

乙醇胺强化解离 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片制备柔性 WO_x 电致变色器件

丁举宣, 曹世丞, 李阿飞, 王 璨, 胡成志, 陈章贤

(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

摘 要: WO_3 电致变色器件具有变色响应时间短、光学对比度高等优点, 在汽车后视镜、智能窗等领域具有重要应用。近年来, 随着可穿戴电子设备的迅速发展, 柔性 WO_3 薄膜的制备成为柔性电致变色器件领域的研究热点。但 WO_3 结晶温度较高, 而受聚合物衬底可耐受温度的限制, 通常采用磁控溅射、电子束蒸镀等真空气相沉积技术制备晶态柔性 WO_3 薄膜。此技术对设备要求高, 且所制备的薄膜结构较致密, 不利于电解液的渗透和电解质离子的快速脱嵌。采用液相回流化学法预合成了结晶态 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片粉体, 首次采用乙醇胺等胺类分子使 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 强化解离为高度分散的纳米粒子胶体溶液, 经旋转涂覆液相成膜技术制备成柔性晶态 WO_x 薄膜并应用于柔性电致变色器件。机理研究表明, 胺基官能团与 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的强界面相互作用产生的电荷斥力使其迅速解离。所制备的柔性 WO_x 电致变色器件的着色和褪色时间分别为 5.9 s 和 5.4 s, 着色效率最高可达 $146.7 \text{ cm}^2/\text{C}$, 经 200 次弯折后仍具有较好的性能。

关键词: 柔性; 电致变色; 氧化钨; 强化解离

中图分类号: TQ110.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2951-08

网络出版时间: 2022-09-29

Monoethanolamine-Intensified Dissociation of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Microplates to Fabricate Flexible WO_x Electrochromic Devices

DING Juxuan, CAO Shicheng, LI Afei, WANG Can, HU Chengzhi, CHEN Zhangxian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: WO_3 electrochromic devices (ECDs) with the short response time and high optical contrast show great application potentials in car rearview mirrors and smart windows. With the rapid development of wearable electronics, the fabrication of flexible WO_3 films for bendable ECDs has attracted much attention. However, the fabrication of flexible crystalline WO_3 films generally requires a sophisticated vacuum vapor deposition technique, including magnetron sputtering and electron-beam deposition due to the high crystallization temperature of WO_3 and the limited endurable temperature of polymer substrates. The dense WO_3 layers on polymer substrates affect the facile access of electrolyte and fast intercalation/deintercalation of electrolyte ions. In this paper, well-crystallized $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplate powders were pre-synthesized by a chemical reflux method. Monoethanolamine was utilized to intensively dissociate $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates into a well-dispersed colloidal solution. The flexible nanocrystalline WO_x /polyethylene terephthalate films were fabricated via spin coating deposition and assembled into the flexible ECDs. The accumulated charge repulsion provided by the intense interfacial interaction between amine group and $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates results in their fast dissociation. The fabricated flexible crystalline WO_x electrochromic devices have short coloring and bleaching time of 5.9 s and 5.4 s, respectively, and a coloring efficiency of $146.7 \text{ cm}^2/\text{C}$, and still exhibit the superior performance after 200 bending cycles.

Keywords: flexible; electrochromism; tungsten oxide; intensified dissociation

收稿日期: 2022-05-17。 修订日期: 2022-06-09。

基金项目: 安徽省科技重大专项(202003a05020046); 合肥市留学回国人员创新创业计划项目(106-411206); 中央高校基本科研业务费项目(JZ2018YYPY0299); 安徽省自然科学基金(1708085ME111)。

第一作者: 丁举宣(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈章贤(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-17. Revised date: 2022-06-09.

First author: DING Juxuan (1995—), male, Master candidate.

E-mail: juxding@163.com

Correspondent author: CHEN Zhangxian (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zxchen@hfut.edu.cn

电致变色材料可在嵌入或脱出离子(如 H^+ 、 Li^+ 等)时发生价态变化而增强或减弱材料的光学吸收,因此电致变色器件能在一定的驱动电压下发生可逆的颜色变化,在显示器、汽车后视镜、建筑物智能窗等领域具有广阔的应用前景^[1–3]。三氧化钨(WO_3)是一种重要的电致变色材料,其结构由 WO_6 八面体构成,八面体之间通过共顶、共边等连接方式形成了丰富的间隙^[4],有利于阳离子的快速嵌入或脱出,因此具有优越的电致变色效率、快速响应性和高稳定性特点。

近年来,随着可穿戴电子设备的兴起,柔性电致变色器件受到了研究者的密切关注^[5–7]。由于透明聚合物衬底可承受的温度较低而 WO_3 材料的结晶温度较高,因此柔性 WO_3 薄膜通常需要采用磁控溅射、电子束蒸发等真空气相沉积技术在低温下制备,但此方法对制备设备要求高^[7–8]。此外,采用此技术制备的 WO_3 薄膜结构较致密,不利于电解液的渗透以及薄膜内部与电解液间的快速离子迁移,使其电致变色性能受到较大的限制^[9–11]。如在 Ar 离子气氛下采用磁控溅射方法制备的柔性 WO_3 薄膜的着色效率(CE 值)仅为 $55.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,经过首次变色循环后器件的透光率损失高达 13%^[11]。而采用旋转涂布、丝网印刷等液相成膜技术将预先化学合成的 WO_3 纳米颗粒涂覆于聚合物衬底表面可避免高温制备条件对衬底的结构破坏,但采用化学法合成的 WO_3 纳米材料团聚严重,难以完全分散,大大地降低了柔性 WO_3 薄膜的质量。

本工作采用乙醇胺强化解离技术制备了柔性 WO_x 薄膜,并研究了柔性 WO_x 电致变色器件的性能。先采用液相回流化学法预合成了 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片粉体,在乙醇胺等胺类分子的强化作用下, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的表面电荷密度增强,电荷斥力破坏了 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片间的附着力,使其解离为高度分散的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米粒子,有利于在低温下组装成柔性 WO_x 薄膜并应用于柔性电致变色器件。

1 实验

1.1 材料

钨酸、双氧水(30%,质量分数)、乙二醇、硫酸均为分析纯,采购自国药集团化学试剂有限公司。聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)为分析纯,采购自阿拉丁试剂公司。乙醇胺、二乙胺、丙胺、三乙胺均为分析纯,采购自阿法埃莎公司。氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PET)薄膜的面电阻为 $15 \Omega/\text{m}^2$,采购自珠海凯为光电科技有限公司。

1.2 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的合成

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片采用根据文献[12]的液相回流化学法合成。称取 2.5 g 钨酸在磁力搅拌下溶解于 30 mL 双氧水中,溶解后的溶液于 95 °C 加热 0.5 h,冷却至室温后,向其中加入 70 mL 乙二醇水溶液(50%,体积分数)。将该混合溶液与 100 mL 去离子水混合后于 105 °C 回流 20 h。固体产物经离心、去离子水洗涤 3 次后收集。

1.3 柔性 WO_x 薄膜的制备

将上述步骤中合成的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片分散于水中,固含量为 10 mg/mL,向其中加入微量乙醇胺(2.6 $\mu\text{L}/\text{mL}$),获得 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分散液。将规格为 200 mm×300 mm×175 μm ,面电阻为 $15 \Omega/\text{m}^2$ 的 ITO/PET 薄膜裁为 35 mm×35 mm 大小,然后采用两步旋涂在裁剪后的 ITO/PET 薄膜表面旋涂一层 PEDOT/PSS。具体步骤为,将 PEDOT/PSS 溶液(1%,质量分数)涂覆于 ITO/PET 薄膜表面,第 1 次转速为 1 000 r/min,时长 10 s,第 2 次转速为 3 000 r/min,时长 30 s。采用加热台将旋涂后的薄膜于 60 °C 加热 10 min,再于 100 °C 加热 20 min。在 ITO/PET 表面先旋涂一层 PEDOT/PSS 是为了增强 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分散液与 ITO/PET 膜的浸润性,以获得较均匀的电致变色层。

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分散液的旋涂过程与 PEDOT/PSS 的涂覆过程相同,但旋涂和干燥过程重复操作 3 次,以获得适宜的电致变色层厚度。由于所制备的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片中含少量带氧缺陷的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相,因此分散液和最终制备的薄膜中氧化钨成分记为 WO_x 。

1.4 柔性 WO_x 电致变色器件的组装

将上述步骤制备的柔性 $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{PET}$ 薄膜作为功能层,剪裁后且未做处理的 ITO/PET 薄膜作为对电极,使用厚度为 2 mm 的双面胶将二者固定在一起,顶部留有小孔,器件实际工作区域的尺寸约为 15 mm×25 mm。采用环氧树脂胶将器件四周进一步密封,以防电解液泄露。从顶部预留的小孔注入稀硫酸溶液(1 mol/L)作为电致变色器件的电解液,其用量约为 1.5 mL。

1.5 分析测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU8020 型,日本 Hitachi)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F 型,日本 JEOL)观察样品的微观形貌特征;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo)分析元素价态;采用 ^1H 核磁共振波谱仪(NMR, VNMR600 型,美国 Agilent)分析胺分子与 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的相互作用。

用; 采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500 型, 日本 Rigaku)对 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的晶体结构进行分析; 采用紫外可见光谱仪(UV-Vis, CARY 5000, 美国 Agilent)检测器件的光学性质。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片结构表征

图 1 为所制备的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片结构表征结果。如图 1a 所示, XRD 分析表明所合成的材料主要为正交相 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 84-0886)^[13-14], 另外存在少量含氧缺陷的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相(JCPDS 84-1516)^[15-16]。此外, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品(020)与(111)衍射峰的强度比约为 1.03:1.00, 大大超过标准值 0.63:1.00^[13], 表明样品存

在(020)晶面的择优取向生长, 样品可能具有片状微观结构。SEM 和 TEM 表征结果进一步证实了所合成的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有较规则的微米片形貌特征(图 1b~图 1e), 且微米片是由厚度约 60 nm 的片层组装而成。粒径分析显示, 大部分(约 80%) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的尺寸在 1.7~2.1 μm 范围内。在 HRTEM 图中, 可观察到属于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相的(020)和(111)特征晶面(图 1e), 而在进行电子衍射测试时, 样品发生一定程度的收缩, 并可观察到 WO_3 相的特征衍射(图 1f)。这可能是由于样品对电子束的吸收作用较强, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片失去结晶水后转变为 WO_3 。此外, 由于 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相的含量低, 难以捕捉到其电子衍射特征。

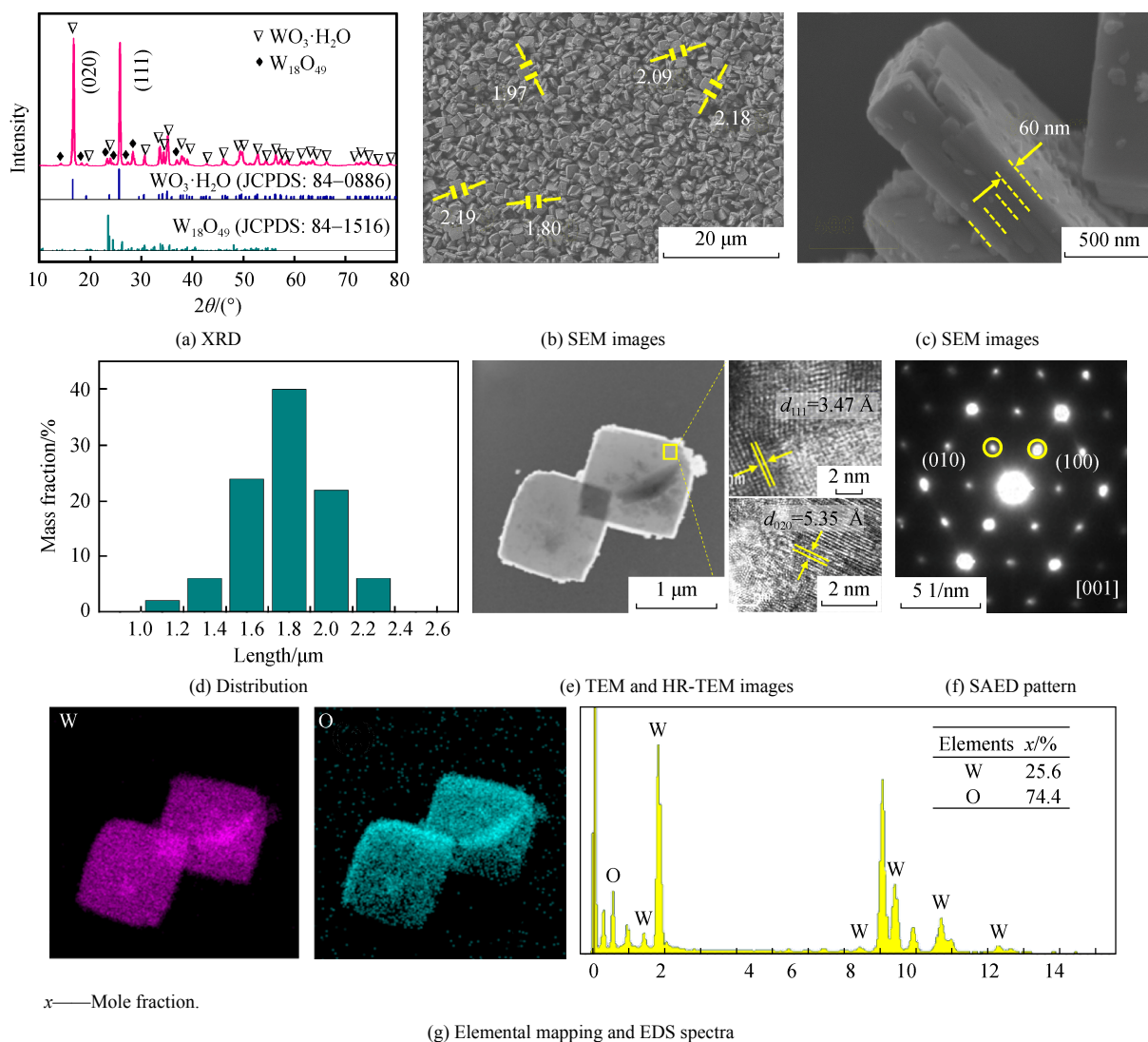


图 1 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的结构表征
Fig. 1 Characterization of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates

2.2 WO_x 柔性薄膜的结构表征

图 2 为采用旋转涂覆法制备的柔性 WO_x 薄膜结

构表征。由图 2a 可以看出, 所制备的柔性 WO_x 薄膜表面较平整, 具有多孔特征, 可为电解质中的氢

离子的快速脱嵌提供丰富的通道^[10, 17]。在截面图上可清晰地观察到 WO_x 、ITO 和 PET 3 层结构, WO_x 层的厚度约 $9\ \mu\text{m}$ 。元素分析结果表明, W 和 O 元素在 WO_x 层表面分布均匀(图 2b~图 2c)。将薄膜表

面刮下来的组分进行电子衍射和高分辨透射电镜分析(图 2d~图 2e), 结果表明 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 微米片样品在乙醇胺的作用下已解离成细小的颗粒, 电子衍射呈现出微弱的多晶环特征。

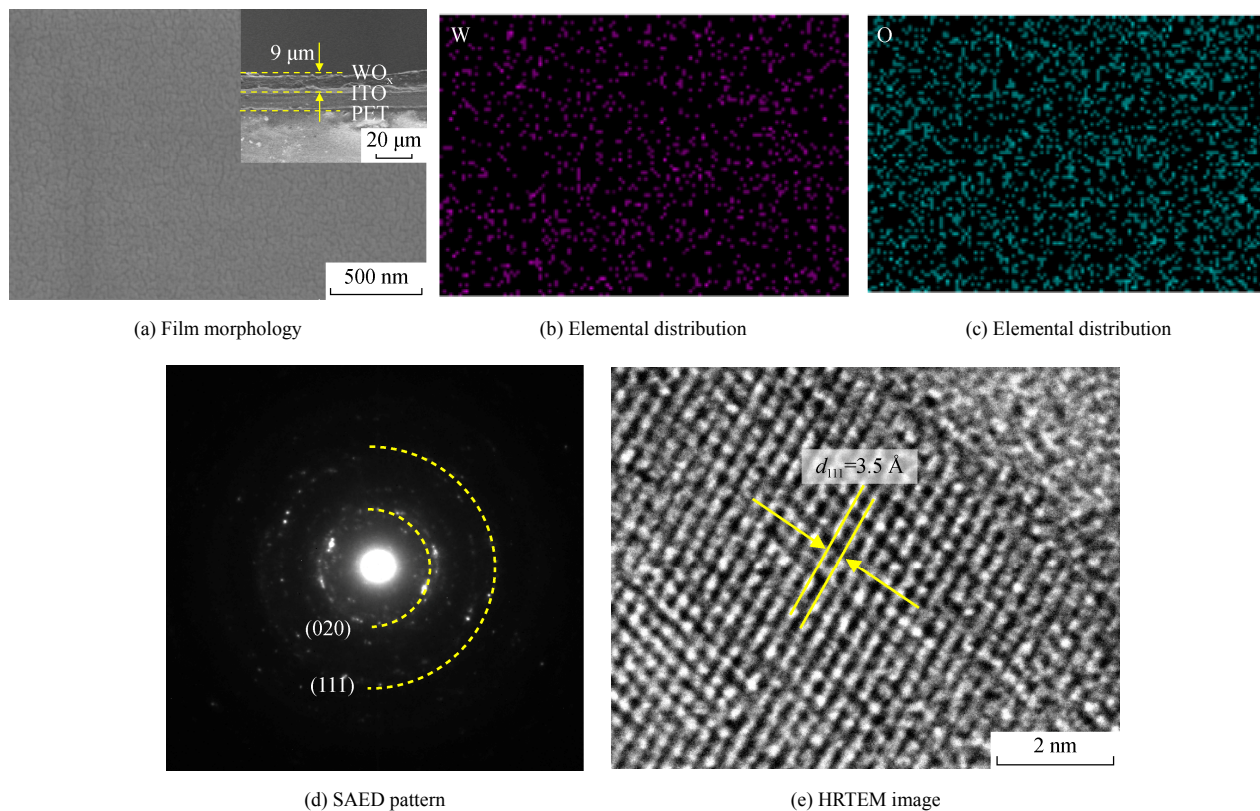


图 2 柔性 WO_x /ITO/PET 薄膜的结构表征

Fig. 2 Characterization of flexible WO_x /ITO/PET films

2.3 WO_x 柔性薄膜的电致变色特性

将所制备的 WO_x 柔性薄膜组装成柔性电致变色器件, 并研究了其电致变色性能。图 3a 为所组装的电致变色器件结构示意图, 其中 WO_x 变色层涂覆于 ITO/PET 基底上, 形成柔性 WO_x /ITO/PET 薄膜, 与未处理的 ITO/PET 薄膜封装并加注稀硫酸电解液。图 3b 为组装的柔性 WO_x 电致变色器件在不同电压扫速下的循环伏安曲线, 可以看出只有一对氧化还原峰分别位于约 0.140 和 0.007 V 处, 说明 H^+ 向 WO_x 中嵌入和脱出过程均为单步电化学反应^[18]。峰位置随扫描速度变化较小, 极化程度小。图 3c 为驱动电压在 -0.2 V 和 2.0 V 之间时电致变色器件的透光率变化图。波长为 880 nm 处的透光率通常是衡量电致变色器件光学性能的指标之一^[19], 由图 3c 可见, 柔性电致变色器件在 880 nm 处的光学对比度达 50%, 器件在褪色后的透光率仍然达 70%。如上所述, 采用本方法制备的柔性 WO_x 薄膜具有多孔特

性, 有利于电解液的快速渗透, 组装成器件后具有一定程度的自着色现象, 而在一定的驱动电压(如 1 V)下首次循环后即可恢复(图 3d 插图)。原位透光率随时间的响应如图 3d 所示, 可见柔性 WO_x 电致变色器件在不同的驱动电压下均可实现快速的着色和褪色变化, 具有良好的循环性(图 3d)。在驱动电压为 1 V 时, 柔性 WO_x 电致变色器件的着色和褪色时间(以光学对比度变化达 90%计^[20])分别为 5.9 s 和 5.4 s (图 3e)。此外, 由于 WO_x 膜的多孔特性, 采用本方法所制备的柔性 WO_x 电致变色器件有望提高氢离子的扩散系数。为此, 对器件进行了电化学阻抗测试, 结果如图 3f 所示。依据方程 $Z_{\text{Re}} \approx \omega^{-0.5}$ ^[21] 的斜率可计算出柔性 WO_x 薄膜中氢离子的扩散系数 D_{H^+} 为 $9.24 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s}$, 优于在玻璃衬底上经 300 °C 高温处理制备的 WO_3 电致变色器件^[22]。

CE 值为单位面积电荷(ΔQ)插入 WO_3 材料引起

的光密度变化(ΔD), 是评价电致变色性能 CE 的一个重要指标, 可根据公式(1)计算^[23-24]:

$$\text{CE} = \Delta D / \Delta Q = \lg(T_b / T_c) / (Q / A) \quad (1)$$

其中: T_b 和 T_c 分别为褪色后和着色后器件的透光率;

A 为显色区域面积。经计算, 柔性 WO_x 电致变色器件在不同电压下的 CE 值在 $33.1 \sim 146.7 \text{ cm}^2/\text{C}$ 之间, 显色效率及响应时间均优于采用球磨分散的 WO_3 纳米颗粒所制备的电致变色器件^[25]。

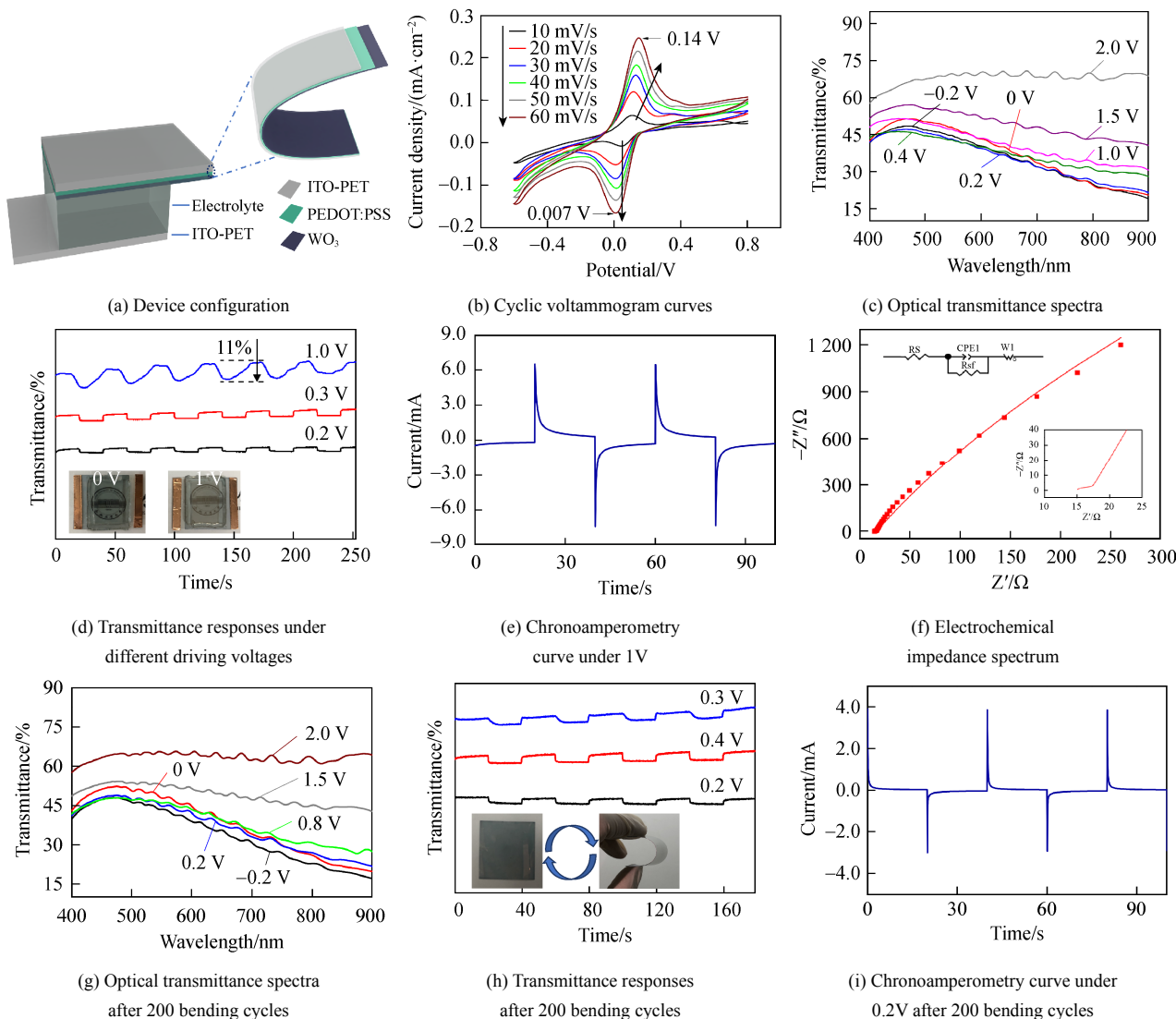


图 3 柔性 WO_x 电致变色器件的结构示意图与性能

Fig. 3 Configuration and performances of flexible WO_x electrochromic device

可弯曲性是柔性电致变色器件的另一项重要性能指标。为了评估器件的柔韧性, 将柔性 WO_x 薄膜($3.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$)连续弯折了 200 次(如图 3h 插图所示), 再测试其电致变色性能。由紫外-可见光谱可以看出(图 3g), 在经过 200 次弯折后, 器件的透光率和光调制保持率分别为 64.5% 和 88%, 多次弯折没有造成器件光学性能的衰退。依据原位透光率和电流随时间的响应图(图 3h 和图 3i), 可计算出柔性 WO_x 电致变色器件在 0.2 V 驱动电压下的着色效率仍达 $116.2 \text{ cm}^2/\text{C}$, 表明采用本

方法所制备的柔性 WO_x 电致变色器件具有良好的柔韧性。

2.4 乙醇胺强化解离 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的机理

如图 4a 所示, 由于采用化学法合成的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 材料为微米级且团聚严重, 难以在水中分散。而添加极少量的乙醇胺即可将 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片解离分散, 可观察到明显的丁达尔现象。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片在乙醇胺的作用下发生解离, 形成均匀的 WO_x 纳米颗粒, 有利于低温下液相成膜制备柔性 WO_x 薄膜^[26-27]。由于薄膜由 WO_x 颗粒组装而成, 薄膜表

面具有多孔特征, 有利于 H_2SO_4 电解液的充分渗透和 H^+ 的快速脱嵌。

在组装成电致变色器件且未施加任何电压的情况下, 器件呈现出淡蓝色, 2 个电极的电压差约

0.29 V, 即发生了一定的自着色现象, 化学反应如式(2)中的着色过程所示。经首次电致变色循环后, WO_x 薄膜即发生(2)式中的可逆反应过程。

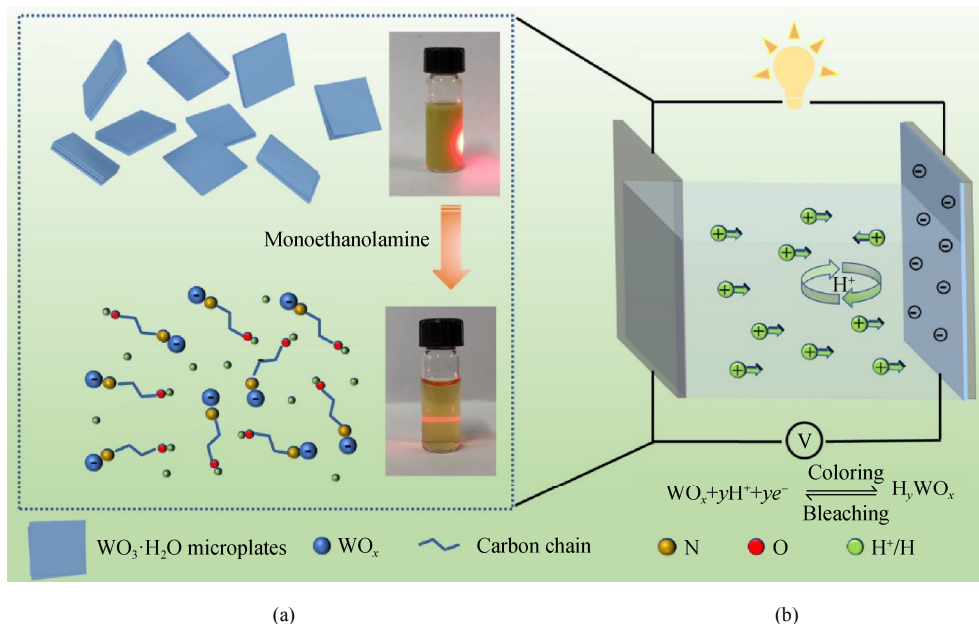


图4 (a) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的乙醇胺强化解离机理和(b)电致变色器件原理图

Fig. 4 (a) Monoethanolamine-intensified dissociation mechanism of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates; (b) Working principle of flexible WO_x electrochromic device

研究发现, 与乙醇胺类似, 丙胺、二乙胺等几种胺类也可以实现 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的强化解离, 分散液在静置 2 个月后的无明显的沉淀产生, 表明胺对 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片具有高效的强化解离作用。我们结合 XPS 和 NMR 技术对 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的乙醇胺强化解离机理进行了研究。由图 5a 可见, 乙醇胺强化解离后的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片样品出现了明显的 N 1s 峰, 表明乙醇胺被吸附在 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 材料表面。由 W 的 4f 谱中可观察到分别属于 W^{6+} 和 W^{5+} 的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 特征峰^[28–29], 表明所合成的样品中含有氧缺陷, 与 XRD 谱分析结果一致, 即样品中含有少量带氧缺陷的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 成分(图 5b)。而在乙醇胺解离后的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片样品中, W^{5+} 的特征峰消失, 可能是由于乙醇胺使 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片解离成小颗粒后表面的氧缺陷位点被胺分子占据所致。对比分析解离前后的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的 O 1s 谱可知, 解离后的样品出现了属于 N—O 的成分(图 5c), 而 N 1s 谱中也可以看到 2 种不同的 N, 其中低结合能处的成分来自胺分子中的 C—N 键, 而高结合能处的成分来自 N—O 键^[30](图 5d), 可能是表面吸附的一部分乙醇胺被氧化所致。

为了进一步阐明 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的胺强化解离机理, 将乙醇胺、丙胺、乙二胺强化解离后的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片分散液分别稀释于氘代二甲基亚砜中进行 ^1H NMR 测试。由图 5e~图 5g 可知, 与纯胺相比, 胺分子在吸附到 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片表面后其 ^1H NMR 峰主要发生 2 个变化特征: 1) ^1H NMR 半峰宽增加; 2) 峰位置向低场偏移, 且越靠近胺基的 ^1H NMR 峰偏移越大。半峰宽增大是因为胺吸附到 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片表面后, 配体基团发生横向弛豫引起的^[31–32]。而峰位置向低场偏移的原因可能是胺分子吸附在 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片表面的过程中自由态和结合态胺分子之间发生了动态交换, 导致质子旋转自由度降低^[33]。光谱分析结果表明, 胺分子可通过胺基官能团有效地吸附在 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片表面。

此外, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片分散液的 Zeta 电位分析结果表明(表 1), 采用乙醇胺、丙胺、乙二胺、三乙胺强化解离 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片后其表面负电荷显著增多, 增强的静电斥力导致 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片发生解离, 有利于最终获得高度分散且稳定的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分散液。

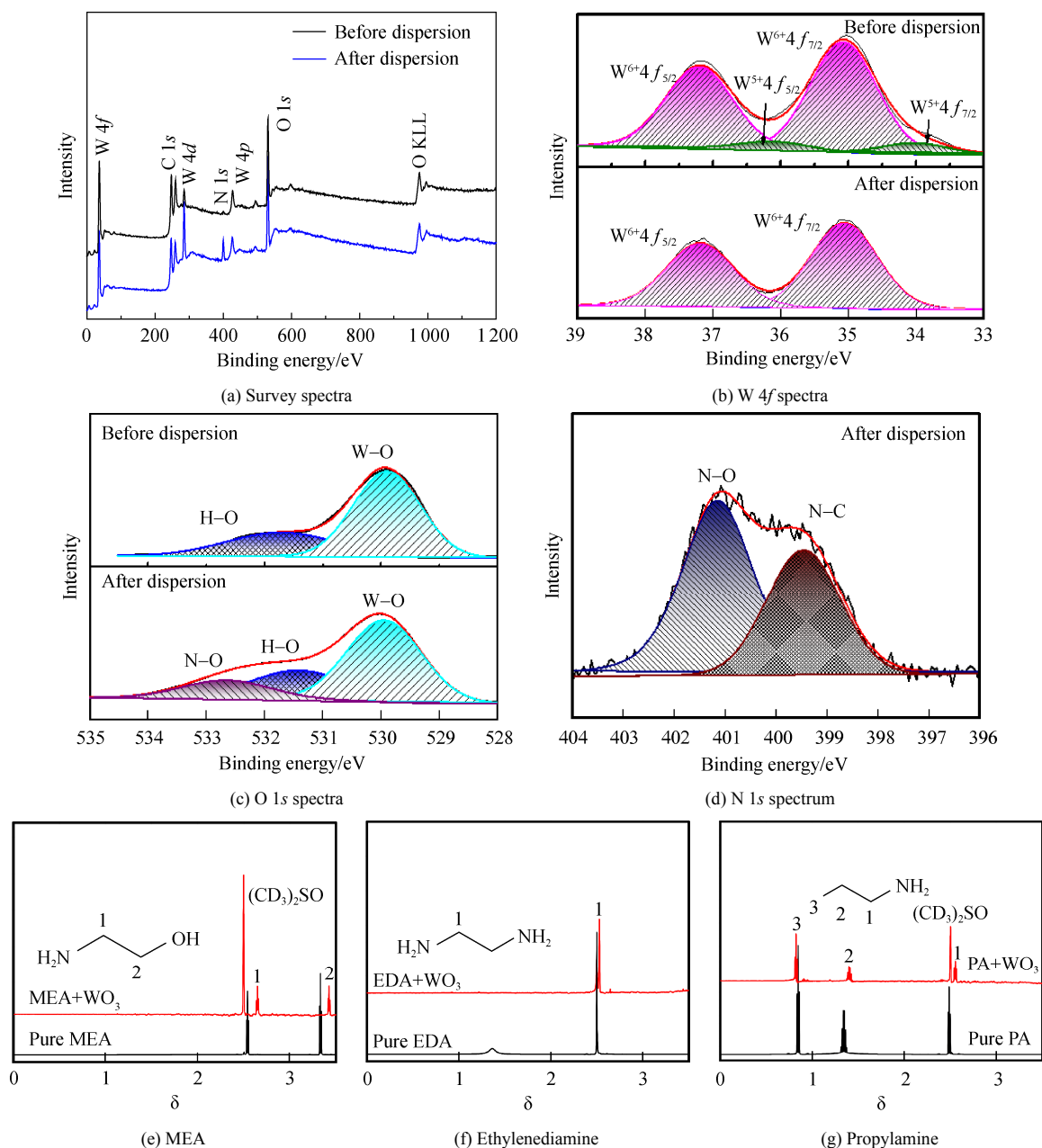


图 5 胺强化解离 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的 X 光电子能谱和 ^1H 核磁共振谱
Fig. 5 XPS spectra and ^1H NMR spectra for $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ after amine-intensified dissociation

表 1 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片在胺强化解离前后的 Zeta 电位
Table 1 Zeta potentials for $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates before and after amine-intensified dissociation

Sample	Zeta Potential/V	
	Before	After
Monoethanolamine	-11.47	-104.0
Propylamine	-11.47	-98.6
Triethylamine	-11.47	-119.0
Ethylenediamine	-11.47	-83.7

3 结论

本研究提出了乙醇胺强化解离 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的新方法, 研究了乙醇胺等胺类强化解离

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片的机理, 在此基础上制备的柔性 WO_x 薄膜表现出良好的电致变色性能。主要研究结论为:

1) XPS 和 NMR 光谱分析结果表明胺类可通过胺基官能团在 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片表面发生有效吸附, 导致表面负电荷增多, 静电斥力使 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米片发生解离, 胺类可起到强化分散的效果。

2) 采用胺强化解离方法制备的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒分散液具有良好的分散性和稳定性, 有利于采用旋转涂布法制备柔性 WO_x 薄膜。

3) 由于本方法制备的柔性 WO_x 薄膜具有多孔特性, 有利于电解液的快速渗透和电解质离子的快

速嵌入脱出, 因此柔性 WO_x 电致变色器件表现出较高的光学对比度, 快速的变色响应和较高的着色效率。

参考文献:

- [1] 王印庚, 王立坤, 蔡文豪, 等. 普鲁士蓝基电致变色薄膜制备及性能的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1157–1166.
WANG Yingeng, WANG Likun, CAI Wenhao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1157–1166.
- [2] 王金敏, 后丽君, 马董云. 氧化钨电致变色材料与器件[J]. 无机材料学报, 2021, 36(5): 461–470.
WANG Jinmin, HOU Lijun, MA Dongyun. J Inorg Mater(in Chinese), 2021, 36(5): 461–470.
- [3] 代强, 刘静, 汪洪. 反应磁控溅射氧化钨电致变色薄膜结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 978–986.
DAI Qiang, LIU Jing, WANG Hong. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 978–986.
- [4] WANG L K, LIU Y, HAN G R, et al. Controllable synthesis of hexagonal WO_3 nanorod-cluster films with high electrochromic performance in NIR range[J]. J Alloys Compd, 2021, 890: 161833.
- [5] 方华靖, 赵泽天, 武文婷, 等. 柔性电致变色器件研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(2): 140–151.
FANG Huajing, ZHAO Zetian, WU Wenting, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2021, 36(2): 140–151.
- [6] HUANG Y, WANG B S, CHEN F X, et al. Electrochromic materials based on ions insertion and extraction[J]. Adv Opt Mater, 2021, 10(4): 2101783.
- [7] Eh A L S, TAN A W M, CHENG X, et al. Recent advances in flexible electrochromic devices: Prerequisites, challenges, and prospects[J]. Energy Technol, 2018, 6(1): 33–45.
- [8] 文哲, 王美涵, 雷浩, 等. 基于柔性衬底 WO_3 薄膜的制备及其电致变色器件研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11069–11075.
WEN Zhe, WANG Meihan, LEI Hao, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2020, 51(11): 11069–11075.
- [9] WANG Y N, MENG Z H, CHEN H, et al. Pulsed electrochemical deposition of porous WO_3 on silver networks for highly flexible electrochromic devices[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(7): 1966–1973.
- [10] POLYAKOV B, BUTANOV S, OGURCOVS A, et al. Unraveling the structure and properties of layered and mixed ReO_3 - WO_3 thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering[J]. ACS Omega, 2022, 7(2): 1827–1837.
- [11] ZHAO W K, ZHAO Y, YANG Y, et al. Direct regulation of O/W stoichiometric ratio and microstructure in tungsten oxide electrochromic films by Ar pressure using oxide target sputtering[J]. Phys Status Solidi A, 2020, 217(8): 1900999.
- [12] LI H Z, CHEN J W, CUI M Q, et al. Spray coated ultrathin films from aqueous tungsten molybdenum oxide nanoparticle ink for high contrast electrochromic applications[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(1): 33–38.
- [13] LI H Z, MCRAE L, FIRBY C J, et al. Rechargeable aqueous electrochromic batteries utilizing Ti-substituted tungsten molybdenum oxide based Zn^{2+} ion intercalation cathodes[J]. Adv Mater, 2019, 31(15): 1807065.
- [14] SZYMAŃSKI J T, ROBERTS A C. The crystal structure of tungstite, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Can Mineral, 1984, 22: 681–688.
- [15] LI F, GONG H Y, WANG Y, et al. Enhanced activity, durability and anti-poisoning property of $\text{Pt}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ for methanol oxidation with a sub-stoichiometric tungsten oxide $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ support[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(47): 20154–20163.
- [16] LAMIRE M, LABBE P, GOREAUD M, et al. Refinement et nouvelle analyse de la structure de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [J]. Rev Chim Miner, 1987, 24: 369–381.
- [17] WANG M, XING X, PEREPICHKA I F, et al. Electrochromic smart windows can achieve an absolute private state through thermochromically engineered electrolyte[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(21): 1900433.
- [18] ZHEN Y P, JELLE B P, GAO T. Electrochromic properties of WO_3 thin films: The role of film thickness[J]. Anal Sci Adv, 2020, 1(2): 124–131.
- [19] BESSINGER D, MUGGLI K, BEETZ M, et al. Fast-switching vis-IR electrochromic covalent organic frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(19): 7351–7357.
- [20] ZHANG J, TU J P, XIA X H, et al. Hydrothermally synthesized WO_3 nanowire arrays with highly improved electrochromic performance[J]. J Mater Chem, 2011, 21(14): 5492–5498.
- [21] QI Y Y, QIN K Y, ZOU Y J, et al. Flexible electrochromic thin films with ultrafast response based on exfoliated V_2O_5 nanosheets/graphene oxide via layer-by-layer assembly[J]. Appl Surf Sci, 2020, 514: 145950.
- [22] PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G, VIJAYAKUMAR S. Sol-Gel coated WO_3 thin films based complementary electrochromic smart windows[J]. Mater Lett, 2021, 296: 129881.
- [23] LV X J, XU L B, QIAN L, et al. A conjugated copolymer bearing imidazolium-based ionic liquid: electrochemical synthesis and electrochromic properties[J]. Chinese J Polym Sci, 2021, 39: 537–544.
- [24] MOHAMMAD-HOSSEINPOUR M, YOURDKHANI A, POURSALEHI R. Fast-switching electrochromic response of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ of plate-like particles synthesized by liquid phase deposition[J]. J Alloys Compd, 2021, 879: 160418.
- [25] ZHAO Q, FANG Y S, QIAO K, et al. Printing of WO_3/ITO nanocomposite electrochromic smart windows[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2019, 194(A1-A4): 95–102.
- [26] MERCIER D, ROUCHAUD J, BARTHES-LABROUSSE M G. Interaction of amines with native aluminum oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases[J]. Appl Surf Sci, 2008(20), 30: 6495–6503.
- [27] CHARU G, JAVAID S, SUBHO M. Amine-terminated ionic liquid modified magnetic graphene oxide (MGO-IL-NH2): A highly efficient and reusable nanocatalyst for the synthesis of 3-Amino alkylated indoles[J]. Chem Select, 2020, 5(14): 4337–4346.
- [28] YOU L Z, LIU B, LIU T, et al. Organic solar cells based on $\text{WO}_{2.72}$ nanowire anode buffer layer with enhanced power conversion efficiency and ambient stability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(14): 12629–12636.
- [29] CHANG Y H, WANG Z G, SHI Y E, et al. Hydrophobic $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ mesocrystal on hydrophilic PTFE membrane as an efficient solar steam generation device under one sun[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(23): 10939–10946.
- [30] OSPINA R, ESCOBAR-RINCÓN, ARANGO P J, et al. Structural and chemical composition analysis of WCN produced by pulsed vacuum arc discharge[J]. Surf Coat Technol, 2013, 232: 96–100.
- [31] ROO J D, YAZDANI N, DRIJVERS E, et al. Probing solvent-ligand interactions in colloidal nanocrystals by the NMR line broadening[J]. Chem Mater, 2018, 30(15): 5485–5492.
- [32] CHEN Z X, XIE Q N, DING J X, et al. Instant postsynthesis aqueous dispersion of Sb-Doped SnO_2 nanocrystals: The synergy between small-molecule amine and sb dopant ratio[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(26): 29937–29945.
- [33] HENS Z, MARTINS J C. A solution NMR toolbox for characterizing the surface chemistry of colloidal nanocrystals[J]. Chem Mater, 2013, 25(8): 1211–1221.