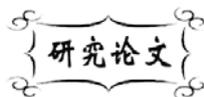


中图分类号: O613
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0225-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.003



VO₂-WO₃ 复合薄膜的制备及其 热致变色-电致变色性能研究

窦维维, 李小雨, 陈 长, 张良苗, 杨 帆, 高彦峰
上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444

摘 要: 智能玻璃是目前建筑节能重点研究方向。本研究将自制氧化钒纳米粉体均匀分散到钨溶胶体系, 取上清液旋涂于 ITO 基板, 经干燥、退火后制得 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜。实验结果表明, 所制备的 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜兼具热致变色和电致变色性能, 通电后薄膜表现典型的电致变色特征, 可见光和近红外光透过率明显下降。退火过程中, 部分 W 掺杂到 VO₂ 中, 使薄膜的热致相变温度降低 10°C 左右。复合薄膜在双响应条件下, 其可见光透过率为 32.6%、调控效率为 18.8%。

关键词: VO₂; WO₃; 电致变色; 热致变色; 复合薄膜

我国建筑能耗占据了社会总能耗的 1/3 左右^[1,2], 其中玻璃门窗是建筑结构中隔热性能最差的部分^[3]。据模型测试, 通过单层玻璃窗进行热传递所消耗的能量在冬季和夏季分别占建筑能耗的 48 % 和 71 %^[4], 因此玻璃窗的节能在建筑节能中意义重大。

智能玻璃通常是在玻璃上涂覆一层涂料, 在受到热、电、光等外加刺激或作用的时候, 薄膜的光学性质随之发生改变, 对室内光线、能量的调节亦随之改变。其中电致变色材料是目前研究最为广泛的一种智能窗材料, 其原理是特定材料在外加电场或电流作用下引起的结构变化导致玻璃的颜色及透过率发生可逆变化, 从而达到调控室内温度的效果。WO₃ 是目前研究最为广泛的无机电致变色材料。结晶态的 WO₃ 薄膜结构稳定性良好, 但一般较为致密, 其着色效率和电致变色均比非晶 WO₃ 薄膜差^[5]。此外, 虽然 WO₃ 薄膜的电致变色性能优秀, 但是 WO₃ 和 VO₂ 材料相结合的报道很少, 这主要是由于 WO₃ 薄膜和 VO₂ 薄膜的晶格失配程度较大, 结合较困难。但 W 作为掺杂元素, 对 VO₂ 材料的性能影响很大, 尤其是对 VO₂ 材料热致变色临界温度的影响^[7]。

收稿日期: 2017-03-15

收到修改稿日期: 2017-04-02

第一作者: 窦维维 (1991 -), 女, 安徽宿州人, 硕士研究生。E-mail: 15201902207@163.com。

通讯作者: 高彦峰 (1970 -), 男, 陕西西安人, 教授。E-mail: yfgao@shu.edu.cn。

本研究采用溶胶-凝胶法制备了 WO₃ 薄膜的前驱体溶胶, 将 VO₂ 在 WO₃ 溶胶中进行分散, 通过控制退火工艺, 制备出了具有热致变色、电致变色两种智能窗性能的 VO₂-WO₃ 复合薄膜。

1 实验

1.1 原料

本研究所用原料均购自国药集团化学试剂有限公司, 包括: 五氧化二钒 (V₂O₅, 纯度 99.9%)、盐酸胍 (N₂H₄·HCl, 纯度 99.9%), 乙醇钨 (C₁₀H₂₅O₅W, 浓度 95%), 浓盐酸 (HCl, 含量 37%)。所有原料直接使用, 不需要二次处理。

复合膜镀膜基板为石英基板 (ITO 导电玻璃)。

1.3 氧化钒纳米粉体的制备

取 3.5 g V₂O₅ 加入 20 mL 去离子水中, 搅拌成均匀悬浊液, 然后同时加入 6 mL 浓盐酸和 1 g 盐酸胍, 充分搅拌, 最后调整 pH 至 1 左右, 保持搅拌 15 min 左右。取混合物 14 mL 加入水热釜 (实验室自制, 材料为哈氏合金, 容积 18 mL) 中, 在不同升温条件和温度下反应 15 h。得到的黑色产物经过离心后再加入乙醇超声 15 min 后再离心, 重复一次。离心后的产物在 60°C 烘箱中干燥一天, 即得到氧化钒纳米粉体。

1.3 钨溶胶及非晶态 WO₃ 薄膜的制备

取 1 mL 乙醇钨加入到 30 mL 无水乙醇中搅拌 5 min; 另取 50 mL 无水乙醇, 加入 0.02 mL 浓盐酸和 10 mL 水, 搅拌均匀后逐滴加入乙醇钨的乙醇溶液中, 混合均匀后移入 100 mL 的容量瓶, 加乙醇至 100 mL, 摇匀。密封好放入 60°C 烘箱陈化两天以上, 所获得的溶胶浓度为 0.5 mol/L。

采用上海凯美特公司的 KW-4A-120s 型旋涂机, 将所得到的溶胶以 1000 r/min 的旋涂速度旋涂于石英基板上, 在 60°C 烘箱中烘干后, 在管式炉 (合肥科晶材料技术有限公司, 型号 OTF-1200X) 中以 10°C/min 的升温速率由室温升至 300°C, 保温 10 min 后随炉冷却即得到非晶态 WO₃ 薄膜。

1.4 VO₂-WO₃ 复合薄膜的制备

取 VO₂ 纳米粉体 0.1 g 加入 15 mL 钨溶胶中, 在 50°C 密封条件下保持磁力搅拌和超声 2 d, 获得深黄绿色均匀分散液。分散液经过澄清后, 取上层清液 0.1 mL 在经过酸碱两步法清洗过的石英基板上采用不同转速旋涂成膜。成膜后的样品在室温环境下放置 5 min 后再放入 100°C 烘箱中干燥 3 h 以上。

复合薄膜的退火处理在管式炉中进行。退火在空气下进行, 以 10°C/min 的升温速率从室温升至 300°C, 保温 10 min 后随炉冷却。

1.5 产物表征分析

采用日本日立公司的 U4150 型紫外-可见-近红外分光光度计对薄膜的性能进行表征, 测试波长范围 300 nm ~ 2600 nm, 扫描速度为 600 nm/min, 高温测试时采用自制加热盒加热。

薄膜的电化学性能采用上海辰华公司的 CHI760D 型电化学工作站表征。以样品为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 1 M 的高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液作为电解液。

2 结果与讨论

结晶态 WO_3 薄膜的退火温度比较高, 约 500°C 。在这一温度下, VO_2 纳米粉体的活性很高, 钒元素很难以 V^{4+} 这一中间价态的形式存在。实验发现, 无论在何种气氛下退火都很难制备出 WO_3 和 VO_2 同时结晶的薄膜。因为 WO_3 的非晶态薄膜也具有很好的电致变色性能, 且其退火温度低, 对 VO_2 的性能影响较小, 故本文着重讨论非晶 WO_3 与 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米粉相结合的复合薄膜的性能。

2.1 非晶态 WO_3 薄膜的电致变色性能

关于 WO_3 薄膜电致变色性能的报道很多。本文对 300°C 空气退火的 WO_3 薄膜进行了电致变色

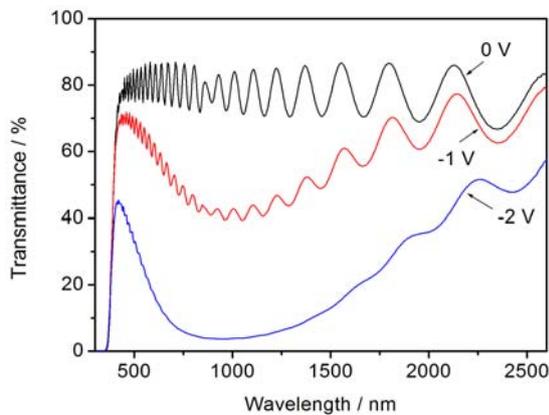


图1 经 300°C 空气气氛退火后的 WO_3 非晶薄膜在不同电压下的透过率光谱

Figure 1 Transmittance spectra of amorphous WO_3 thin film under different voltages. Before testing, the thin film was annealed at 300°C in air

性能研究, 在响应电压分别保持 30 s 后在 $300\text{ nm} \sim 2600\text{ nm}$ 波段范围对薄膜的透过率光谱进行了测试, 结果如图 1 所示。可以看到, 当响应电压为 0 V (即未变色状态) 时, 薄膜在 $300\text{ nm} \sim 2600\text{ nm}$ 波段内的透过率在 75% 以上, 薄膜的透过率呈现出类似发生干涉的纹样, 说明薄膜平整性好。当响应电压为 -1 V 时, 薄膜在 1000 nm 处的透过率发生了明显的下降, 从原来的 75% 下降到了 42% , 可见光和近红外光区的透过率也出现一定程度的下降。当响应电压为 -2 V 时, 薄膜在 1000 nm 处的透过率进一步下降, 仅为约 8% , 可见光透过率和近红外透过率急剧降低, 说明薄膜的电致变色性能良好。

此外, 本研究还对非晶 WO_3 薄膜电致变色前后的 Lab 色度坐标进行了分析。薄膜在三电

表1 经 300°C 退火后的非晶 WO_3 薄膜分别在不同电压下的 Lab 色度坐标
Table 1 Lab chromaticity coordinates of amorphous WO_3 thin films at different voltages

电压	L	a	b
0 V	91.9	-0.05	1.6
-1 V	83.1	-5.00	5.9
-2 V	53.5	-16.1	-26.8

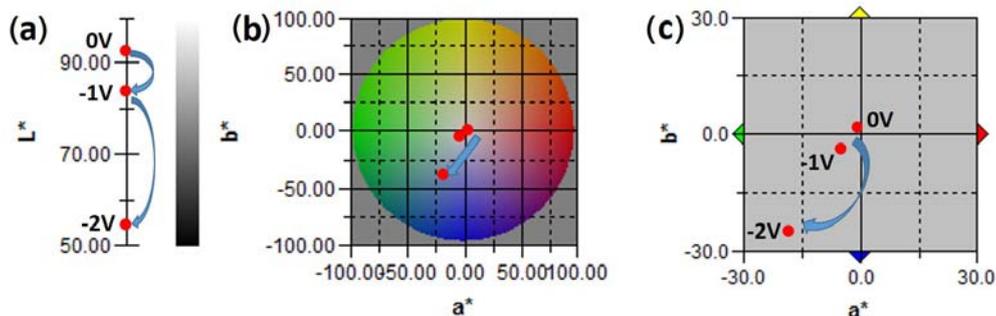


图2 非晶 WO_3 薄膜经 300°C 退火后的 Lab 色度图
Figure 2 Lab chromaticity diagrams of amorphous WO_3 after being annealed at 300°C

极法的溶液中变色前后的 Lab 色度坐标及色度图如表 1 和图 2 所示。

WO₃ 薄膜在变色过程中, L 值随着薄膜的电致变色过程出现降低, 即薄膜的透明度发生较大的变化; 此外, 薄膜的 a 、 b 坐标图中也出现了十分明显的蓝移。WO₃ 薄膜在变色过程中从无色透明状态 (L 值在 90 以上) 变为了深蓝色 (L 值发生较大衰减, a 、 b 值从原点附近发生了较大蓝移)。实验观察发现, 薄膜在 0 V 未变色状态时呈无色透明状态; 在响应电压为 -1 V 的变色状态下, 薄膜已经发生了较大程度的颜色变化, 从褪色态的无色透明状态变为了着色态的蓝色; 进一步增加电压至 -2 V, 薄膜就深蓝色, 透明度进一步下降。

2.2 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜的热致变色性能

VO₂-非晶 WO₃ 复合薄膜的前驱体溶胶较难配置。在配置二者的复合溶胶过程中, VO₂ 纳米粉较难进行均匀分散, 导致复合溶胶中 VO₂ 的固含量非常小, 从而使得 VO₂-非晶 WO₃ 薄膜的热致变色性能较弱。

图 3 为未经退火及 300°C 退火后的复合薄膜在 300 nm ~ 2600 nm 波段的透过率光谱曲线。可以看出, 薄膜经 300°C 退火后透过率整体升高, 这是由于在退火过程中薄膜中的有机物排出, 提高了薄膜的透明程度。在 20°C 和 90°C 下, 未退火复合薄膜的可见光透过率分别为 54.2% 和 55.6%, 300°C 退火后薄膜的可见光透过率则分别提高到 75.1% (20°C) 和 75.0% (90°C)。复合薄膜的热致变色调控效率在退火前后分别为 6.0% 和 5.4%。可见, 薄膜在退火过程中还是损失了一定的热致变色性能。但是就总体而言, 薄膜的热致变色性能并不十分优异, 这主要还是和薄膜中 VO₂ 材料的固含量有关。

图 4 为退火前后复合薄膜的热滞回线。可以看出, 退火后薄膜相变温度较退火前降低了约 10°C, 这可能是由于薄膜在退火过程中部分 W 元素掺杂进入 VO₂ 晶格, 导致了 VO₂ 相变温度的降低。同时, 退火后薄膜的热滞回线的宽度也有变窄的趋势^[5]。

2.3 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜的电致变色性能

图 5 为 300°C 退火后的 VO₂-非晶 WO₃ 复合薄膜在 -2 V 和 +1 V 电压下在 630 nm 处的原位循环透过率曲线。从图中可以看出, 薄膜在这一过程中的透过率变化约为 $\Delta T = 22.7%$ 。图 6 为复合薄

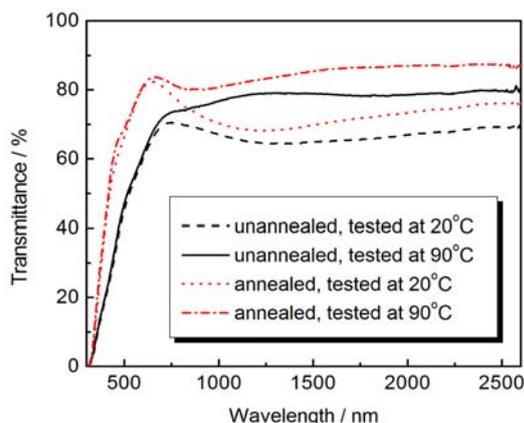


图 3 退火前后 VO₂-非晶 WO₃ 复合薄膜低温 (20°C) 及高温 (90°C) 的透过率光谱

Figure 3 Low and high-temperature transmittance spectra of VO₂(M)-WO₃ composite film before and after being annealed

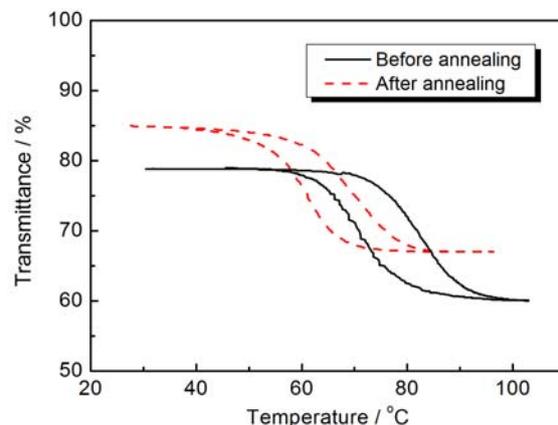


图 4 退火前后 VO₂-WO₃ 复合薄膜在 1500 nm 处的热滞回线

Figure 4 Thermal hysteresis loop at 1500 nm of VO₂(M)-WO₃ composite before and after being annealed

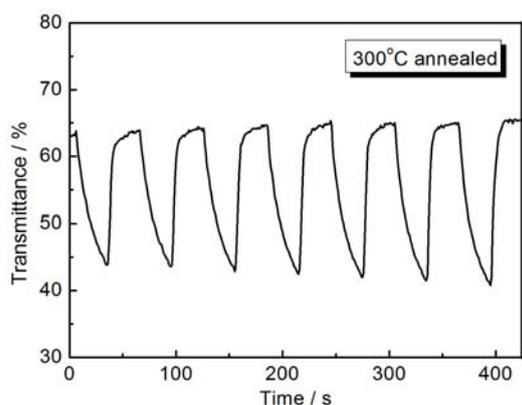


图5 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜在着色态和褪色态的原位循环透过率曲线

Figure 5 In-situ loop transmission curve of VO₂(M)-WO₃ composite films in colored and faded

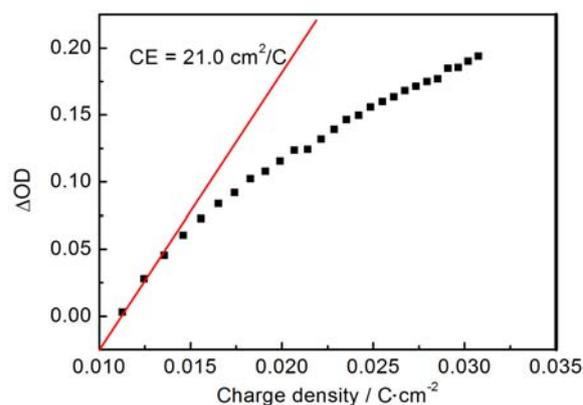


图6 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜在着色过程中光密度变化值随注入电荷密度的变化曲线

Figure 6 The variation of optical density with the charge density of the composite film during the coloring process

膜在着色过程中光密度变化值随注入电荷密度的变化关系曲线, 由这一曲线可以计算得到: 薄膜在 -2 V 电压下电致变色过程的着色效率为 21.0 cm²/C。

2.4 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜的双响应性能

图7所示是300°C退火后的VO₂(M)-非晶WO₃复合薄膜的热致变色-电致变色双响应特性光谱。由于WO₃薄膜的着色电压较小, 这里测试所用的电压窗口为1 V和-2 V。在初始态即20°C、1 V时, 器件的可见光透过率为62.8%; 温度升至90°C, 薄膜的可见光透过率为53.7%, 其太阳能调控效率为9.6%。当薄膜处于电致变色状态, 即20°C、-2 V, 器件可见光处透过率大幅下降, 在630 nm处的透过率为28.6%, 但器件在近红外光区的下降不明显。当薄膜在电致变色过程中进一步升高环境温度至90°C时, 薄膜的近红外光区和可见区透过率均出现了大幅度的下降, 可以认为此时处于电致变色-热致变色双响应状态。此时器件的可见光透过率为32.6%, 器件在双响应状态下的调控效率为18.8%。

3 结论

本文制备了VO₂(M)-非晶WO₃复合薄膜, 得到了以下主要结论:

(1) 通过溶胶-凝胶制备的非晶WO₃薄膜具有良好的电致变色性能, 其电致变色效果明显, 通过分析其在电致变色过程中Lab色度坐标的变化, 发现WO₃薄膜的颜色变化分别通过a、b坐标蓝移以及L坐标衰减两个过程进行。

(2) 制备的VO₂(M)-非晶WO₃复合薄膜的热致变色和电致变色性能良好, 退火过程中部分W元素掺杂进入VO₂纳米粉体, 使薄膜的相变温度降低大约10°C左右。

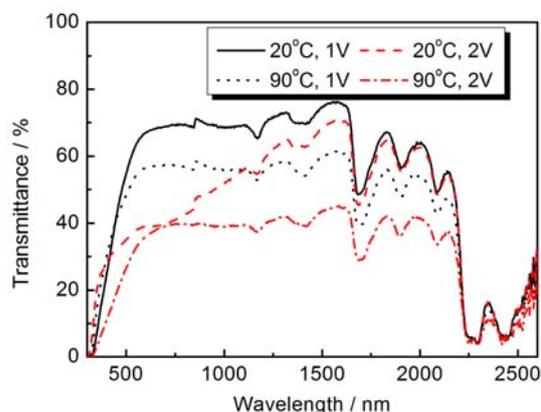


图7 VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜的热致变色-电致变色双响应特性光谱

Figure 7 Thermochromic-electrochromic dual response spectra of VO₂(M)-WO₃ composite thin films

(3) VO₂(M)-非晶 WO₃ 复合薄膜制作的器件在双响应条件下性能优秀, 其太阳能调控效率可以达到 18.8%。但是在双响应条件下中, 器件可见光透过率仅为 32.6%, 仍有提高的空间。进一步的工作可以从复合薄膜中 WO₃ 的结晶化以及无机-有机双响应复合材料方面来进行研究。

参考文献

- [1] SMALLEY RE. Future global energy prosperity: the terawatt challenge [J]. MRS Bulletin, 2005, 30: 412-417.
- [2] PEREZ-LOMBARD L, ORTIZ J, POUT C. A review on buildings energy consumption information [J]. Energy and Buildings, 2008, 40: 394-398.
- [3] TARANTINI M, LOPRIENO AD, PORTA PL. A life cycle approach to Green Public Procurement of building materials and elements: a case study on windows [J]. Energy, 2011, 36 (5): 2473-2482.
- [4] 罗宏杰, 高彦峰. 二氧化钒智能节能材料的溶液法制备与光学性能[J]. 中国材料进展, 2009, 28 (1): 38-42.
- [5] DEEPA M, SINGH DP, SHIVAPRASAD SM, et al. A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films [J]. Current Applied Physics, 2007, 7: 220-229.
- [6] MA DY, WANG HZ, ZHANG QH, et al. Self-weaving WO₃ nanoflake films with greatly enhanced electrochromic performance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 16633-16639.
- [7] GAO YF, LUO HJ, ZHANG ZT, et al. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: a review on progress in solution processing [J]. Nano Energy, 2012, 1: 221-246.

※ ※

Preparation and Electrochromic-Thermochromic Properties of VO₂-WO₃ Composite Films

DOU Wei-Wei, LI Xiao-Yu, CHEN Zhang, ZHANG Liang-Miao,
YANG Fan, GAO Yan-Feng

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

Abstract: Smart glass is of importance for energy saving of building. In this study, self-made vanadium oxide nano-powders were uniformly dispersed into tungsten-sol, and the supernatant was spin-coated on ITO substrate. The film was dried at room temperature for 5 min, then dried at 100°C for 3 h, and finally annealed at 300°C for 10 min in air. The experimental results showed that the composite films have both the thermochromic and electrochromic properties. After power is turned on, the composite films exhibit typical electrochromic characteristics, and the visible and near-infrared light transmittance decrease significantly. During the annealing process, a part of tungsten element is doped into the VO₂, and the thermally induced phase transition temperature of the composite film is reduce about 10°C. Under the double response condition, the visible light transmittance of the composite film is 32.6%, and the regulated efficiency is 18.8%.

Key words: VO₂; WO₃; Electrochromism; Thermochromism; Composite film