

# 纳米晶液相镀膜制备 $\text{WO}_3$ 电致变色薄膜研究和性能优化

陈 长, 赵若伊, 韩少杰, 王焕燃, 杨 群, 高彦峰

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要:** 电致变色材料应用于节能建筑、智能显示等领域, 是最具研究前景的智能材料之一。液相法制备  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜可以构建复杂多元变色结构, 在光调制幅值、响应时间, 特别是大面积低成本制备方面显现出巨大的潜力。本研究旨在开发一种低成本、易于规模化的  $\text{WO}_3$  纳米晶液相镀膜工艺, 改善液相法常见的循环稳定性差和制备工艺复杂的问题。通过该方法制备了光调制幅度高、响应迅速和抗疲劳性能好的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜。本工作对退火工艺进行优化, 成功合成出低聚集度、高结晶性的  $\text{WO}_3$  纳米粉体。通过球磨分散制备  $\text{WO}_3$  纳米晶镀膜液, 探究球磨对  $\text{WO}_3$  纳米粒子的性能影响, 针对薄膜微结构和镀膜液结晶性对其电致变色性能进行工艺优化。获得了高光学调制幅度(82%), 短响应时间( $t_c/t_b$ : 8 s/4.2 s), 高着色效率( $81.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ )和高循环稳定性(>1000 次)的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜。本工作通过改性  $\text{WO}_3$  纳米粉体结晶和分散性能, 全面提升了纳米晶液相镀膜技术制备的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜性能, 表明采用液相法制备  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜在变色性能和循环稳定性上有望突破可实用水平。

**关 键 词:** 电致变色;  $\text{WO}_3$ ; 纳米分散; 液相镀膜

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Electrochromic $\text{WO}_3$ Thin Films: Preparation by Nanocrystalloid Liquid Phase Coating and Performance Optimization

CHEN Zhang, ZHAO Ruoyi, HAN Shaojie, WANG Huanran, YANG Qun, GAO Yanfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Electrochromic materials have been applied in energy-saving buildings, intelligent displays, and other fields, recognized as one of the most promising intelligent materials for research. Liquid phase method for preparation of  $\text{WO}_3$  electrochromic thin films can construct complex polychromies structures, showing great potential in modulation amplitude and short response time, especially in large area and low cost preparation. This study aims to develop a low-cost, easy-to-scale  $\text{WO}_3$  nanocrystalline liquid phase coating process, and improve cycle stability and preparation process.  $\text{WO}_3$  electrochromic films with high modulation amplitude, rapid response and fatigue resistance were prepared. Optimized the annealing process,  $\text{WO}_3$  nanopowders were synthesized with low aggregation and high crystallinity, and then  $\text{WO}_3$  nanocrystalline coating solution was prepared by ball milling dispersion. Thin film microstructure and coating solution crystallinity were optimized. The obtained thin electrochromic films of  $\text{WO}_3$  show high tuning amplitude (82%), short response time ( $t_c/t_b$ : 8 s/4.2 s), high colouring

收稿日期: 2023-03-08; 收到修改稿日期: 2023-04-04; 网络出版日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(52172298, 51873102); 上海市教育委员会创新计划(2019-01-07-00-09-E00020)

National Natural Science Foundation of China(52172298, 51873102); The Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission(2019-01-07-00-09-E00020)

作者简介: 陈 长(1985-), 男, 博士, 副教授. E-mail: chenzhang@shu.edu.cn

CHEN Zhang (1985-), male, PhD, associate professor. E-mail: chenzhang@shu.edu.cn

通信作者: 高彦峰, 教授. E-mail: yfgao@shu.edu.cn

GAO Yanfeng, professor. E-mail: yfgao@shu.edu.cn

efficiency ( $81.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ), and high cycling stability ( $> 1000$  times). In this work, the crystallization and dispersion properties of  $\text{WO}_3$  nano-powder were modified to comprehensively improve the performance of  $\text{WO}_3$  electrochromic films prepared by nanocrystalline liquid phase coating technology. All results above demonstrate that the  $\text{WO}_3$  electrochromic film prepared by the liquid phase method is expected to be used in the future with high color-changing performance and cycle stability.

**Key words:** electrochromic;  $\text{WO}_3$ ; nano dispersion; liquid phase coating

为了更高效利用太阳能, 实现节能环保, 人们开发了各种类型的太阳能材料<sup>[1]</sup>, 包括光电转换、光化学能转换、光热转换和光能调控四大类。其中光能调控变色材料又分为光致变色、热致变色和电致变色材料。当前研究最为广泛且深入的为电致变色材料<sup>[2-3]</sup>。

电致变色材料在外加电流或电场的作用下, 透明度等光学特性会发生稳定可逆的变化<sup>[4]</sup>, 可应用于节能建筑、显示器、汽车后视镜等<sup>[5-8]</sup>, 拥有巨大的研究前景。电致变色材料分为有机和无机两大类, 有机变色材料虽颜色丰富、响应迅速, 但化学稳定性较差, 且难与基板紧密结合<sup>[9]</sup>; 无机电致变色材料具有高化学着色率、高稳定性、耐高温性及成本低廉等优势, 在建筑领域具有广阔的应用前景<sup>[10]</sup>。其中以  $\text{WO}_3$  为代表的阴极着色的无机电致变色材料, 因具有较低着色电压、较好的电化学可逆性以及化学稳定性, 成为研究最多并实现商业化的无机电致变色材料<sup>[11]</sup>。

氧化钨( $\text{WO}_3$ )是一种 n 型宽禁带半导体金属氧化物, 带隙宽度约为  $2.5\sim 2.75 \text{ eV}$ , 在可见光范围内能激发其光学活性, 发生还原时转变为深蓝色, 光学调制幅度较广, 且耐酸腐蚀性好。但  $\text{WO}_3$  极易发生电子-空穴对复合, 活性位点少, 限制了它的应用<sup>[12-13]</sup>。通过控制反应物的种类、浓度、反应温度、反应时间、化学表面活性剂的种类及相关化学环境, 调控  $\text{WO}_3$  纳米阵列形貌<sup>[14]</sup>, 结果显示结晶态的致密  $\text{WO}_3$  薄膜载流子传输效率更高、光吸收效率更高、循环稳定性提高、电致变色性能更优异<sup>[15-16]</sup>。气、液、固三相法制备纳米  $\text{WO}_3$  均有文献报道: 气相法制备的颗粒尺寸小, 且可以对  $\text{WO}_3$  的生长定向调控<sup>[17]</sup>, 但其对设备和技术有较高要求; 固相法制备流程简易, 但颗粒易聚集, 得到的镀膜液分散性和均匀性较差, 故较少使用; 液相法通过溶液对  $\text{WO}_3$  微观形貌进行调控, 该法简单高效, 应用广泛。目前应用较为普遍的方法有: 水热/溶剂热合成法<sup>[18]</sup>、共沉淀法、超声化学法<sup>[19]</sup>等。共沉淀法是将钨源与溶剂按一定比例混合在可溶性的盐溶液中, 加入一定量的

沉淀剂, 在一定温度下通过化学反应生成沉淀, 对沉淀物进行洗涤、干燥、煅烧得到  $\text{WO}_3$  纳米粉体。沉淀法操作简单、产量高、成本低, 但所得纳米颗粒尺寸均匀性不佳。Zhou 等<sup>[20]</sup>和 Cai 等<sup>[21]</sup>通过水热法制备了  $\text{WO}_3$  纳米片和纳米线, 相较于非纳米结构的  $\text{WO}_3$ , 光学调制幅度大, 电致变色性能更优异。

本研究以钨酸钠为原料, CTAB 作为表面活性剂, 采用共沉淀法制备  $\text{WO}_3$  纳米粉体。探究表面活性剂和煅烧退火工艺对合成  $\text{WO}_3$  纳米粉体形貌、尺寸、结晶性以及对应薄膜电致变色性能的影响。旨在采用简单高效可大批量生产的方式, 制备出结晶性高、形貌均一的  $\text{WO}_3$  纳米粉体, 保证优异的电致变色性能。通过球磨工艺制备  $\text{WO}_3$  纳米晶镀膜液, 针对影响薄膜电致变色性能的相关因素(薄膜微结构、镀膜液结晶性), 优化薄膜电致变色性能, 探究  $\text{WO}_3$  尺寸对响应时间、着色效率、循环寿命等相关性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 化学药品

二水合钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯), 盐酸( $\text{HCl}$ , 分析纯), 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 分析纯), 异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 分析纯)均是从国药集团化学试剂有限公司购买。十六烷基三甲基溴化铵( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 分析纯, 简称 CTAB), 碳酸丙烯(PC, 无水级)和高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ , 分析纯)均从阿拉丁化学试剂公司购买。所有药品均购买后直接使用, 未进一步纯化。

### 1.2 $\text{WO}_3$ 纳米粉体的制备

**前驱体制备:** 称取  $3.3 \text{ g}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 加入  $66 \text{ mL}$  去离子水搅拌溶解, 再加入  $0.37 \text{ g}$  十六烷基三甲基溴化铵, 继续搅拌至溶解完全, 在搅拌状态下逐滴加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ , 至  $\text{pH} < 1$ , 结束滴加产生乳白色胶状沉淀, 搅拌陈化  $24 \text{ h}$ 。

**前驱体处理:** 将陈化后的样品静置  $30 \text{ min}$  后进行减压抽滤, 洗涤后将所得沉淀物  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $4 \text{ h}$ , 最后进行高温退火处理即得到  $\text{WO}_3$  纳米粉体。

### 1.3 WO<sub>3</sub> 分散液的制备

将制备所得的 WO<sub>3</sub> 纳米粉体(0.3 g)与异丙醇(10 g)按照质量比 3:100 在试剂瓶中混合, 加入适量的锆球(0.5 mm), 放置到磁力搅拌器上进行球磨分散, 24 h 后得到分散性较好的分散液。

### 1.4 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜的制备

导电基底选用 ITO 玻璃, 方块电阻为 15 Ω/□, 厚度为 1 mm, 购自珠海凯为光电有限公司。将 ITO 玻璃用玻璃刀切成 3 cm×3 cm 的小样, 清洗干净后放入乙醇中备用。采用旋涂法将制备好的 WO<sub>3</sub> 分散液制备成膜, 旋涂后的样品置于恒温加热台 120 °C 放置 30 min。

### 1.5 表征方法

采用热重分析仪和差示扫描量热仪对 WO<sub>3</sub> 前驱体溶液干燥后所得的粉末进行热分析, 确定退火温度。实验使用的差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)产品型号为 DSC 214-Polyma(德国耐驰), 热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TG)型号为 HTG-2(北京恒久)。用 X 射线衍射仪(X-ray Powder diffractometer, XRD, D\max-2200, Japan)分析材料的物相和晶体结构, 采用 Cu Kα 射线(λ=0.15418 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 8 (°)/min。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, SU1000, 日立)获得 WO<sub>3</sub> 粉末的形貌、粒径以及 WO<sub>3</sub> 薄膜表面形貌及薄膜厚度。通过透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEOL2010, Japan)获得 WO<sub>3</sub> 分散液中粒子的粒径大小和形貌。

电化学和电致变色性能测试采用三电极光谱电化学池, 通过电化学工作站(CHI 660E)进行测试, 将分光光度计与电化学工作站联用原位测量透过率, ITO 玻璃在电解液中的透过率作为基线进行扣除。WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜作为工作电极, 铂片为对电极, 参比电极为 Ag/AgCl/KCl。高氯酸锂溶解在碳酸丙烯酯(PC)中制备锂离子电解液, 浓度为 0.5 mol/L。本研究测试的波长范围为 350~1500 nm, 扫描速度为 600 nm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电致变色主要性能指标

#### 2.1.1 光学调制幅度

光学调制幅度指的是在一个固定波长下, 电致变色薄膜褪色态和着色态之间的光学透过率的差值。这一指标反映了电致变色材料的变色性能优劣,

数值越大变色性能越优异。通常采用 633 或 550 nm 波长下的着色褪色光透过差值作为该电致变色薄膜的光学调制幅度。本研究均采用 633 nm 下的光学透过率变化。

#### 2.1.2 响应时间

响应时间又被称为离子嵌入与脱出反应的时间常数, 主要与电致变色材料的晶体结构以及微观形貌有关。响应时间分为着色时间和褪色时间, 分别用  $t_c$  和  $t_b$  表示, 其中着色时间  $t_c$  指电致变色器件或电致变色薄膜从褪色态转变成着色态所需要的时间, 褪色时间  $t_b$  则相反。一般采用器件或薄膜达到其光学调制幅度的 90%所需的时间作为响应时间。

#### 2.1.3 着色效率

着色效率是用来衡量电致变色材料或器件性能的另一个重要指标, 定义为单位电荷量的迁入或迁出在某一固定波长下引起的光密度变化, 光密度  $OD = \lg(1/T)$ ,  $T$  代表光学透过率。着色效率(CE)的计算公式为:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q} = \frac{\lg\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{Q} \quad (1)$$

其中, CE 表示着色效率( $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ),  $\Delta OD$  为光密度的变化量,  $T_b$  和  $T_c$  分别表示褪色态和着色态的透过率,  $Q$  表示单位面积上注入的电荷量( $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。

#### 2.1.4 循环寿命

循环寿命是衡量一个电致变色产品最终能否实现商业化生产的重要性能指标。无法满足应用需求时的最大循环次数即为循环寿命。持续对电致变色器件施加正反电压, 器件会在着色态和褪色态之间循环, 此过程会伴随离子的反复迁入和脱出。经过长时间循环, 电致变色材料的晶体结构会发生膨胀和收缩。在电化学反应的过程中也可能发生破坏性的副反应, 导致器件崩坏失去变色能力。

### 2.2 WO<sub>3</sub> 纳米粉体制备及性能表征

通过热重分析仪(TG)分别对 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)以及 WO<sub>3</sub> 前驱体(70 °C 干燥处理后的胶状颗粒)进行热重测试, 探究 WO<sub>3</sub> 前驱体在加热过程中的分解和结晶过程, 确定后续的退火工艺。测试在空气气氛下进行, 测试结果如图 1 所示。从图 1(a)可以看出 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 在 0~180 °C 范围内持续失重, 约失重 10%, 这是失去自由水和结合水的过程, 在后续加热过程中未出现明显的失重现象。表面活性剂 CTAB 在 500 °C 左右已经失重 100%, 表明在此温度下 CTAB 已经完全分解。WO<sub>3</sub> 前驱体粉末在 0~380 °C 范围有大约 2%

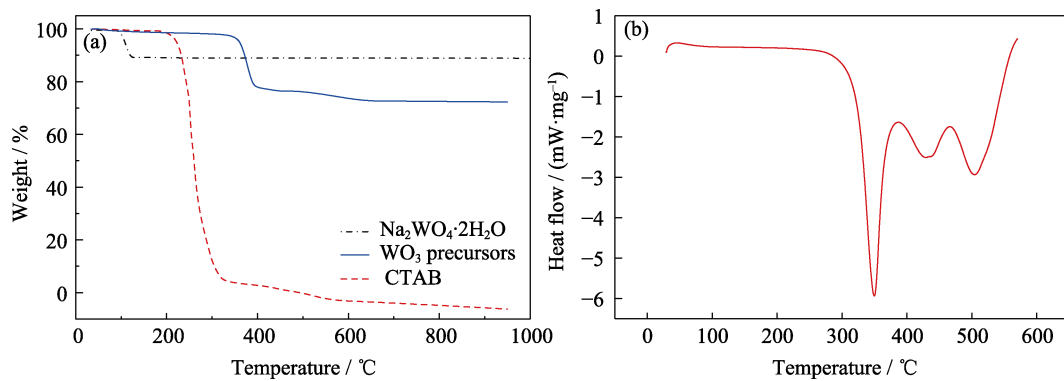


图 1 不同样品的热重分析结果

Fig. 1 Thermogravimetric analyses of different samples

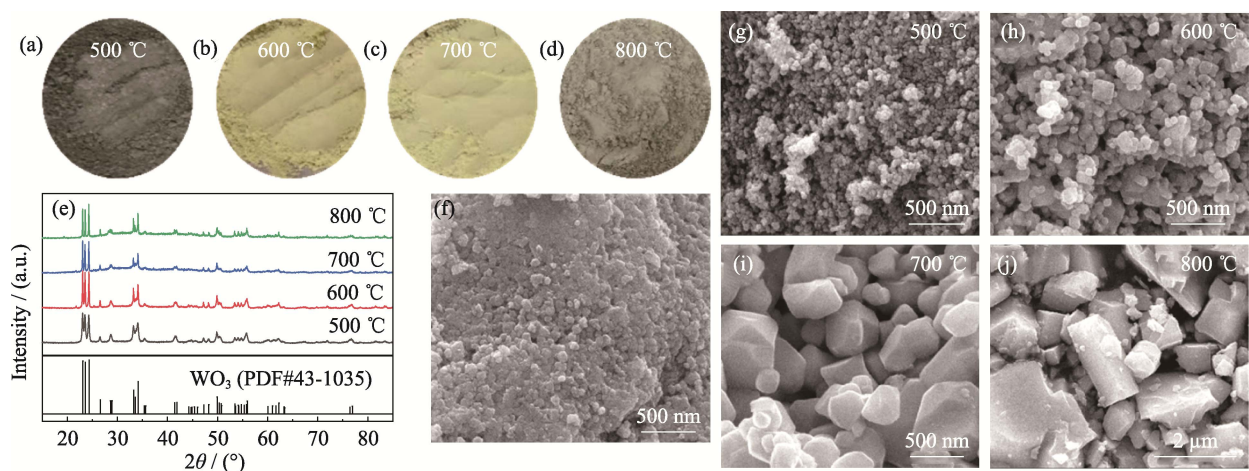
(a) Thermogravimetric analysis curves of samples; (b) DSC curve of  $\text{WO}_3$  precursors

失重, 推测是失去自由水和结合水的过程; 在 350~450 °C 范围快速失重, 这可归因于前驱体中的偏钨酸盐受热分解。图 1(b) 为  $\text{WO}_3$  前驱体粉末的 DSC 曲线, 在 350~500 °C 范围有明显的吸热峰, 即对应偏钨酸盐分解成  $\text{WO}_3$  结晶的过程。结合上述热行为分析,  $\text{WO}_3$  前驱体分解耗时较长, 故后期退火处理过程中, 保温时间需适当延长, 退火温度需高于 500 °C。

在空气气氛下, 将  $\text{WO}_3$  前驱体粉末干燥后置于管式炉中, 分别在 500、600、700、800 °C 下退火 2 h, 升温速率为 10 °C/min。图 2(a) 为不同温度退火得到的  $\text{WO}_3$  粉末的数码照片。氧化钨中的氧空位缺陷使粉体显现不同的颜色。一方面, 由于退火温度不一样, 表面活性剂(CTAB)分解残留物及残留物的量会存在差异(图 1(a)), 影响退火气氛, 使氧化钨中产生不同量的氧空位; 另一方面, 退火温度越高, 晶粒的结晶性越高, 晶粒的粒径越大, 也会影响氧空位的浓度。500 °C 退火呈黑色, 结合上面 TG 曲线, 分

析认为是 CTAB 未彻底分解而残留的碳, 800 °C 退火的颜色可能是高温产生了空位缺陷。图 2(e) 为在不同温度退火后  $\text{WO}_3$  粉末的 XRD 图谱, 结果显示所得产物均为纯相  $\text{WO}_3$  (单斜, PDF#43-1035)。随着退火温度升高, 衍射峰的峰型变得更加尖锐, 利用谢乐公式计算得到 500、600、700 °C 退火所得  $\text{WO}_3$  粉末的一次粒径大小分别为 24.4、72 和 94.8 nm, 800 °C 退火样品已经超过谢乐公式的适用范围(大于 100 nm)。由此可知, 退火温度越高, 材料的结晶性越好, 晶粒尺寸越大。

SEM 照片(图 2(f~j))中也反映出类似的规律。图 2(f) 是前驱体制备过程中未加入表面活性剂 CTAB, 经 500 °C 退火 2 h 所得粉末样品的 SEM 照片。图 2(g~j) 为在前驱体中加入 CTAB, 分别在 500、600、700、800 °C 下退火 2 h 得到的粉末样品的 SEM 照片。可以看出, 加入 CTAB 可减少所得纳米粉末的板结程度, 对后期分散更有利。从图 2(g~j) 中可以看出, 随着退火温度升高, 粉体的粒径增大, 颗粒结

图 2 不同温度退火  $\text{WO}_3$  粉末的形貌分析及 XRD 图谱Fig. 2 Morphology analyses and XRD patterns of  $\text{WO}_3$  powders after annealed at different temperatures(a-d) Digital photographs; (e) XRD patterns and (g-j) SEM images of  $\text{WO}_3$  powders; (f) SEM image of  $\text{WO}_3$  powders without CTAB

晶形貌也越来越明显, 说明粉体的结晶度提升, 但是退火温度升高, 颗粒之间融合也变得更加明显, 这将不利于分散。对 SEM 中的粒径分布进行统计, 样品经 500、600、700、800 °C 退火 2 h 的平均粒径分别为 52.58、83.21、270 和 1220 nm, 大于 XRD 计算值, 说明 SEM 显示的颗粒是由小晶粒融合而成。

### 2.3 WO<sub>3</sub> 纳米分散液及其性能分析

图 3 为 WO<sub>3</sub> 前驱体、WO<sub>3</sub> 粉末和 WO<sub>3</sub> 分散液的傅里叶红外光谱(FT-IR)。图中显示三个样品在 2875 和 2960 cm<sup>-1</sup> 左右出现了饱和烷烃链端基 CH<sub>3</sub> 的对称和反对称伸缩振动。前驱体在该处的振动最强, 煅烧处理得到 WO<sub>3</sub> 粉末和分散液, 在该处的振动逐渐减弱, 在分散液中基本不存在。结合本研究 WO<sub>3</sub> 的合成工艺可知, 该处振动来自于 CTAB, 前驱体经煅烧后仍参与少量 CTAB。从图中可以看到 WO<sub>3</sub> 合成所对应的三个阶段在 800 cm<sup>-1</sup> 处均出现 W-O-W 的特征峰, 但是 WO<sub>3</sub> 前驱体和分散液在 1620 cm<sup>-1</sup> 处有吸附水 H-O-H 引起的弯曲振动, 且在 WO<sub>3</sub> 分散液中, 3400 cm<sup>-1</sup> 处有吸附水 O-H 的伸缩振动, 推测研磨后的 WO<sub>3</sub> 分散液可能发生了变性。

进一步分析 WO<sub>3</sub> 分散液(如图 4 所示)可以看出,

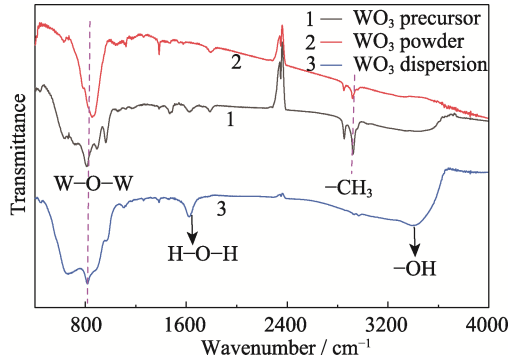


图 3 不同阶段 WO<sub>3</sub> 的傅里叶红外光谱(FT-IR)

Fig. 3 FT-IR spectra of WO<sub>3</sub> at different stages

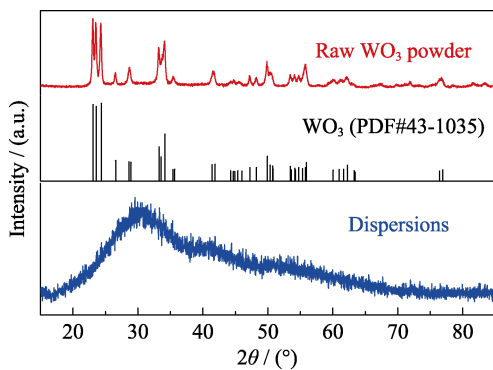


图 4 WO<sub>3</sub> 分散液干燥后所得粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of WO<sub>3</sub> powders after drying

经过较长时间的球磨分散以后, 粉体信号非晶态化, 无法观测到 WO<sub>3</sub> 的结晶峰, 证实研磨过程会破坏 WO<sub>3</sub> 纳米粒子的结晶结构, 使之逐渐转化为无定形状态。

不同温度退火的 WO<sub>3</sub> 粉体分散液如图 5(a~d) 所示, 700 °C 退火的分散液最澄清。通过 TEM 观测, 发现粉体中含有大量的无定形组分(如图 5(e~g) 所示), 且其中包含一些非常小的结晶颗粒, 尺寸在几纳米尺度, 其中 700 °C 退火的晶粒大小和形貌最为明显, 600 和 500 °C 退火的晶粒数量则相对较少。也就是说, 随着退火温度升高, WO<sub>3</sub> 晶粒在研磨过程中稳定性更好。这是由于退火温度越高, WO<sub>3</sub> 粉末粒径越大, 结晶性更好, 同等研磨力度下能够留下更多的纳米晶。

通过吸收光谱分析 WO<sub>3</sub> 分散液中 WO<sub>3</sub> 的禁带宽度(图 6)。根据电子带间跃迁对应的吸收系数遵循的规律<sup>[22]</sup>作  $(ahv)^{1/2}-hv$  的曲线, 如图 6 插图所示, 曲线在横轴的截距即为 WO<sub>3</sub> 的禁带宽度, 大小为 3.4 eV。该值大于一般固体 WO<sub>3</sub> 材料的 2.6 eV<sup>[23]</sup>, 略大于报道的 WO<sub>3</sub> 量子点的禁带宽度(3.26 eV)<sup>[24]</sup>。这些结果说明, 球磨使部分 WO<sub>3</sub> 纳米粒子发生了变性, 而残

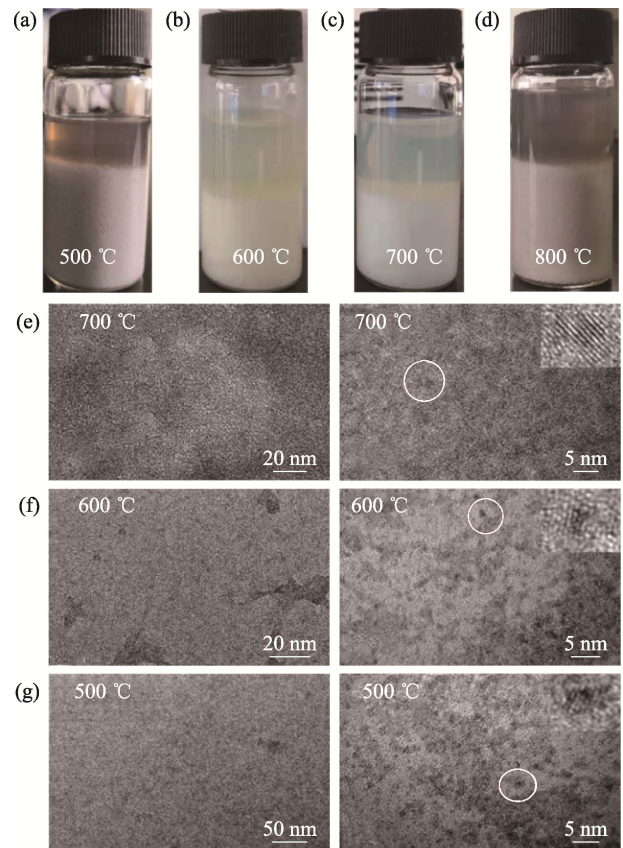


图 5 不同温度退火的 WO<sub>3</sub> 粉体的照片

Fig. 5 Pictures of WO<sub>3</sub> annealed at different temperatures

(a-d) Digital photographs of WO<sub>3</sub> dispersions and (e-g) TEM images at (a, g) 500, (b, f) 600, (c, e) 700, and (d) 800 °C

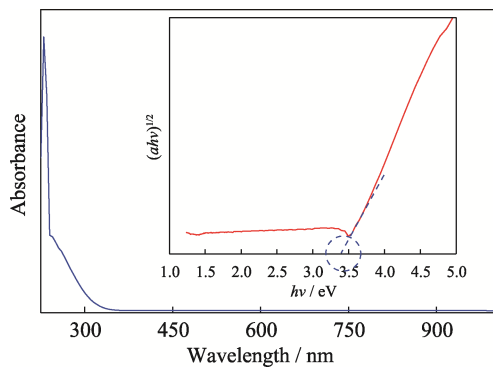
图 6  $\text{WO}_3$  分散液中  $\text{WO}_3$  的吸收光谱分析

Fig. 6 UV-Vis absorbance spectrum of the  $\text{WO}_3$  dispersion held in a quartz cell

Inset: plot of  $(ahv)^{1/2}$  against  $hv$  to achieve the bandgap

余的纳米粒子显现出与  $\text{WO}_3$  量子点类似的光谱特性。而团队前期的工作表明,  $\text{WO}_3$  量子点在电致变色性能方面表现优异<sup>[24]</sup>。

## 2.4 $\text{WO}_3$ 纳米薄膜电化学性能表征分析

电致变色过程本质上是一个电化学反应过程, 材料的电化学性能往往与其电致变色性能有良好的对应性。通过电化学工作站与分光光度计联合测试, 电解液为 0.5 mol/L 的锂离子电解液( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ )。薄膜为工作电极, 铂片为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极。

将 500、600、700、800  $^\circ\text{C}$  退火所得样品的分散液成膜后分别命名为 W500、W600、W700、W800。四种薄膜的电致变色性能对比如表 1 所示。随着退火温度升高, 薄膜的最大光调制幅度( $\Delta T$ )提高, 响

应时间缩短, 当退火温度进一步升高至 800  $^\circ\text{C}$ , 相关的性能有所下降。本研究中, W700 性能最佳( $\Delta T = 78.6\%$ ,  $t_c/t_b = 7/6$ )。结合前面分析, W700 性能优异与其内部  $\text{WO}_3$  量子点含量最高有重要关系。

图 8 所示为薄膜 W700 的相关电致变色性能。薄膜在着色态和褪色态的透过率变化如图 8(a)所示, 对薄膜施加 -1.2 V 电压, 薄膜处于着色态, 在可见光区域的透过率降低到 20% 左右, 再对薄膜施加 1.2 V 的正向电压, 薄膜由着色态转变为褪色态, 在

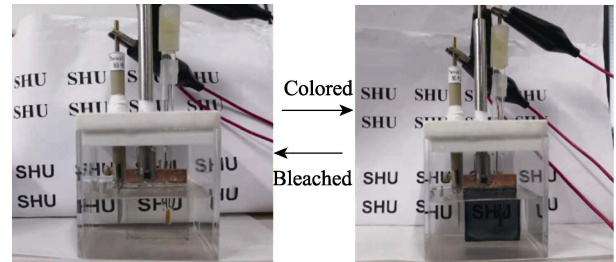


图 7 三电极体系薄膜的实测数码照片

Fig. 7 Measured digital photos of three electrode system films

表 1 不同温度退火所得  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色性能

Table 1 Electrochromic properties of tungsten oxide films annealed at different temperatures

$\text{WO}_3$ thin film	$\Delta T/\%$	$(t_c/t_b)/s$	$\text{CE}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1})$
W500	72.8	11/12	52.6
W600	75.3	8/10	54.3
W700	78.6	7/6	64.8
W800	75.2	13/12	61.2

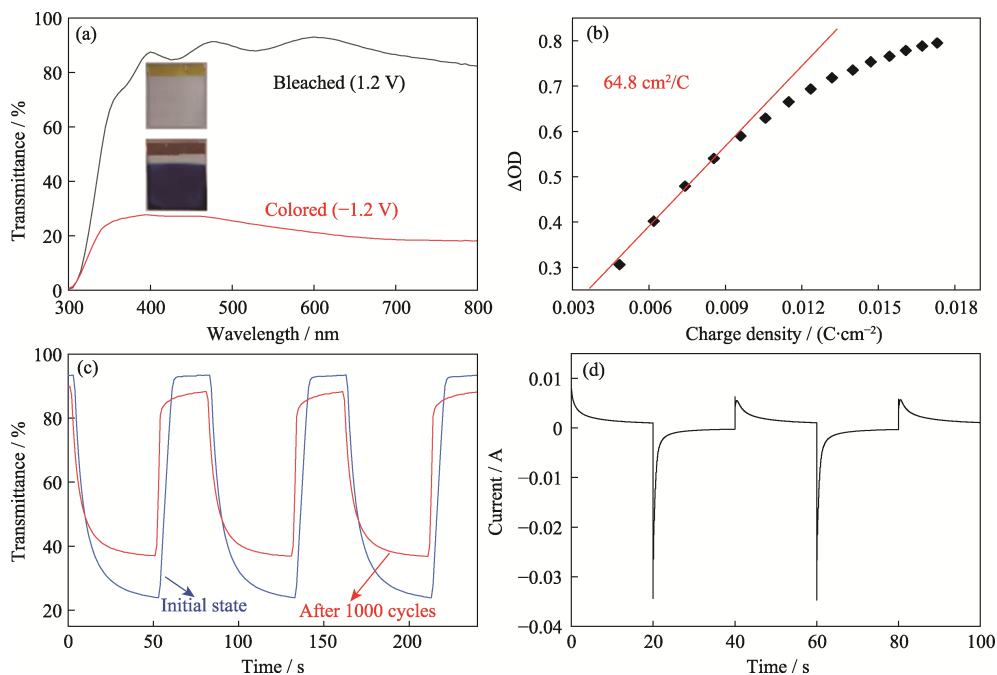


图 8 薄膜 W700 的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performances of thin film W700

(a) Transmittance spectra; (b) Coloring efficiency plot; (c) Cyclic transmittance curves; (d) Chronograph current curve

可见光区域的透过率回升至 90% 以上。如图 8(b) 所示为薄膜 W700 在固定波长 633 nm 处, 电荷量与光密度变化的曲线, 计算得到着色效率为 64.8 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>。图 8(c) 所示为薄膜 W700 的初始及 1000 次循环后在波长 633 nm 处的原位透过率变化, 从图中可以看出, 循环 1000 次后薄膜仍保持 50% 左右的光调制幅度。图 8(d) 是图 8(c) 对应的计时电流曲线图。

与早期使用 ITO 复合改性后镀膜所制备的电致变色薄膜相比<sup>[25]</sup>, 本研究样品的循环稳定性得到明显的提升。该结果表明, 改善 WO<sub>3</sub> 薄膜的微观均匀性对于提升其循环稳定性同等重要。

### 2.5 WO<sub>3</sub> 薄膜的电致变色性能优化

由 WO<sub>3</sub> 量子点制备的电致变色薄膜具有优异的电致变色性能, 说明结晶完美有助于增强稳定性, 而粒子尺寸小则有利于改善着色效率和响应时间<sup>[26]</sup>。研磨过程获得量子点的同时, 也产生了大量的无定形的钨基化合物, 这对于薄膜的稳定性和电致变色性是不利的。基于前面分析, 本研究制备的分散液是一种 WO<sub>3</sub> 结晶颗粒和非晶颗粒共存的特殊分散液, 因此, 可以通过提高镀膜液的结晶性来提升其电致变色性能。

本实验通过二次水热对分散液进行重结晶处理。具体来说, 将分散后的 WO<sub>3</sub> 分散液转移到反应釜中, 150 °C 均相反应 1 h。图 9 所示为水热处理前后分散液的动态光散射的粒度测试结果, 使用的分散液为无定形含量最高的 W500。在短时间二次水热处理后, 可以看出水热后分散液的平均粒径略有

增大, 说明无定形的钨基化合物转变为结晶的氧化钨。动态光散射测得的粒径是吸附有溶剂分子层的粒子粒径, 同时分散液中的粒子可能存在团聚, 不是单个晶粒的尺寸。

图 10 为分散液水热处理前后旋涂所制成 WO<sub>3</sub>

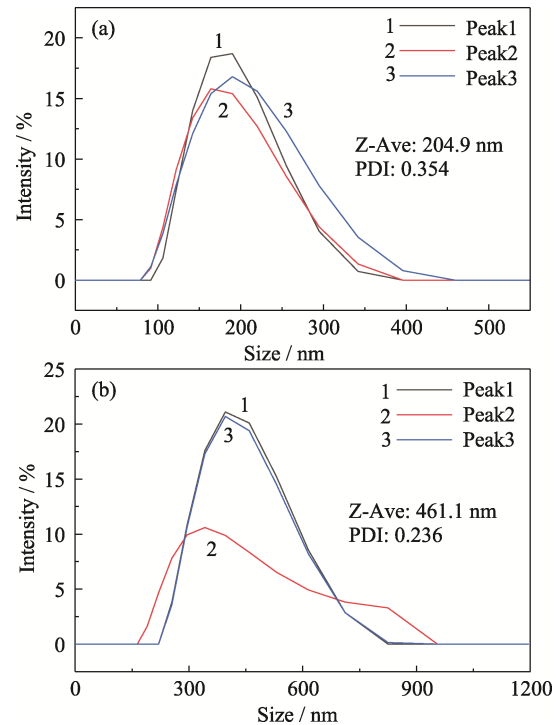


图 9 水热处理前(a)和后(b)分散液的动态散射结果  
Fig. 9 Dynamic scattering results of dispersions before (a) and after (b) hydrothermal treatment

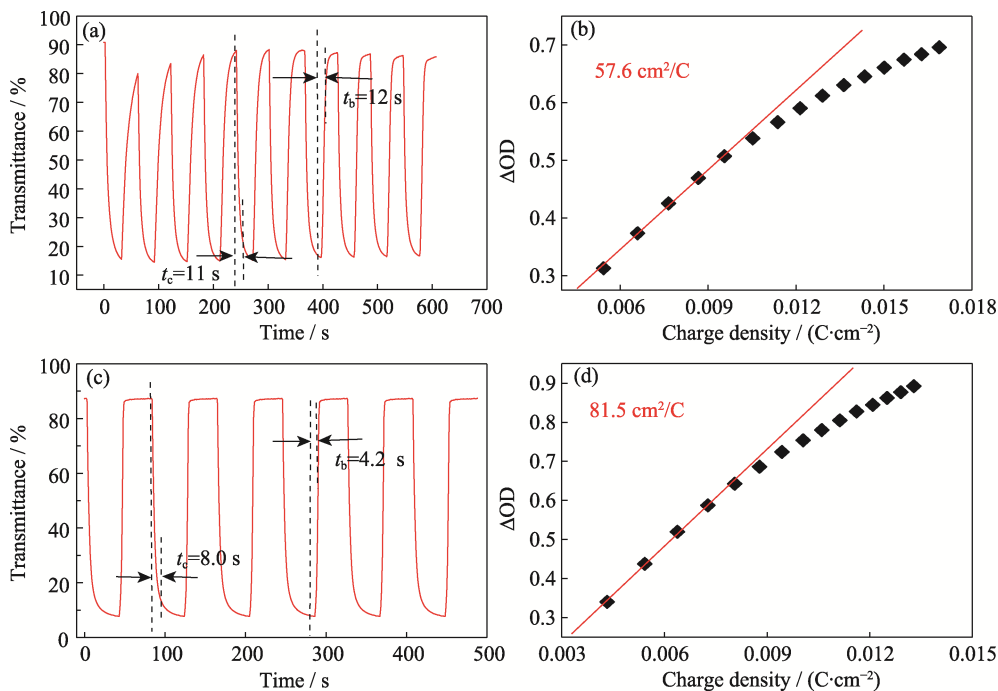


图 10 分散液水热处理前(a, b)和后(c, d)旋涂薄膜的光学性能  
Fig. 10 Optical performance of thin films made from dispersions before (a, b) and after (c, d) hydrothermal treatment  
(a, c) Cyclic transmittance curves ; (b, d) Coloring efficiency plots

薄膜的性能对比, 图 10(a, c)为薄膜在 633 nm 波长处原位透过率的变化, 电压变化为-1.2 V 下 40 s, 1.2 V 下 40 s。从图 10(a)中可以看出水热处理前, 薄膜光调制幅度为 70%左右, 根据响应时间的计算公式可以得到其褪色时间为 12 s, 着色时间为 11 s。图 10(b, d)为薄膜在 633 nm 波长处的光密度随着注入电荷量的变化, 可以计算得到水热处理前的薄膜, 在锂离子电解液中的着色效率为  $57.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。而分散液在经过水热处理后, 薄膜性能明显提升, 如图 10(c)所示在 633 nm 波长处的光调制幅度为 82%, 计算得到着色时间为 8 s, 褪色时间为 4.2 s; 如图 10(d)所示着色效率达到  $81.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

该结果证实无定形组分对循环性能存在明显影响, 通过改善分散液的结晶性, 同样可以提升循环稳定性, 同样可以提升循环稳定性, 同时也能缩短变色时间。

### 3 结论

纳米晶液相镀膜技术在大面积低成本制备  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜方面具有巨大的潜力。本工作研究了  $\text{WO}_3$  纳米粉体的合成、 $\text{WO}_3$  纳米晶镀膜液的制备、 $\text{WO}_3$  薄膜和器件的电致变色性能。通过优化退火温度成功合成出低聚集度、高结晶性的  $\text{WO}_3$  纳米粉体。通过球磨分散制备了  $\text{WO}_3$  纳米晶镀膜液, 探究了球磨对  $\text{WO}_3$  纳米粒子的性能影响, 针对薄膜微结构和镀膜液结晶性对其电致变色性能做了工艺优化。具体得到的结论如下:

1) 采用共沉淀-退火法成功合成了性能优异的单斜晶系的纳米  $\text{WO}_3$  粉体(JCPDS43-1035), 引入 CTAB 表面活性剂降低了纳米粒子的聚集性。空气气氛, 700 °C 退火 2 h, 升温速率 10 °C/min 为最佳的合成工艺, 所得粉体制备的电致变色薄膜光学调制幅度可以达到 78.6%, 着色效率为  $64.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ , 着色时间和褪色时间分别为 7 和 6 s, 其循环稳定性达到 1000 次以上。

2) 球磨对纳米粉体结晶具有一定的破坏作用, 使得  $\text{WO}_3$  纳米粒子无定形化, 但同时也产生了大量  $\text{WO}_3$  量子点, 对于提升  $\text{WO}_3$  薄膜电致变色性能有重要帮助。研究发现, 球磨分散后, 纳米晶分散液中残余晶粒尺寸小于 5 nm, 禁带宽度为 3.4 eV, 略大于文献报道中  $\text{WO}_3$  量子点的禁带宽度, 量子效应更强。

3) 提升薄膜中  $\text{WO}_3$  的结晶性对于提升其电致变色性能有重要帮助。通过水热再结晶处理  $\text{WO}_3$  分散液提高颗粒结晶性, 所得薄膜变色响应时间从着色 12 s, 褪色 11 s, 缩短至着色时间为 8 s, 褪色时间为

4.2 s, 光学调制幅度从 70%提升到 82%, 着色效率从 57.6 提升到  $81.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

本工作通过改性  $\text{WO}_3$  纳米粉体结晶和分散性能, 全面提升了纳米晶液相镀膜技术制备的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜性能, 对于液相大面积制备  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜具有非常重要的研究价值。

### 参考文献:

- [1] GRANQVIST C G. Solar energy materials. *Advanced Materials*, 2003, **15(21)**: 1248.
- [2] BEAUJUGE P M, REYNOLD J R. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews*, 2010, **110(1)**: 268.
- [3] MCEVOY T M, STEVENSON K J, HUPP J T, *et al.* Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. *Langmuir*, 2016, **19(10)**: 4316.
- [4] GRANQVIST C G. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 1999, **44(18)**: 3005.
- [5] GRANQVIST C G. Electrochromic materials: out of a niche. *Nature Materials*, 2006, **5(2)**: 89.
- [6] GRANQVIST C G. Oxide electrochromics: an introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, **99(4)**: 1.
- [7] WEN R T, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic  $\text{WO}_3$  thin films. *Nature Materials*, 2015, **14(10)**: 996.
- [8] XIA X, CHAO D, QI X, *et al.* Controllable growth of conducting polymers shell for constructing high-quality organic/inorganic core/shell nanostructures and their optical-electrochemical properties. *Nano Letters*, 2013, **13(9)**: 4562.
- [9] MORTIMER R J, DYER A L, REYNOLDS J R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 2006, **27(1)**: 2.
- [10] MA D, WANG J, ENGINEERING E M, *et al.* Inorganic electrochromic materials based on tungsten oxide and nickel oxide nanostructures. *Science China (Chemistry)*, 2017, **60(1)**: 9.
- [11] GILLASPIE D T, TENENT R C, DILLON A C. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(1)**: 168.
- [12] CHEN G X, MIYAUCHI M, SHIMIZU H. UV-induced surface electrical conductivity jump of polymer nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 2008, **92(20)**: 787.
- [13] ZHU W, LIU J, YU S, *et al.* Ag loaded  $\text{WO}_3$  nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **2016(1)**: 407.
- [14] LI Y, LI X, YANG C, *et al.* Controlled synthesis of CdS nanorods and hexagonal nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13(10)**: 2641.
- [15] DEEPA M, SINGH D P, SHIVAPRASAD S M, *et al.* A comparison of electrochromic properties of Sol-Gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films. *Current Applied Physics*, 2007, **7(2)**: 220.
- [16] CHEN X C, LI Y G, WANG H Z, *et al.* Morphology regulation and photoelectric performance of hole transport layer  $\text{WO}_3$  for QLED. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **33(5)**: 1141.
- [17] GUO Y, MURATA N, ONO K, *et al.* Production of ultrafine



- particles of high-temperature tetragonal WO<sub>3</sub> by dc arc discharge in Ar-O<sub>2</sub> gases. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, **7(1)**: 101.
- [18] JIAO Z H, SUN X W. Hydrothermally grown nanostructured tungsten trioxide (hydrate) films and their photocatalytic properties. *MRS Proceedings*, 2012, **1406**: mrsf11-1406-z18-16.
- [19] CAI W L, SU X T, WANG J D. Surfactant-assisted ultrasonic synthesis of nano-tungsten oxide powder. *China Tungsten Industry*, 2008, **14(6)**: 26.
- [20] ZHOU D, SHI F, XIE D, *et al.* Bi-functional Mo-doped WO<sub>3</sub> nanowire array electrochromism-plus electrochemical energy storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **465(112)**: 120.
- [21] CAI G F, TU J P, ZHOU D, *et al.* The direct growth of a WO<sub>3</sub> nanosheet array on a transparent conducting substrate for highly efficient electrochromic and electrocatalytic applications. *CrystEngComm*, 2014, **16(30)**: 6866.
- [22] MORALES A E, MORA E S, PAL U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Sociedad Mexicana de Física A.C.*, 2007, **53(5)**: 18.
- [23] LEE Y, LEE T, JANG W, *et al.* Unraveling the intercalation chemistry of hexagonal tungsten bronze and its optical responses. *Chemistry of Materials*, 2016, **28(13)**: 286.
- [24] YAO Y, ZHAO Q, WEI W, *et al.* WO<sub>3</sub> quantum-dots electrochromism. *Nano Energy*, 2019, **68(10)**: 43.
- [25] ZHAO Q, FANG Y, QIAO K, *et al.* Printing of WO<sub>3</sub>/ITO nanocomposite electrochromic smart windows. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2019, **2(2)**: 95.
- [26] PAIK T, CARGNELLO M, GORDON T R, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution from substoichiometric colloidal WO<sub>3-x</sub> nanowires. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(8)**: 19.