

PEG 改性氧化钨薄膜的电致变色特性

路淑娟, 王 唱, 赵博文, 汪 浩, 刘晶冰, 严 辉

(北京工业大学 材料学院, 北京 100124)

摘 要: 为改善 WO_3 薄膜的电致变色性能, 采用溶胶-凝胶法制备了聚乙二醇(PEG)改性的 WO_3 电致变色薄膜, 并对其着色态与漂白态的光学特性以及循环伏安特性进行了研究。研究表明: PEG 改性的 WO_3 薄膜具有良好的电致变色性能, 循环 5000 次伏安曲线无明显衰减, 对可见光的最大透过率调制幅度可达 71%。PEG 的加入改变了 WO_3 薄膜的微结构, 形成了平均直径为 9 nm 的介孔, 提高了离子在其中的扩散速率, 因此改善了 WO_3 薄膜的电致变色性能。由于循环稳定性对于电致变色材料的实际应用至关重要, 因此这种低成本的湿化学法有望用于制备高性能的 WO_3 基电致变色器件。

关 键 词: WO_3 薄膜; 电致变色; 溶胶-凝胶; 聚乙二醇改性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Electrochromic Properties of PEG-modified Tungsten Oxide Thin Films

LU Shu-Juan, WANG Chang, ZHAO Bo-Wen, WANG Hao, LIU Jing-Bing, YAN Hui

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To improve the electrochromic properties of WO_3 thin films, polyethylene glycol (PEG)-modified WO_3 films via Sol-Gel method were prepared on indium-tin oxide (ITO) glass using dipping-coating technique with post annealing treatment in air. Crystal structures and morphologies of the as-prepared films were investigated by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Optical properties and cyclic voltage-current characteristic of the films were experimentally studied. Compared with the corresponding neat WO_3 films, the PEG-modified WO_3 films exhibit superior electrochromic properties, which possesses longer lifetime after 5000 cycles without obvious degradation, as well as higher optical modulation up to 71% at the wavelength of 633 nm. The results suggest that PEG addition in conjunction with post annealing treatment may change the micro-structure of WO_3 films to increase the electrochromic properties, due to the enhancement of ion diffusion capacity in the electrochromic material, as evident from the formation of the porous structure with an average pore diameter of 9 nm. As cycling stability is very crucial for practical applications of electrochromic materials, particularly for smart windows, this research provides a promising low-cost wet-chemical route to high performance WO_3 -based electrochromic devices.

Key words: WO_3 thin film; electrochromism; Sol-Gel; PEG-modified

电致变色材料是一种新颖的智能材料, 它通过外加电场引起的电化学反应产生可逆的光透射和反

射变化, 来获得动态光学开关特性。电致变色材料由于具有工作电压低、能耗小和有记忆能力等优点,

有广泛的应用前景,并且能够动态调节控制太阳光和红外辐射的透射与反射,降低建筑物能耗,是目前最有希望的智能窗材料,近年来引起人们的广泛关注^[1-3]。 WO_3 是目前研究最多的电致变色材料^[4],它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^[5-7]。与晶态 WO_3 薄膜相比较,非晶 WO_3 薄膜具有更大的比表面积,更有利于导电离子在薄膜内的扩散和迁移,因此表现出更优异的电致变色性能^[8-10]。但是,由于非晶 WO_3 薄膜制备方法及疏松结构不稳定的制约,它在响应时间、使用寿命和光谱性能上仍有明显不足^[11],使其在实际应用中受到很大的局限。本工作采用溶胶-凝胶法制备了聚乙二醇(PEG)改性的 WO_3 电致变色薄膜,并研究了 PEG 对 WO_3 薄膜电致变色性能的影响。

1 实验方法

1.1 薄膜的制备

将 40 mL 30% 的过氧化氢缓慢加入 12 g 钨粉中得到淡黄色溶液,为了防止反应过于剧烈,将反应容器置于冰水浴中,使反应温度保持在 0~10℃ 之间。向上述溶液中加入 12 mL 乙酸和 44 mL 无水乙醇,搅拌 2 h 后得到前驱体溶液,并在室温下陈化 3 d,离心得到澄清的淡黄色溶胶。按 10:1 的体积比,量取一定量的溶胶与 PEG400 放入烧杯中混合,磁力搅拌 30 min,室温下静置 12 h,制得前驱体溶胶。以掺锡氧化铟(ITO)薄膜(表面方块电阻 20 Ω/\square)为衬底,依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 15 min,并用无尘纸擦干。用垂直提拉机在 ITO 玻璃基底上涂敷前驱体溶液,提拉速度为 5 cm/min,并在 50℃ 的烤胶机中干燥 30 min。然后置于管式炉中进行退火处理,退火温度为 300℃,保温时间为 1 h,升温速率为 5℃/min,随炉冷却制得 PEG 改性的 WO_3 薄膜,记为 WP300。同样方法制备的未添加 PEG 的 WO_3 薄膜记为 W300。

1.2 薄膜的表征

在 Shimadzu X 射线衍射仪(XRD)上对薄膜的晶体结构进行测试,选用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,管电流为 100 mA。采用 Hitachi S4800 场发射扫描电镜(SEM)观察薄膜表面的显微形貌。使用 NOVA 2000e 比表面及孔径分析仪对 WP300 样品(干凝胶)进行氮气吸附脱附测试(BET)。薄膜的电化学循环伏安(CV)和电致变色性能采用标准的三电极方法进行测试,整个测试过程在 Princeton Versa STAT 4 电化学工作站

上完成。以 WO_3 薄膜/ITO 玻璃为工作电极, Ag/AgCl 电极作参比电极,铂片为对电极,电解液为 1 mol/L 的 LiClO_4/PC 溶液。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Shimadzu UV-3101PC)测试薄膜变色前后的光学性能。

2 结果与分析

2.1 XRD 结构分析

图 1 为 W300、WP300 薄膜样品和 ITO 玻璃衬底的 XRD 图谱,从图中可以看出,在样品的 XRD 衍射谱中,除了 ITO 导电玻璃的衍射峰外,观察不到其它明显的衍射峰,可以认为制备的 WO_3 薄膜为非晶相。

2.2 SEM 表面形貌分析

图 2 给出了 W300 和 WP300 样品的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出, W300 样品的表面比较粗糙,呈树枝状的不规则突起。图 2(b)、(c)为 WP300 样品在不同放大倍数下的 SEM 照片,样品的表面光滑平整,可见 PEG 的加入提高了 WO_3 前驱体溶液的成膜性。BET 的测试结果表明 WP300 样品中存在大量的介孔,平均孔径尺寸为 9 nm。这是由于温度升到 300℃ 左右时,PEG 的链节会发生断裂和热裂解,而 PEG 的任何分解产物都是挥发性的,因此样品中形成了大量介孔。这些微结构上的改变有利于电致变色过程中离子的注入和抽出,有利于提高 WO_3 薄膜的变色性能。从图 2d 中断面照片可见,WP300 样品的膜厚大约为 200 nm。

2.3 电化学特性分析

图 3(a)为 W300 和 WP300 样品第 1 次循环的 CV 曲线,图 3(b)为两个样品第 1000 次循环的 CV 曲线,扫描速率为 50 mV/s。测试过程中,当电压从

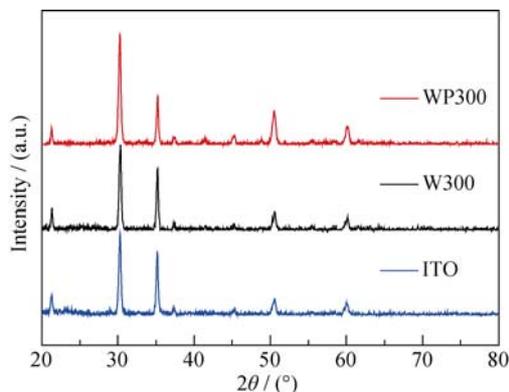


图 1 ITO、W300 和 WP300 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of ITO, W300, and WP300

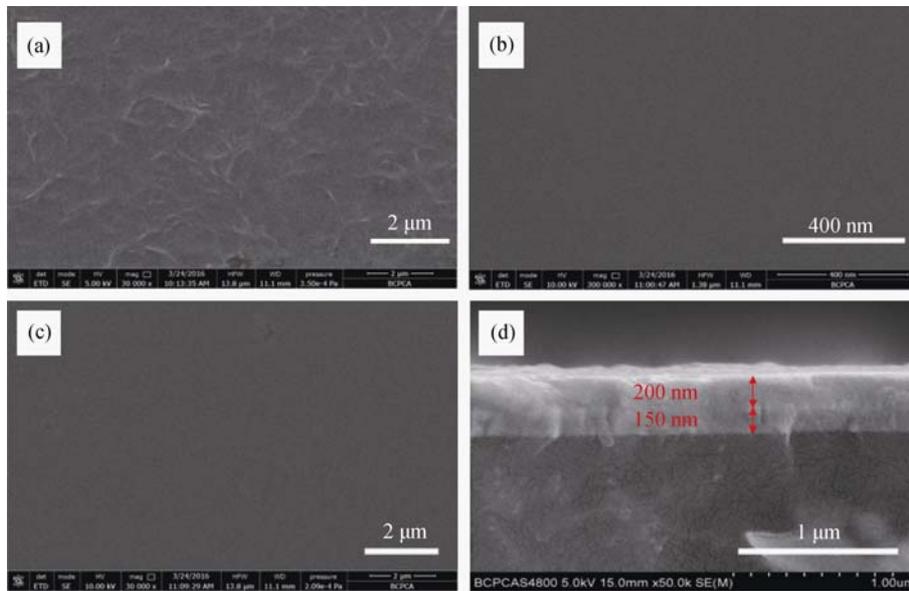


图 2 W300 样品的 SEM 照片(a)、WP300 样品不同放大倍数下的 SEM 照片(b,c)及其断面 SEM 照片(d)
Fig. 2 SEM images of W300 (a), different magnification SEM images of WP300 (b,c) and corresponding cross-sectional morphology (d)

1 V 扫描至-1 V 时, 样品由无色变为深蓝色, 表明 Li^+ 和电子注入 WO_3 薄膜中^[12], 并发生了阴极还原反应: $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$, 其结果是生成了蓝色的钨青铜结构^[13]。相反, 当电压从-1V 扫描至 1V 时, 样品由深蓝色变为无色, 并在大约-0.5 V 处出现了较强的阳极峰。这是由于 Li^+ 和电子从钨青铜结构中抽出, 发生了阳极氧化反应: $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ 。因此, WO_3 的电致变色特性可以用如下电化学反应表示^[14-15]:



图 3 中插图显示了样品 CV 曲线下的积分区域, 从图中可以看出, WP300 样品的 CV 曲线面积明显大于 W300 样品。CV 曲线的封闭面积与样品容纳注入离子的能力成正比, 而样品容纳注入离子的能力与着色深浅有关。样品容纳的离子越多, 着色越深。在图 3(b)中可以看到 W300 样品经过 1000 次循

环后衰减严重, 而 WP300 样品无明显衰减, 表明其具有较大的离子存储能力。实验还发现, WP300 样品具有更好的着色-褪色时间响应特性。这是因为 PEG 改性的 WO_3 薄膜具有多孔结构, 更有利于离子的注入与抽出。

在扩散控制的电致变色反应中, CV 曲线中阳极峰的峰电流密度与 Li^+ 在薄膜中的扩散系数相关, 它们之间存在如下关系^[16]:

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

式中, i_p 为阳极峰的峰电流密度, n 为氧化还原反应电子转移数($n=1$), C_0 是 WO_3 薄膜中 Li^+ 达到饱和时的摩尔浓度($C_0=1 \text{ mol/L}$), D 为 Li^+ 在薄膜中的扩散系数, v 是电位扫描速度($v=50 \text{ mV/s}$)。表 1 列出了各种样品最大的阳极峰电流密度和 Li^+ 的离子扩散系数。由表 1 可知, Li^+ 在 WP300 样品中的扩散系数远

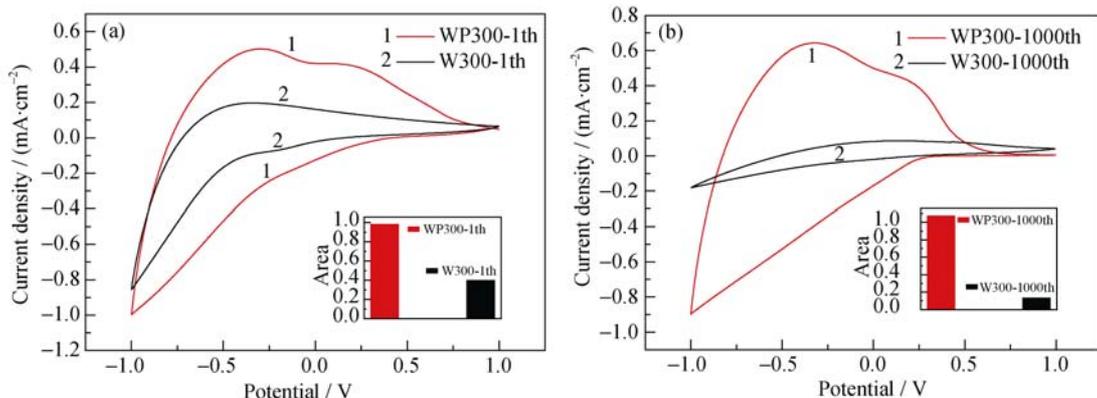


图 3 WO_3 薄膜(a)第一次循环和(b)第 1000 次循环的电化学循环伏安曲线
Fig. 3 First cycle (a) and 1000th cycle (b) cyclic voltammograms of the WO_3 films

大于 W300 样品。这是因为多孔结构的薄膜具有较大的比表面积, 提供了更多的 Li^+ 注入位点, 并且缩短了离子的传输路径, 从而使得 Li^+ 能更迅速地迁移和扩散^[17-18]。

在电化学反应过程中, WO_3 电致变色薄膜的可逆性与其电化学稳定性密切相关, 在循环伏安测试中, WO_3 薄膜的可逆度可以通过阳极抽出与阴极注入的电荷容量的比值加以分析, 其计算公式如下^[19]:

$$K = Q_b / Q_c \quad (3)$$

计算结果列于表 1 中, 由表可见, WP300 样品的循环可逆度为 71.1%, 较 W300 样品(61.3%)显著提高。PEG 改性的 WO_3 薄膜因具有较大的比表面积, 拥有更多的离子吸附及电化学反应的活性位点, 因此有利于 Li^+ 注入/脱出电极内部, 从而表现出更好的电化学性能。

图 4 是 WP300 样品循环 5000 次的 CV 曲线。CV 曲线的变化大致可以分为三个阶段: 第一个阶段是从开始到第 1000 次循环, 随着循环次数的增加, CV 曲线的面积不断增加, 阳极峰强度也在不断增强, 这个阶段通常称为活化期^[20], 活化期是 WO_3 电致变色性能提升的阶段; 第二个阶段是稳定期, 在 1000 和 3000 次循环之间, WO_3 的电致变色性能保持平稳; 第三个阶段是衰退期, 3000 次循环以后, WO_3 的电化学性能和光学性能都在衰减。 WO_3 薄膜

表 1 WO_3 薄膜的电致变色性能

Table 1 Electrochemical properties of W300 and WP300 films

Sample	Anodic peak current density, $i_p / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	Diffusion coefficient $D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Reversibility $K / \%$
W300	0.54	0.8×10^{-10}	61.3
WP300	2.24	13.53×10^{-10}	71.1

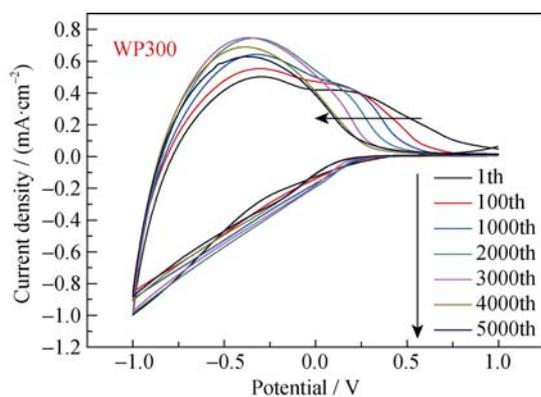


图 4 WP300 样品的电化学循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms for the WP300 film

的循环寿命与这三个阶段密切相关^[20]。

从图 4 可以看到, WP300 样品除了在 -0.6 V 处有一个明显的阳极峰外, 在大约 0.25 V 处还有一个阳极小峰存在。随着循环次数的增加, 该阳极峰逐渐减弱, 直到 3000 次循环后消失。Bisquert^[21]提出在着/褪色过程中, WO_3 薄膜中存在两种区域: 一种是允许离子可逆地、快速扩散穿过薄膜的浅域; 一种是离子一旦被捕获后就无法移动的深域。0.25 V 处的阳极峰应该对应着 Li^+ 在 WO_3 薄膜中注入时的不同活性点。电子注入深域后, 被局限于某一 W^{6+} 离子上, 为了保持电中性, Li^+ 也必然驻留在此区域, 形成由 W^{5+} 组成的钨青铜化合物。由于这个过程是不可逆的, 因此随着循环次数的增加, 深域中可与 Li^+ 结合的 W^{5+} 越来越少, 该阳极峰逐渐减弱直至最后消失。这个过程的存在增强了 WO_3 薄膜的离子容纳能力, 有利于提升其循环性能。

2.4 紫外-可见-近红外光谱分析

图 5 是 W300 和 WP300 样品在初始态、着色态和褪色态的紫外可见光透过光谱。图 5(a,c) 分别是薄膜在第 1 次着/褪色循环时所测的结果, 图 5(b,d) 分别是薄膜在第 1000 次着/褪色循环时所测的结果, 所得测试结果列于表 2 中。两个样品在初始态的透过率基本一致, 没有明显的差别。在完成 1 次着/褪色循环后, 两个样品在着色态与褪色态的透过率差值(光学调制幅度 $\Delta T (\Delta T = T_b - T_c)$) 发生了很大变化, W300 样品的 ΔT 为 13% 左右, 而 WP300 样品的 ΔT 为 54%。在完成 1000 次循环后, WP300 样品的 ΔT 达到了 71%, 而 W300 样品的 ΔT 仅为 14%。

图 6 为 W300 和 WP300 样品经过一定的循环次数后, 在 633 nm 处的光学调制幅度 ΔT 对比图(由于 W300 样品循环 1000 次后衰减严重, 基本失去电致变色能力, 因此图 6 中没有给出其 1000 次之后的 ΔT)。从图 6 中可以看出, 与 W300 样品相比, WP300 样品在可见光区域具有较高的光学调制幅度, 经过 5000 次循环后, WP300 样品的 ΔT 仍然保持在 50% 以上, 这将有利于 WO_3 薄膜在电致变色玻璃中的应用。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 PEG 改性的 WO_3 电致变色薄膜, PEG 的加入以及后续的热处理过程, 对薄膜结构的改变起着至关重要的作用。与 WO_3 薄膜

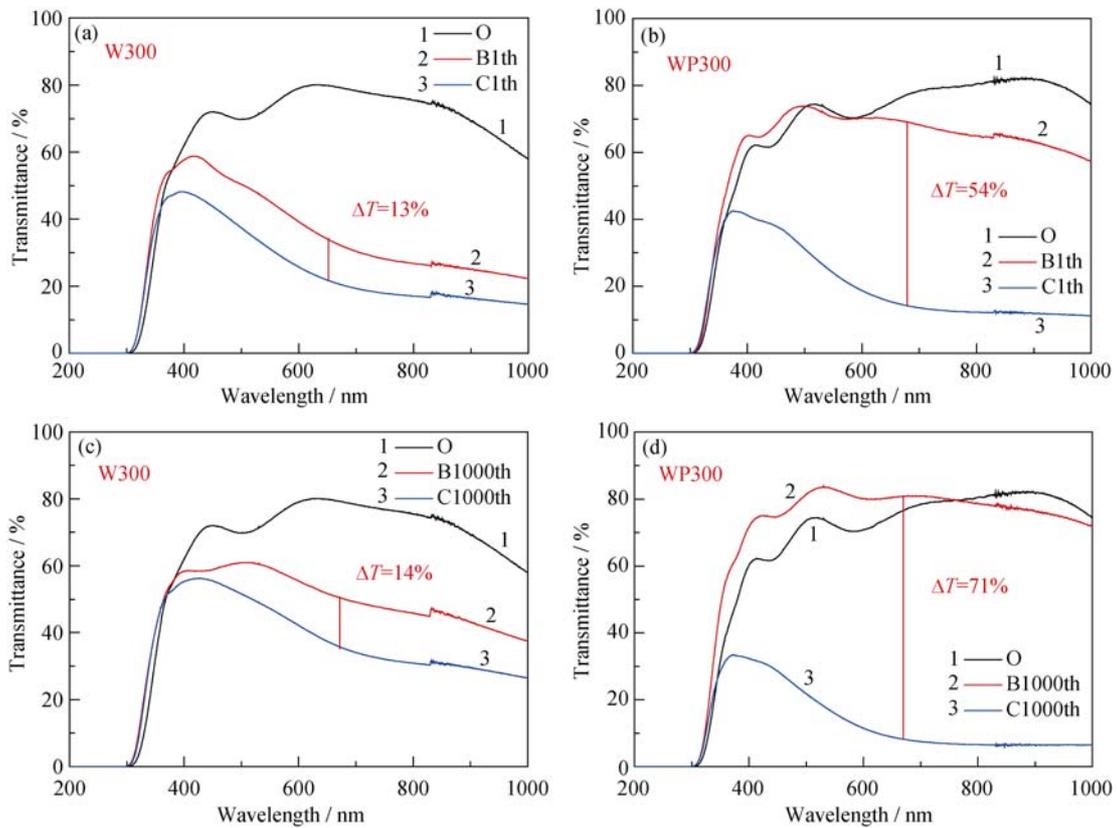


图 5 W300 样品和 WP300 样品在第 1 次(1th)第 1000 次(1000th)循环的原始态(O)褪色态(B)着色态(C)透过率曲线
 Fig. 5 Transmittances of W300 and WP300 films in their original, bleached and colored stages after first and 1000th cycles

表 2 WO₃ 薄膜的透过率

Table 2 Transmittances of W300 and WP300 films

Sample	Original T/%	1th ΔT/%	1000th ΔT/%
W300	80.07	13	14.0
WP300	73.31	54	71.1

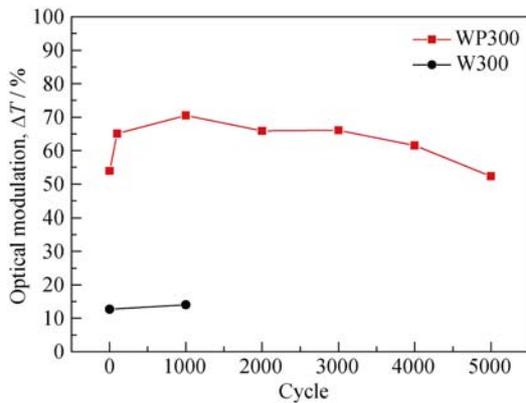


图 6 不同循环次数下 W300 样品和 WP300 样品的 ΔT 对比
 Fig. 6 ΔT of W300 and WP300 films under different cycle times

相比, PEG 改性的 WO₃ 薄膜具有优异的循环稳定性, 这是由于 PEG 的加入在薄膜中形成了平均尺寸为

9 nm 的介孔, 从而有助于提高 Li⁺在薄膜中的扩散迁移能力, 增强薄膜的电致变色可逆性, 缩短着色/褪色响应时间, 提高薄膜在可见光波段的光学调制幅度和着色效率。

参考文献:

- [1] GRANQVIST CLAES G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **99**: 1–13.
- [2] GRANQVIST CLAES G. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 2014, **564**: 1–38.
- [3] WANG JINMIN, ZHANG LEI, YU LE, *et al.* A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 2014, **5**: 1–7.
- [4] CAI GUOFA, CUI MENGQI, KUMAR VIPIN, *et al.* Ultra-large optical modulation of electrochromic porous WO₃ film and the local monitoring of redox activity. *Chemical Science*, 2016, **7(2)**: 1373–1382.
- [5] WANG CHUN-KAI, SAHU DR, WANG SHENG-CHANG, *et al.* Structural evolution and chemical bonds in electrochromic WO₃ films during electrochemical cycles. *Journal of Physics D: Applied*

- Physics*, 2012, **45(22)**: 225303.
- [6] PARK YOON-TAE, HONG YOUNG KYU, LEE KI-TAE. Characterization of electrochromic WO_3 thin films fabricated by an RF sputtering method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2013, **14(3)**: 337–341.
- [7] ADHIKARI SANGEETA, SARKAR DEBASISH. High efficient electrochromic WO_3 nanofibers. *Electrochimica Acta*, 2014, **138**: 115–123.
- [8] TAYLOR D J, CRONIN J P, ALLARD L F, *et al.* Microstructure of laser-fired, Sol-Gel-derived tungsten oxide films. *Chemistry of Materials*, 1996, **8(7)**: 1396–1401.
- [9] DEEPA M, SAXENA T K, SINGH D P, *et al.* Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 2006, **51(10)**: 1974–1989.
- [10] SUBRAHMANYAM A, KARUPPASAMY A. Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO_3) thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91(4)**: 266–274.
- [11] NIKLASSON GUNNAR A, GRANQVIST CLAES G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17(2)**: 127–156.
- [12] WEN RUI-TAO, GRANQVIST CLAES G, NIKLASSON GUNNAR A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO_3 thin films. *Nature Materials*, 2015, **14**: 996–1001.
- [13] AEGERTER MICHEL A. Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices. Springer, 1996: 149–194.
- [14] CRANDALL RICHARD S, FAUGHNAN BRIAN W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO_3 at low voltages. *Applied Physics Letters*, 1976, **28(2)**: 95–97.
- [15] GRANQVIST CG. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 1999, **44(18)**: 3005–3015.
- [16] DEEPA M, SRIVASTAVA AK, KAR M, *et al.* A case study of optical properties and structure of Sol-Gel derived nanocrystalline electrochromic WO_3 films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39(9)**: 1885–1893.
- [17] SHIM HEE-SANG, KIM JEONG WON, SUNG YUNG-EUN, *et al.* Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93(12)**: 2062–2068.
- [18] YUAN Y F, XIA X H, WU J B, *et al.* Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(3)**: 1208–1212.
- [19] OU JIAN ZHEN, BALENDHRAN SIVACARENDRAN, FIELD MATTHEW R, *et al.* The anodized crystalline WO_3 nanoporous network with enhanced electrochromic properties. *Nanoscale*, 2012, **4(19)**: 5980–5988.
- [20] BOUESSAY I, ROUGIER A, TARASCON J M. Electrochemically inactive nickel oxide as electrochromic material. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151(6)**: H145–H152.
- [21] BISQUERT JUAN. Analysis of the kinetics of ion intercalation: Ion trapping approach to solid-state relaxation processes. *Electrochimica Acta*, 2002, **47(15)**: 2435–2449.