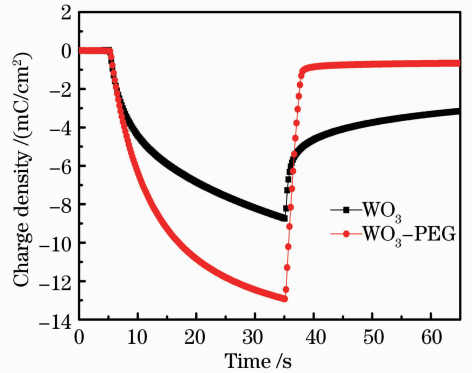


图 5 纯 WO₃ 薄膜与 PEG-WO₃ 薄膜的电荷密度-时间曲线

Fig. 5 Chronoamperometric response of pure WO₃ film and PEG-WO₃ film

3.3 薄膜的电致变色性能

图 6 为纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜在着色态和退色态的透射率曲线。由图 6 可知,在着色状态,PEG-WO₃ 薄膜在可见光区具有更低的透射率,说明着色效果更好;在退色状态,可见区波长范围内薄膜的透射率可达到 80% 以上。相对于纯 WO₃ 薄膜,PEG-WO₃ 薄膜的光学调制幅度有明显提高,且其峰位向短波方向移动,表现在可见光区具有最大光学调制幅度,可达 40%。这是因为 PEG-WO₃ 薄膜呈现多孔型纳米晶/非晶复合结构,晶粒细化,由于量子尺寸效应会导致峰位向短波方向移动,相应的光谱调制峰位也向短波方向移动。

着色效率是指在某一波长下,单位面积电致变色材料注入单位电荷后所引起的光密度变化,单位为 cm^2/C ,其计算公式为

$$\eta = \frac{\Delta D_0}{Q} = \frac{\lg T_b/T_c}{Q}, \quad (3)$$

式中 ΔD_0 为注入电荷前后光学密度的变化, Q 为注入的电荷密度,单位为 C/cm^2 , T_b 和 T_c 分别为退色时的透射率与着色时的透射率。通过(3)式可计算得到纯 WO₃ 薄膜和 PEG-WO₃ 薄膜在可见光区的

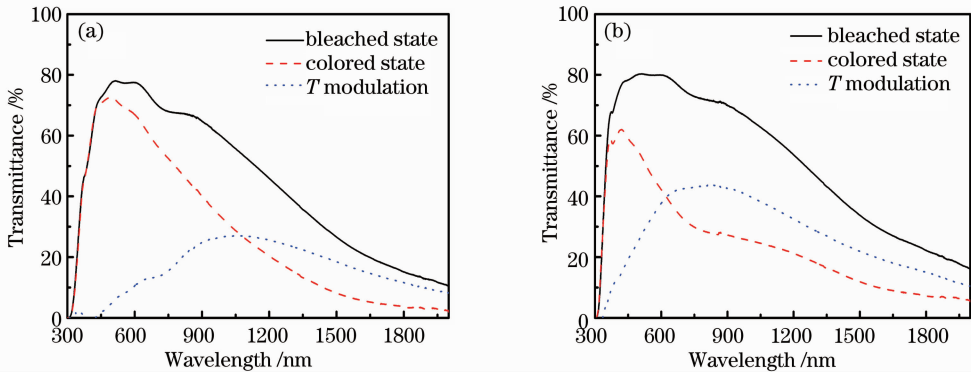


图 6 纯 WO_3 薄膜与 PEG- WO_3 薄膜的着色/褪色态透射率 T_c 、 T_b 和光谱调制 ΔT ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2000 \text{ nm}$)。

(a) 纯 WO_3 薄膜；(b) PEG- WO_3 薄膜

Fig. 6 Transmission spectra of pure WO_3 film and PEG- WO_3 film in their colored and bleached states and the corresponding transmission modulation ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2000 \text{ nm}$). (a) Pure WO_3 film; (b) PEG- WO_3 film

着色效率 η 如图 7 所示。由图 7 可知,添加 PEG 之后, WO_3 薄膜的着色效率比未添加 PEG 制备的 WO_3 薄膜有明显提高,甚至能达到 $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。说明添加 PEG 后,制备得到的 WO_3 薄膜所呈现的纳米晶/非晶复合结构具有独特的结构优势,能大大改善薄膜的着色效率。

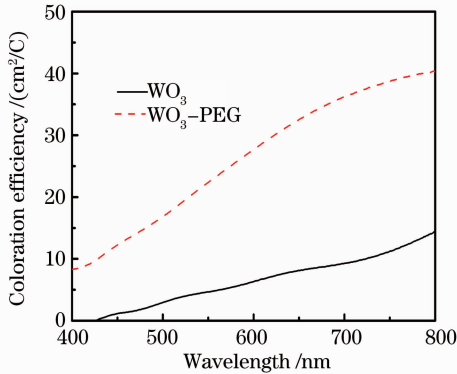


图 7 纯 WO_3 薄膜与 PEG- WO_3 薄膜的着色效率

Fig. 7 Coloration efficiency of pure WO_3 film and PEG- WO_3 film

由以上实验结果可知,在溶胶中添加少量的 PEG 可以改善 WO_3 薄膜的结构和电致变色性能。PEG 热分解后,在薄膜中产生的气孔的孔径和数量增加,使薄膜具有更大的比表面积,可以有效地调节薄膜的结构,有利于 Li^+ 离子的注入和抽取,因此可以有效改善 WO_3 薄膜的电致变色性能,其光学调制幅度、着色效率、可逆性和响应时间等电致变色性能均十分优异。另外,图 8 为其在 $1 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$ 电解液中反复循环 500 次的稳定性测试。由图 8 可知,薄膜在前 100 次循环过程中性能略有下降,但 200 次循环后曲线趋于稳定,显示出良好的循环稳定性。

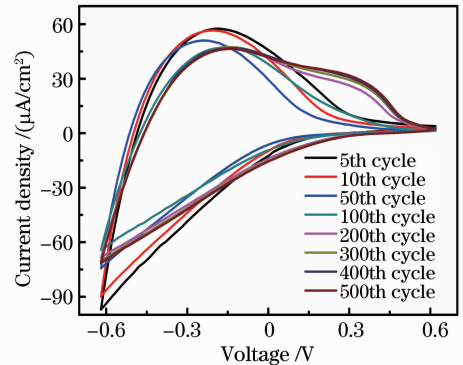


图 8 纯 WO_3 薄膜与 PEG- WO_3 薄膜的循环伏安稳定性

Fig. 8 Cyclic voltammetric stability of pure WO_3 film and PEG- WO_3 film

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了未改性和 PEG 改性的 WO_3 薄膜,并对比分析了两种薄膜样品的微结构和电致变色性能。结果表明,PEG 改性的 WO_3 薄膜是一种纳米晶/非晶的复合结构,薄膜较为疏松多孔,因而使其具有更高的电荷存储能力、更大的离子扩散系数、更好的离子注入/抽出可逆性和更小的着色/退色响应时间,并具有良好的光谱调制性能和着色效率以及循环稳定性。这是因为 PEG 热分解后,在薄膜中产生的气孔的孔径和数量增加,使薄膜具有更大的比表面积,可以有效地调节薄膜的微结构,有利于 Li^+ 离子的注入和抽取,因此有效改善了 WO_3 薄膜的电致变色性能。

参 考 文 献

1 A. Subrahmanyam, A. Karuppasamy. Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO_3) thin films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*,

- 2007, **91**(4): 266~274
- 2 M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh *et al.*. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: structure, morphology, optical and electrochemical properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(10): 1974~1989
 - 3 Liang Zongcun, Shen Hui. Preparation and research current situation of WO₃ nano-film [J]. *Materials Review*, 2000, **14**(3): 41~43
梁宗存, 沈 辉. 纳米 WO₃ 薄膜的制备方法及其研究现状[J]. *材料导报*, 2000, **14**(3): 41~43
 - 4 A. D. Paola, F. D. Quarto, C. Sunseri. Electrochromism in anodically formed tungsten oxide films [J]. *J. Electrochemical Society*, 1978, **125**(8): 1344~1978
 - 5 Xu Minhua, Su Lianyong, Xiao Zhongdang *et al.*. Electrochromism and optic-electric chemical properties of tungsten oxide films by electric deposition [J]. *Electron Devices and Materials*, 1998, **17**(1): 17~19
徐敏华, 苏连永, 肖忠党等. 电沉积三氧化钨薄膜电致变色及其光电化学性能[J]. *电子元件与材料*, 1998, **17**(1): 17~19
 - 6 J. M. Wang, E. Khoo, P. S. Lee *et al.*. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods [J]. *J. Physical Chemistry C*, 2008, **112**(37): 14306~14312
 - 7 Y. Djaoued, S. Priya, S. Balaji. Low temperature synthesis of nanocrystalline WO₃ films by sol-gel process [J]. *J. Non-Crystalline Solid*, 2008, **354**(37): 673~679
 - 8 D. J. Taylor, J. P. Cronin, L. F. Allard *et al.*. Microstructure of laser-fired, sol-gel-derived tungsten oxide films [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, **8**(7): 1396~1401
 - 9 M. Deepa, R. Sharma, A. Basu *et al.*. Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO₃ films [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**: 3545~3555
 - 10 X. L. Sun, H. T. Cao, Z. M. Liu *et al.*. Influence of annealing temperature on microstructure and optical properties of sol-gel derived tungsten oxide films [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2009, **255**(20): 8629~8633
 - 11 K. Karuppasamy, A. Subrahmanyam. Studies on the correlation between electrochromic colouration and the relative density of tungsten trioxide (WO_{3-x}) thin films prepared by electron beam evaporation [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**: 095301
 - 12 Li Zaike. Preparation and Electrochromic Properties of WO₃-MoO₃ Films on Flexible Substrate by Sol-Gel Deposition [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2007. 67~75
李再柯. 柔性衬底 WO₃-MoO₃ 电致变色薄膜溶胶-凝胶制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2007. 67~75
 - 13 X. L. Sun, Z. M. Liu, H. T. Cao. Effects of film density on electrochromic tungsten oxide thin films deposited by reactive dc-pulsed magnetron sputtering [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2010, **504S**: S418~S421

栏目编辑: 韩 峰