

热处理温度对电致变色玻璃用 WO_3 薄膜性能的影响研究

樊小伟¹ 徐彩云² 梁小平²

(1.天津耀皮工程玻璃有限公司,天津 300409;2.天津工业大学,天津 300387)

摘 要 采用过氧化聚钨酸法制备 WO_3 溶胶,在 ITO 导电玻璃基体上采用旋涂法制备 WO_3 薄膜。主要探讨了退火温度对 WO_3 薄膜结构与电变色性能、响应时间和循环稳定性的影响。热重和 X 射线衍射分析结果表明:热处理温度应低于 320°C 时, WO_3 薄膜为非晶态。在 $240\sim 320^\circ\text{C}$ 范围内,随着热处理温度升高,光密度变化量降低即电致变色性能变差,着-褪色时间延长,而薄膜的循环稳定性越来越好。经 320°C 退火处理的 WO_3 薄膜形成晶态,稳定性好,此时该电致变色薄膜的着-褪色响应时间分别为 2.76 和 1.30s。

关键词 WO_3 薄膜,电致变色,响应时间,热处理温度

Influence of heat treatment on the property of WO_3 film for electrochromic glass

Fan Xiaowei¹ Xu Caiyun² Liang Xiaoping²

(1.Tianjin SYP engineering glass Co.,Ltd.,Tianjin 300409;
2.Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract WO_3 sol was prepared by polywolframic acid oxidation process,and then WO_3 film was prepared on ITO glass by spin coating method.The effect of heat treatment on film structure,the electrochromic performance,the response time and circle stability were studied.TG and XRD analysis showed that WO_3 film was amorphous state when the heat temperature was lower than 320°C .During $240\sim 320^\circ\text{C}$,with the heat temperature rising,electrochromic performance reduced,the response time was longer,but the circle stability was better. WO_3 was crystallization after 320°C heat treatment and its stability was nice,and electrochromic response time was 2.76s/1.30s.

Key words WO_3 film,electrochromism,response time,heat treatment temperature

WO_3 具有高的着色效率、良好的循环稳定性、较低的能量消耗、良好的记忆效应和高的颜色对比率^[1]等优点,使得 WO_3 作为阴极电致变色材料而被广泛研究。常见的 WO_3 薄膜制备方法有真空沉积^[2]、电沉积^[3]、水热合成法^[4]以及溶胶-凝胶法^[5],其中溶胶-凝胶法具有设备简单、反应温度低、成本低和适合大面积制膜等特点。

WO_3 薄膜可以分为晶态和非晶态两种。通常在室温下制得的是非晶态膜(a-WO_3),在一定温度下热处理之后,可获得晶态膜(c-WO_3)。其中晶态和非晶态 WO_3 膜都具有电致变色效应。 a-WO_3 膜是以吸收光波为主进行光透射性能的调节,尤其是在近红外区域;而 c-WO_3 膜是以反射光波为主进行光透射性能的调节,尤其在红外区有很高的反射率。

目前,对 WO_3 的研究主要集中在 a-WO_3 膜上,它具有响应速度快、变色范围宽、致色深和循环可逆性好等优点^[6-9]。采用溶胶-凝胶法制备 WO_3 薄膜时,影响晶型的因素主要有热处理温度等。本研究以金属钨粉和 30% H_2O_2 为原料,采用过氧化聚钨酸法制备 WO_3 溶胶,在 ITO 导电玻璃基体上采用旋涂法制备 WO_3 薄膜。主要探讨了退火温度对 WO_3 薄膜结构与电变色性能、响应时间和循环稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将适量的 30% H_2O_2 通过酸式滴定管缓慢滴入到装有一定量金属钨粉的三口烧瓶中,同时置于

冰水浴中并搅拌溶液,4~5h后,溶液呈现乳白色,然后将乳白色液体放入离心机中,在2000r/min的转速下离心10min后经过滤得到纯净的WO₃透明水溶液,之后将无水乙醇加入到制备所得的钨酸溶液中,混合均匀后置于烧杯中,在45~50℃加热搅拌,除去过量的H₂O₂静置24h;将ITO导电玻璃(天津耀皮工程玻璃有限公司)进行蒸馏水、无水乙醇各超声清洗25min,二次蒸馏水超声清洗30min,冲洗3遍,放置恒温箱中用滤纸封口并于60℃干燥,采用浸渍提拉法将ITO导电玻璃以不同的提拉速度提拉镀膜,制成WO₃薄膜。

1.2 样品的表征

采用多晶X射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max-2500v/pc型)对粉体进行物相分析;采用热场扫描电子显微镜(SEM,S-4800型,日本Hitachi公司)对试样进行微观结构分析;采用综合热分析仪(TG-DSC,STA409PC型)对试样进行分析;采用双光束紫外-可见分光光度计(TU-1901型)进行电致变色后紫外-可见透射光谱(UV-Vis)的测量;采用电化学工作站(CHI660C型)进行工作电极的循环伏安(CV)曲线测试。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对WO₃物相的影响

WO₃干凝胶的TG-DSC曲线如图1(a)所示。由图可知,升温到240℃前,有持续失重现象,并在60℃时吸热速率达到最大值,这是由于前驱体中多余乙醇、H₂O和H₂O₂等小分子的失去所导致的。为了防止因温度快速升高导致薄膜出现微裂纹,所

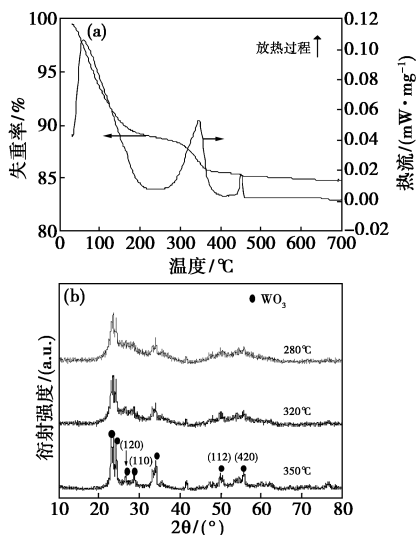


图1 WO₃干凝胶的TG-DSC曲线图(a)和WO₃薄膜XRD谱图(b)

以控制升温速度为2℃/min,并在达到质量损失速率最大点60℃时保温30min后继续加热。这样可以得到表面均匀且致密的WO₃薄膜。从图中还可以看出,从312℃时开始出现结晶失重,在345℃时失重率达最大。

图1(b)是不同退火温度下WO₃薄膜的XRD谱图。由图可知,随着退火温度的升高,衍射峰逐渐尖锐,晶化程度越来越高。在280℃时峰形呈弥散状,衍射峰不明显,WO₃为非晶态。在320℃时主相以非晶态为主,开始出现尖锐小峰,在350℃时晶化程度已经非常明显,具有尖锐的衍射峰。要得到非晶态的WO₃薄膜,烧结温度需低于这个温度。

2.2 退火温度对WO₃薄膜变色性能的影响

WO₃薄膜经过不同温度热处理后,在240℃、280℃时完全属于非晶态,320℃时已经出现晶态趋势。不同的微观结构导致电致变色性能的差异,最主要的差异表现在薄膜在可见光范围内透射光谱的变化。图2(a)显示了不同退火温度下薄膜的着-褪色透过率变化情况。

薄膜的电致变色性能根据其在褪色/着色前后透光率的光密度变化量可以更直观地反映出来。光密度变化量(ΔOD)可由式(1)计算:

$$\Delta OD = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (1)$$

式中, T_b 为褪色态下的透光率,%; T_c 为着色态下的透光率,%。

ΔOD越大,说明褪色态与着色态下薄膜可见光透过率反差越明显,从而说明薄膜对光的调制效果更好。图2(b)显示了不同热处理温度下所得WO₃

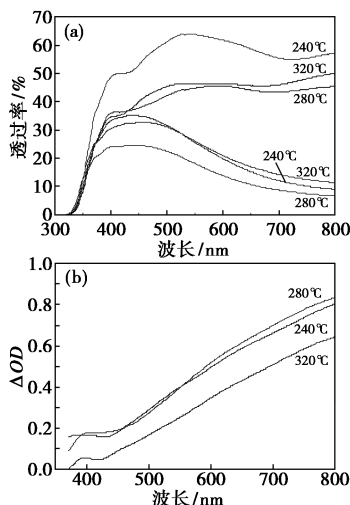


图2 不同退火温度下薄膜的着-褪色透过率(a)和ΔOD(b)变化趋势

薄膜的 ΔOD 变化情况。由图可知,热处理温度影响薄膜的 ΔOD 。320℃时的 ΔOD 明显低于 240℃、280℃时。由此可知,结晶将急剧地减弱样品的电致变色性能。薄膜的电致变色光性能在温度增高时减弱,即结晶化程度增加,变色性能变差,这一结论与已有的类似文献相符^[10]。这主要是由于非晶态 WO₃ 薄膜疏松多孔,具有很多通道,有利于离子注入,反之晶态 WO₃ 薄膜,结构越致密,薄膜的表面及内部通道就越闭合,不利于离子的注入,造成薄膜随着热处理温度的增高,结晶度增加而变色性能降低。

2.3 退火温度对 WO₃ 薄膜响应速度的影响

变色响应时间是指通电后,电致变色薄膜完成着色或褪色所需的时间。通过电化学工作站,采用双电位阶跃计时电流法测得电流-时间($I-t$)关系曲线。280℃下退火的 WO₃ 薄膜计时电流曲线如图 3 所示。由图可知,着色和褪色在动力学上是不对称的过程,着色时间要比褪色时间长,这是因为当离子/电子双注入时,受到了电色电极和电解质界面势垒的限制,而当离子/电子双抽出时,受电色电极内空间电荷层的限制。由于所受的限制不同,造成了有差异的着色/褪色响应特性。

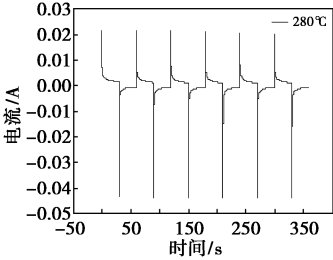


图 3 退火温度为 280℃条件下 WO₃ 薄膜的计时电流曲线图

表 1 列出了不同退火温度下 WO₃ 薄膜的着-褪色时间。由表可知,随着温度升高,WO₃ 薄膜着-褪色时间延长。经 320℃退火处理后,WO₃ 薄膜的着-褪色响应时间分别为 2.76s 和 1.30s。这主要是由于非晶态 WO₃ 薄膜疏松多孔,具有很多通道,有利于离子注入,所以变色响应速度要快,晶态 WO₃ 薄膜结构致密,反而不利于离子的注入和抽出,所以响应时间延长。

表 1 不同退火温度下 WO₃ 薄膜的着-褪色时间

烧结温度/℃	初始电流/A	着色时间/s	褪色时间/s
240	0.0256	1.57	0.62
280	0.0217	1.98	0.86
320	0.0277	2.76	1.30

2.4 退火温度对 WO₃ 薄膜循环稳定性的影响

不同退火温度下薄膜前 10 次的 CV 曲线如图 4 所示。由图可知,薄膜的循环稳定性很好,在 10 次循环后,基本上都达到了稳定。随着处理温度的升高,从 240℃到 280℃,再到 320℃,薄膜的循环稳定性越来越好。320℃处理后,薄膜的 CV 曲线在第 3 圈时已达到了稳定。这主要是因为热处理温度越高,膜的孔隙率就越小,规则程度越高,致使膜的耐腐蚀性增强,膜和基体的结合力增强。

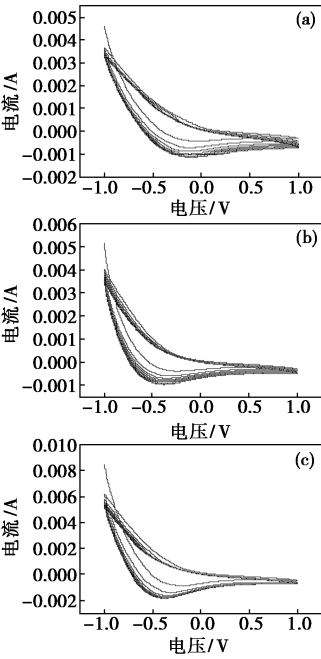


图 4 不同温度下试样的前 10 次 CV 曲线图
[(a)240℃; (b)280℃; (c)320℃]

3 结语

以金属钨粉和 30% H₂O₂ 为原料,采用过氧化聚钨酸法制备 WO₃ 溶胶,在 ITO 导电玻璃基体上采用旋涂法成功制备出 WO₃ 薄膜。TG 和 XRD 分析结果表明制备非晶态 WO₃ 薄膜的热处理温度应低于 320℃。在 240~320℃范围内,随着热处理温度升高结晶度加大。320℃时薄膜的光密度变化量明显低于 240℃和 280℃,结晶将急剧地减弱薄膜的电致变色性能。而随着热处理温度升高,WO₃ 薄膜着-褪色时间延长,薄膜的循环稳定性越来越好。经 320℃退火处理的 WO₃ 薄膜形成晶态,稳定性好,此时该电致变色薄膜的着-褪色响应时间分别为 2.76s 和 1.30s。

参考文献

[1] Deb S K.Optical and photoelectric properties and colour centres in thin film of tungsten oxides[J].Philos Mag,2012,27 (4):801-822. (下转第 118 页)