

电子化学品

塑料基 TiO_2 电致变色薄膜制备及性能研究

李再轲 肖加余 曾竟成

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘 要 采用溶胶-凝胶法分别在镀有 ITO 透明电极的玻璃和塑料基体上制备了 TiO_2 电致变色薄膜, 对比研究了不同基体上溶胶的成膜性及薄膜的电致变色性能。结果表明: 在相对湿度低于 15 % 的环境中, 采用 0.4 mol/L 的溶胶可以通过多次提拉制得表面光洁的较厚透明 TiO_2 薄膜; 随热处理温度的升高, 薄膜的电色可逆性变好, 循环寿命变大, 但离子储存能力下降; 塑料基 TiO_2 薄膜与相同条件下制备的玻璃基薄膜具有相似的性能, 呈现出较弱的阴极电致变色效应和较强的 Li^+ 储存能力, 有望用作柔性电致变色器件的对电极。

关键词 TiO_2 薄膜, 电致变色, 溶胶-凝胶, PET/ITO, 柔性电致变色器件

Preparation and performance of electrochromic TiO_2 films on plastic substrate

Li Zaike Xiao Jiayu Zeng Jingcheng

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Electrochromic TiO_2 films were prepared on the PET/ITO and Glass/ITO substrates by the sol-gel method. The formability and electrochromic performance of the films on different substrates were compared. The thick transparent TiO_2 films can be prepared successfully with the sol concentration of 0.4M under 15 % relative humidity. The electrochromic reversibility and cycle life increased sharply with the annealing temperature increased, while its capacity of saving ions decreased. Sample based on PET/ITO revealed weak cathodic colouration and strong capability of saving lithium ions. It may be used as counter electrode in a flexible electrochromic device.

Key words TiO_2 film, electrochrominance, sol-gel, PET/ITO, flexible electrochromic device

自 1969 年 Deb 发现非晶态 WO_3 薄膜的电致变色效应以来, 电致变色材料作为一种重要的智能材料越来越引起人们的关注。特别是 80 年代以后, 随着人口增长和能源危机的加剧, 电致变色“灵巧窗”作为一种节约能源的重要手段更是受到世界各国的普遍重视。目前, 美国^[1]、希腊^[2,3]等国已对电致变色窗的节能效果展开评价。结果显示, 采用“灵巧窗”可节约能量 44 %~59 %。然而, 成本过高一直是制约其推广应用的一个重要因素。柔性“灵巧窗

帘”可以大幅度降低“灵巧窗”的制作成本, 应用方式也更为灵活。柔性电致变色器件在军事上也展现出令人遐想的应用前景, 如可用来制作变色头盔、武器装备的“变色外套”和“隐身衣”等。对于柔性电致变色器件的研制, 欧盟^[4]走在世界的前列。

电致变色器件中, 对电极要求有足够高的电荷容量和透明度。目前研究较多的对电极材料有 TiO_2 、 NiO ^[5]、 IrO_2 ^[6], 普鲁士蓝以及聚苯胺^[7]等。其中, TiO_2 具有变色幅度小、光学透过率高、化学稳

作者简介: 李再轲(1972 -), 男, 在职博士, 主要从事电致变色材料方面的研究。

定性好以及机械性能高等特点,被认为是制作电致变色器件对电极的首选材料。柔性基体薄膜的制备一般采用磁控溅射^[8]、电子束蒸发等物理方法,但设备昂贵、原材料利用率低,成本较高。本研究采用溶胶-凝胶法,分别在导电塑料和导电玻璃上制备出 TiO_2 薄膜,对比研究了其电致变色性能。

1 实验部分

1.1 溶胶制备

以钛酸丁酯为前驱物,通过水解聚合制得 TiO_2 溶胶。所用原料有钛酸丁酯(分析纯,上海枫泾化工厂)、乙醇(分析纯)、冰醋酸(分析纯)和去离子水。制备过程如下:将 40mL 钛酸丁酯与 40mL 乙醇混溶,磁力搅拌 20min,记为 1# 溶液;将 5mL 水、15mL 冰醋酸、85mL 乙醇混溶,记为 2# 溶液;将 2# 溶液用滴液漏斗以 1 滴/s 的速度加入 1# 溶液中,滴加完毕后,继续搅拌 2h,得到黄色透明的 TiO_2 溶胶。取适量上述溶胶用无水乙醇稀释,得到不同浓度的 TiO_2 溶胶。试验发现,溶胶的稳定性与浓度成反比,浓度越大,稳定性越差。0.6mol/L 溶胶凝胶时间为 10d,0.4mol/L 的约为 20d,而 0.2mol/L 的溶胶经 2 个月仍没有发生沉淀、浑浊和凝胶等现象。

取 0.4mol/L 的 TiO_2 溶胶 5mL 置于玻璃皿中,在 40℃下用真空干燥箱真空干燥 12h,制得 TiO_2 干凝胶,进行 TGDTA 分析。

1.2 薄膜制备

将镀有 ITO 膜的 PET 基片(200Ω/□,三才光电有限责任公司)和玻璃基片(15Ω/□,深圳南玻科技股份有限公司)清洗干净,置于 TiO_2 溶胶中浸渍 5min,用自制的可变速提拉装置以 2mm/s 速度匀速提拉,在不同相对湿度(用除湿机和空调联合控制)的空气中干燥 20min;然后重复浸渍、提拉、干燥,观察其制备较厚薄膜的可能性;最后将上述凝胶膜放入程控电炉中进行热处理,制得 TiO_2 薄膜样品。其中,塑料基薄膜的热处理温度为 120℃,玻璃基薄膜为 120℃、350℃和 450℃,保温时间皆为 1h,升温速度为 3℃/min,炉冷。

1.3 性能测试

用 WRT-1 型差热分析仪测试凝胶的 TGDTA 曲线;用 FEI 公司的 Sirion200 型场发射扫描电镜观察薄膜的表面形貌;用 S24PC 型可见光分光光度计测量薄膜的透射光谱;以 Pt 片为对电极,饱和甘汞电极作参比电极,1mol/L 的 LiClO_4 碳酸丙烯酯溶

液为电解质,采用三电极法在美国 AUTOLAB-PGSTA T30 型电化学工作站上测试薄膜的伏安曲线,扫描速度为 50mV/s,三角波形扫描。

2 结果与讨论

2.1 成膜性

用不同浓度的溶胶分别对洗净的导电玻璃和导电塑料镀膜发现,无论何种浓度的溶胶在导电玻璃基体上都可形成表面光洁透明的 TiO_2 薄膜。而对 PET/ITO 基体则不同,当浓度为 0.6mol/L 时,凝胶膜干燥后形成粉末而与基体脱落;浓度为 0.4mol/L 时,与导电玻璃上的成膜性相似,形成光洁透明薄膜;当溶胶浓度低于 0.2g/mol 时,所成薄膜在塑料基体上开裂。作者认为发生上述现象的主要原因有二:一是有机溶剂分子对基体材料的溶解作用;二是填充于凝胶骨架空隙中液体表面张力所产生的毛细管力。玻璃的主要成分是硅酸盐,受有机溶剂的作用较小,前者的影响可以忽略。而 PET 是有机高分子聚合物,受乙醇等有机溶剂作用时,聚酯分子开始部分解旋,体积膨胀,随着凝胶过程中溶剂分子的迅速挥发,聚酯分子又开始蜷缩,产生较大的内应力(拉应力)。溶胶浓度较大时,一次镀膜所附着的溶胶较多,凝胶骨架间的空隙较小,毛细管力较大;溶胶浓度较小时,由于溶剂含量多,其对基体材料的作用成为主要因素。只有当溶胶的浓度适中时,此时毛细管力作用较小,钛醇盐的水解速率较慢,缩聚速率较大,在基体表面形成较大的凝胶网络,有效抵消 PET 基体收缩和毛细管力带来的影响,从而形成均匀薄膜。

实验还发现,环境湿度对薄膜的透明性有较大影响。随着环境相对湿度的增加,能制得透明 TiO_2 薄膜的最大浸渍次数逐渐减小。当相对湿度 < 15% 时,已经晾干的凝胶膜可以重复 20 次以上,从而制得较厚的透明膜;当相对湿度 > 70% 时,第二次浸渍、提拉后薄膜就变得模糊。 TiO_2 凝胶具有较强的吸水性,在相对湿度较大的环境中将吸附大量空气中的水分,薄膜浸渍溶胶时,这些吸附水会使溶胶快速水解而形成白色沉淀,降低薄膜的透光性。

2.2 TGDTA 及 SEM 分析

图 1 为 TiO_2 干凝胶在空气中的 TGDTA 曲线。其中 65℃的吸热峰是凝胶中的弱结合水以及乙醇、醋酸等小分子溶剂挥发引起,这一阶段的失重率约为 9%;185℃的吸热峰则是由于溶胶中的强结

合水脱附引起,失重约 23 %;287 °C 的放热峰是由溶胶中醇基被氧化所致,失重约 8 %;350 °C 的放热峰则归因于溶胶脱去其中的羟基,失重约 5 %;400 °C 时,凝胶开始结晶,430 °C 时达到峰值;而 508 °C 处的放热峰则是由凝胶所含有机物燃烧引起,因此热效应较大,峰更尖锐。要获得性能理想的薄膜,选择恰当的热处理制度至关重要,对于非晶态 TiO_2 ,应将热处理温度设定在 185 ~ 400 °C 的温度区间内,430 °C 以上热处理可以得到晶态 TiO_2 。上述结论也与相关文献^[9,10]报道的结果相一致。

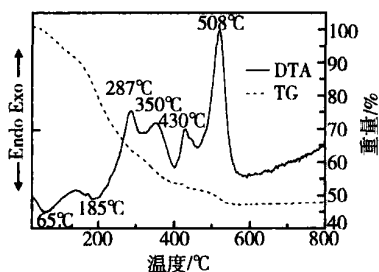


图 1 TiO_2 干凝胶的 DTA-TG 曲线

采用 0.4 mol/L 溶胶在不同基体上制备的 TiO_2 薄膜,表面都十分均匀、平整,其 SEM 形貌如图 2 所示。由图可看出,玻璃基 TiO_2 薄膜比较致密, TiO_2 微粒呈球形,粒径分布均匀,平均有 8 nm;而塑料基薄膜中存在网状分布的空隙,粒子半径较大且分布不均,最大的有 35 nm,最小的有 9 nm,平均为 16 nm,

主要集中在 13 ~ 20 nm 之间。塑料基薄膜上空隙的存在进一步证实了溶剂对有机基体溶解侵蚀的论断。而粒径大小的差异,可能是由于二者具有不同的生长机制所引起。

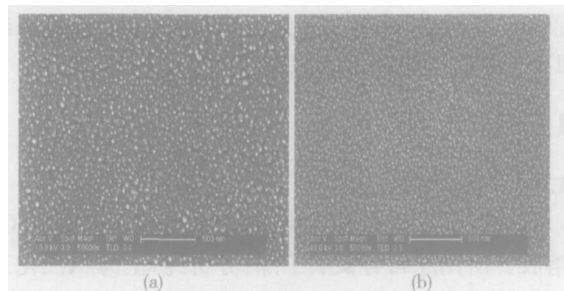


图 2 TiO_2 薄膜的 SEM 形貌

a - PET/ITO 基;b - Glass/ITO 基

2.3 电致变色性能

图 3 为 TiO_2 薄膜的循环伏安曲线。对比图 3 (a) 和图 3 (b) 可以看出,基体材料的差异对薄膜的电化学性能没有太大影响,二者都没有出现阴极注入电流峰,仅有较明显的阳极抽出峰。但塑料基 TiO_2 薄膜的阳极抽出电流峰的峰电位和阴极电流的起始电位都比玻璃基的要大,前者分别是 - 0.55 V 和 - 0.81 V,后者则分别是 - 0.45 V、- 0.76 V,表明 Li^+ 在导电玻璃基 TiO_2 薄膜中的注入和抽取更为容易。这可能是由于导电玻璃比导电塑料的电阻率小所致。对比图 3 (b)、图 3 (c) 和图 3 (d) 发

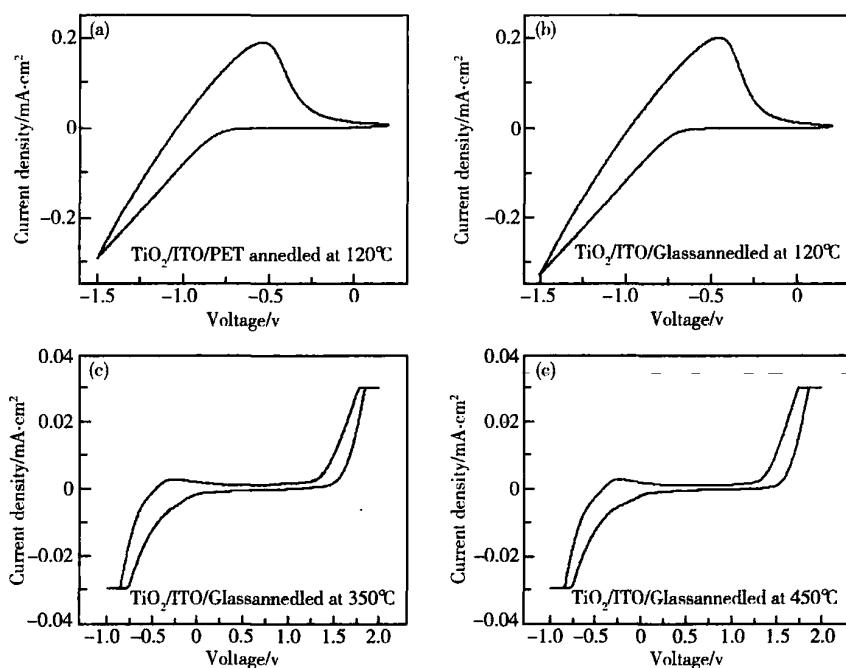


图 3 TiO_2 薄膜的循环伏安曲线

现,热处理温度对薄膜的电化学性能有较大影响,经 350 °C和 450 °C热处理的 TiO₂ 薄膜,既没有阴极注入峰,也没有明显得阳极抽出峰。由上一节分析得知,凝胶膜经不同温度的热处理后具有不同的成分和结构,120 °C热处理时,TiO₂ 凝胶仅失去其中的弱结合水及有机溶剂等小分子,其中仍含有大量溶胶反应生成的高分子,这些高分子物质在薄膜中形成骨架结构,因此更有利于 Li⁺ 的嵌入和抽取。但另一方面,这些有机骨架在有机电解质中不断溶解,使薄膜寿命降低。实验发现,上述薄膜经 50 次电化学循环后就开始从基体剥落。薄膜经 350 °C热处理,有机物几乎完全分裂,形成无定形 TiO₂,经 450 °C热处理,薄膜开始结晶并进一步致密化,致使阳极电流和阴极电流的起始电位都相应增加,薄膜的寿命也随着有机物的分解而急剧增大,经 450 °C热处理 1h 的 TiO₂ 薄膜,1000 次循环后仍然与基体粘接良好。

电致变色材料的变色可逆性常用 K 值进行定量描述,其定义为: $K = Q_{\text{ex}} / Q_{\text{in}}$, 其中 Q_{ex} 、 Q_{in} 分别为致色/退色过程中注入/抽取的电荷量。K 值越接近于 1,可逆性越好。上述值的计算结果见表 1。由表可看出,所制备的 TiO₂ 薄膜具有较强的 Li⁺ 储存能力,最高可达 16.77mC/cm²,最低也有 6.61mC/cm²。同时,随着热处理温度的升高,薄膜所注入和抽取的电荷密度逐渐减小,K 值逐渐升高。

表明薄膜储存电荷的能力随热处理温度的升高而降低,但电色可逆性却在升高。如何在提高薄膜离子储存能力的同时,提高其电色可逆性及使用寿命,值得进一步研究。

表 1 TiO₂ 薄膜注入、抽取电荷量

项目	基材			
	PET/ ITO	Glass/ ITO	Glass/ ITO	Glass/ ITO
温度/ °C	120	120	350	450
注入电荷量 / mC · cm ⁻²	16.77	14.12	6.65	6.61
抽取电荷量 / mC · cm ⁻²	8.01	7.98	6.31	6.40
K 值	48	56	95	97

初始态的 TiO₂ 薄膜均为无色。图 4(a) 和图 4(b) 分别为 PET/ ITO 和 Glass/ ITO 基 TiO₂ 薄膜制备态、着色态和退色态的可见光透射光谱,着、退色电压分别为 - 1.5V 和 + 1.5V。由图可看出,TiO₂ 薄膜具有较弱的阴极着色效应,在整个可见光波段的平均透过率变化 ΔT 约为 8%,着色态时略显蓝色。对经 350 °C和 450 °C热处理的玻璃基 TiO₂ 薄膜,其电致变色效应更弱,从外观上几乎看不出颜色变化。

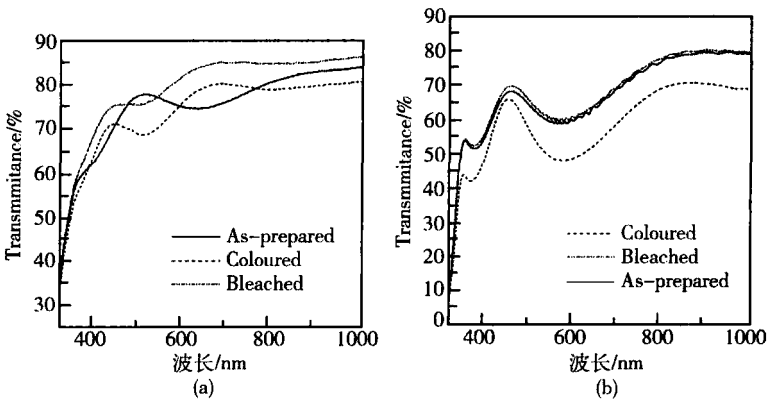


图 4 TiO₂ 薄膜可见光光谱透过率曲线
a - PET/ ITO 基;b - Glass/ ITO 基

3 结 论

(1) 溶胶浓度和环境相对湿度对塑料基 TiO₂ 薄膜的成膜性有较大影响,适宜的镀膜条件分别为 0.4mol/L 和 <15 %的相对湿度。

(2) 随着热处理温度的升高,薄膜储存电荷的能力下降,电色可逆性和循环寿命升高。

(3) 塑料基 TiO₂ 薄膜与相同条件下制备的玻璃基薄膜性能相似,具有较弱的阴极电致变色效应和较强的 Li⁺ 储存能力,可望用作柔性电致变色器件的对电极。

参考文献

- [1] Lee E S, DiBartolomeo D L, Selkowitz S E. Energy and Buildings, 2006, 38:30-44.
- [2] Syrrakou E, Papaefthimiou S, Yianoulis P. Science of the Total Environment, 2006, 359: 267-282.
- [3] Papaefthimiou S, Syrrakou E, Yianoulis P. Thin Solid Films, 2006, 502: 257-264.
- [4] Antinucci M, Ferriolo A, Chevalier B. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 39:271-287.
- [5] Weifeng C, Shu-yi W, Yi-fang F. Materials Letters, 2006, 60(6):790-795.
- [6] Patil P S, Kwar R K, Sadale S B. Applied Surface Science, 2005, 249(1-4):367-374.
- [7] Bjorn P J, Georg H. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999, 58:277-286.
- [8] Dumitriu D, Bally C, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 25:83.
- [9] Burgos M, Langlet M. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 1267-276.
- [10] Koelsch M, Cassaignon S, Guillemoles J F, Jolivet J P. Thin Solid Films, 2002, 403-404: 312-319.

收稿日期:2006-05-26

修稿日期:2006-06-12

(上接第42页)

相对于不饱和化合物来说, H_2 吸附都要弱得多, 因此, 形成金属-氢(M-H)吸附键的难易程度对催化性能的影响是很大的。从以上分析表明, 镍和 CNTs 的协同作用可以更容易地使 H_2 中牢固的 δ 键松弛、断裂而形成吸附的 H 原子, 然后与吸附的苯分子反应。

通过热稳定性实验还发现, 催化剂在 N_2 保护下, 在 973 K 停留 1 h 后再降到 423 K 时, Ni/CNTs 的催化活性没有很大的变化, 苯的摩尔转化率由 100% 降到了 98.91%, 而 Ni/ γ - Al_2O_3 则变化相对较大, 由 17.2% 下降到了 10.0%。这一方面是由于 CNTs 具有较强的耐热性能并有“氢溢流现象”使得催化剂具有良好的反应活性; 另一方面是由于 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂在高温下可能生成了 $NiAl_2O_4$ 尖晶石结构^[9]而降低了活性中心的数量, 因而活性下降。

3 结 论

(1) 镍修饰的 CNTs 上, 由于“氢溢流”的产生, 使得 Ni/CNTs 比同条件下的 Ni/ γ - Al_2O_3 具有更好的苯加氢活性。

(2) 由于 CNTs 的特有的电子性、传热性能, 使得 Ni/CNTs 具有优良的抗硫性和热稳定性。

参考文献

- [1] Planeiz J M, Coustel N, Brotons V, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1994, 116:7935.
- [2] Che G, Lakshmi B B, Martin C R, [J]. Langmuir, 1999, 15, 750.
- [3] 范崇政, 吴佑实, 张庶元等. [J]. 中国科学技术大学学报, 1995, 25:500.
- [4] Renzhong Wei, Fengyi Li, Ju Yan. [J]. Journal of Nature Gas Chemistry, 2005, 14(3):173.
- [5] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A. [J]. Nature, 1997, 386:377.
- [6] Ebbesen T W, Hiura H, Bisher M E, et. al. [J]. Adv Mater, 1996, 8(2):155.
- [7] 金亚旭, 刘宗健, 徐铸德等. [J]. 物理化学学报, 2002, 18(5):459.
- [8] 杨咏来, 徐恒泳, 李文钊. [J]. 物理化学学报, 2002, 18(4):321.
- [9] 黄海燕, 沈志红. [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1999, 23(6):67.

收稿日期:2006-04-30

欢迎订阅

欢迎来稿

欢迎刊登广告