

纳米 WO_3 块体材料的电致变色效应^{*}

羊新胜 王 豫 董 亮 张 锋 齐立桢

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2003 年 11 月 5 日收到 2004 年 1 月 7 日收到修改稿)

WO_3 薄膜能够通过电、光、热变色. 实验发现纳米 WO_3 块材具有明显的常规块材不具有的电致变色特性, 即当样品中有电流通过时, 样品从负极到正极颜色由黄色变为深蓝色. 变色前后样品的显微形貌和相结构都没有明显变化. x 射线光电子能谱说明变色后的样品中出现了低价的钨离子 (W^{5+}). 根据实验结果, 变色过程被认为是一种电子注入效应. 纳米样品中的高价钨离子 (W^{6+}) 因为纳米材料的表面效应而具有足够大的活性, 能与电子结合生成低价的离子, 从而使样品变色.

关键词: WO_3 块材, 纳米材料, 电致变色

PACC: 7280J, 6146

1. 引 言

三氧化钨 (WO_3) 是一种重要的光、电变色材料, 在智能窗户 (smart windows) 大面积显示器件、光开关器件、信息存储器件等方面有着很好的应用前景^[1-3]. 自从 Deb^[4] 首先报道了 WO_3 薄膜在室温下的电致变色现象后, 人们对此进行了大量的研究, 也取得了许多卓有成效的成果. 一般认为, WO_3 薄膜的变色过程可以用双电荷注入模型来解释^[1], 当离子注入到氧化钨薄膜中时, 部分 +6 价的 W 离子被还原为 +5 价, 薄膜由无色变为蓝色, 而当离子抽出时, 就会退色^[1,5].

然而, 大量的工作都是研究薄膜的变色效应, 只有赵岩等^[6]报道了 WO_3 块体材料的激光变色现象. 到目前为止, 我们还没有见到 WO_3 块体材料电致变色的报道. 实际上, 实验结果表明, 常规的微米级 WO_3 块体材料并不存在电致变色现象. 最近我们发现, 当 WO_3 的晶粒尺寸降到纳米量级后, 其块体材料具有明显的电致变色效应. 这个结果不但丰富了电致变色领域的研究, 为其提供了新的研究对象, 而且进一步说明了纳米体系与常规材料性能的巨大差异.

2. 实验及结果

纳米 WO_3 粉体的制备采用湿化学方法^[7], 其粉体晶粒尺寸约为 15 nm. 为了观察纳米块材的电致变色效应, 将制成的粉末在 20 MPa 压力下压成直径为 10 mm, 厚度为 2 mm 的圆片, 然后在空气中 450℃ 下退火 10 min. 采用不锈钢金属电极, 样品和电极采用压接的方式接触, 如图 1 所示. 当外电路接通后 (在样品上施加的电压为 30 V, 相应的电流约为 30 mA), 经过一段时间, 可以观察到样品的颜色从负极开始变色, 由黄色变为深蓝色, 并逐渐向正极扩散. 改变施加在样品上的电压极性, 样品原来已变色的

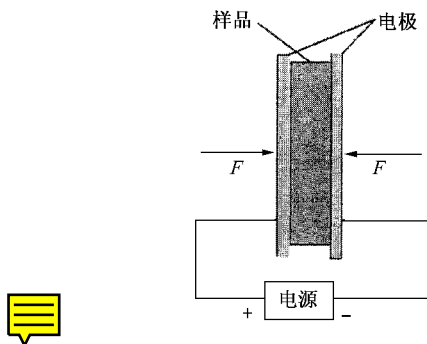


图 1 电极系统示意图 F 表示压力

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50277015) 和湖北省自然科学基金 (批准号 2002AB053) 资助的课题.

区域(新的正极)开始退色,并从新的负极(原来的正极)开始变色.同时,利用市售的 WO_3 粉(微米级)在同等条件下进行了比较实验,证明微米级的 WO_3 块体材料没有电致变色现象.

变色前后的样品用扫描电子显微镜(SEM)(JEOL JSM-5600)进行了观察(图 2).由图 2 可见,样品的表面形貌并没有明显的改变.这与激光变色的块体 WO_3 是不一样的.激光变色本质上是一种热致变色,会使样品的表面融化^[6],实际上是对样品在一定程度上的破坏.而电致变色不会对样品的微结构产生影响.

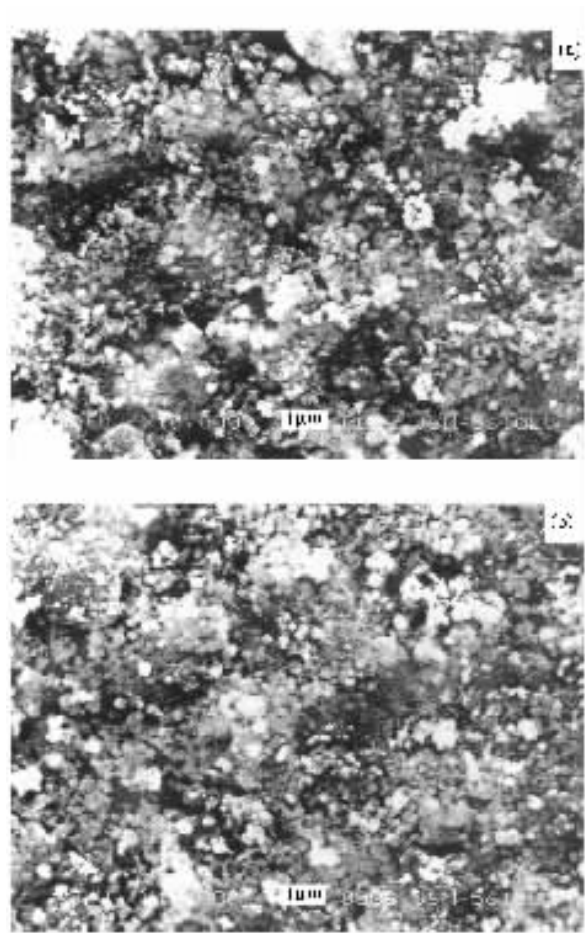


图 2 样品的 SEM 图 (a)变色前 (b)变色后

采用 x 射线衍射(XRD)(RIGAKU D/MAX-3C),对变色前后的样品进行了物相分析. XRD 结果如图 3 所示,变色后的样品相结构没有变化,仍为单斜相 WO_3 (monoclinic , $\gamma\text{-WO}_3$).这说明变色并不是因为材料的结构相变引起的.

利用 x 射线光电子能谱(XPS)(RIBER LAS-3000 MK-2)对样品进行了分析.图 4 是变色前后样品 W4f

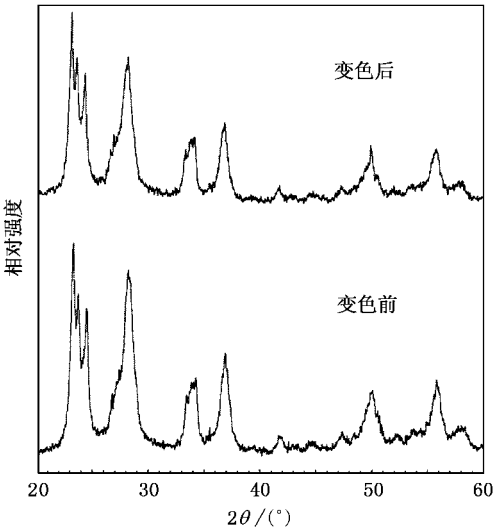


图 3 样品的 XRD 图

能级的 XPS 图.变色前的样品中只存在 W^{6+} 离子,其中 $\text{W}4\text{f}_{7/2}$ 和 $\text{W}4\text{f}_{5/2}$ 的结合能分别是 35.6 和 37.7 eV.变色后这两个峰的位置基本不变,但形状有些改变.根据相关文献^[8-10]的分析方法,可知变色的样品中还存在 W^{5+} 离子(相应的 $\text{W}4\text{f}_{7/2}$ 和 $\text{W}4\text{f}_{5/2}$ 的结合能分别是 34.9 和 37.1 eV).

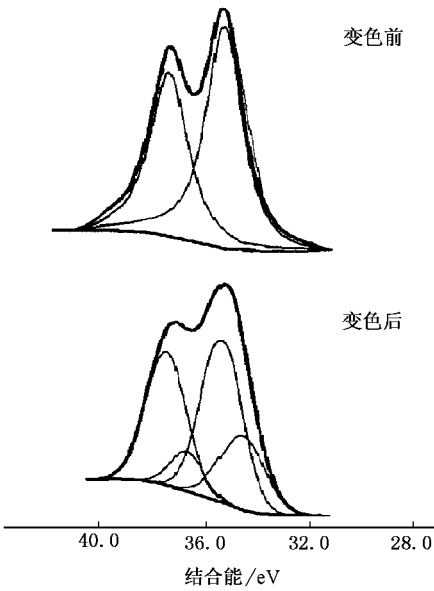


图 4 变色前和变色后样品的 XPS 图(W4f 能级)

根据以上的实验结果,我们认为,纳米 WO_3 的电致变色是一种电子注入效应.即 + 6 价的 W 离子从负电极获得一个电子而被还原为 + 5 价,如下式所示:



低价 W 离子的出现使得样品变色. 靠近电极的离子可以把它获得的电子传给相近的离子, 并重新从电极获得电子. 这个过程不断进行, 使得样品的颜色从负极到正极不断变色. 退色是因为低价离子失去电子重新变为高价, 相当于是上述过程的逆反应.

我们看到, 常规的 WO_3 块材没有电致变色现象, 而纳米 WO_3 块材有明显的电致变色效应. 这是由于纳米材料具有的表面效应^[11, 12], 使得处于晶粒表面的 W^{6+} 与常规样品中的相比具有更高的活性, 从而可以与电子结合变为低价的离子使样品变色. 而常规样品中 W^{6+} 离子活性不够, 不能变为低价离子, 所以样品不能变色. 纳米材料与常规材料在尺度上的差异, 导致了物理性能的巨大变化, 显示出纳米

材料的新颖性能.

3. 结 论

纳米 WO_3 块材显示出常规材料不具有的电致变色特性. 结构分析表明, 样品的显微形貌和相结构没有发生明显改变. 变色的物理机理是电子注入到材料之中, 由于纳米 WO_3 晶粒表面的 W 离子具有高度活性, 使一部分高价 W 离子变为低价, 从而导致材料颜色的变化. 由于可以通过简单地改变电压极性的方法来实现着色/退色状态的改变, 而且变色不会对材料的结构和外观等产生影响和破坏, 因此纳米 WO_3 块材的电致变色效应可能导致一些新的应用.

- [1] Granqvist C G 2000 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **60** 201
- [2] Bechinger C, Wirth E, Leiderer P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2834
- [3] Yao J N, Hashimoto K, Fujishima A 1992 *Nature* **355** 624
- [4] Deb S K 1973 *Philos. Mag.* **27** 801
- [5] Leftheriotis G, Papaefthimiou S *et al* 2001 *Thin Solid Films* **384** 298
- [6] Zhao Y, Feng Z C, Liang Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2227
- [7] Yang X S, Wang Y, Dong L *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** to be published
- [8] Siokou A, Leftheriotis G *et al* 2001 *Surface Science* **482—485** 294

- [9] Khyzhun O Y 2000 *J. Alloys Comp.* **305** 1
- [10] Dai F P, Lü S Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1003 (in Chinese)
[代富平、吕淑媛等 2003 物理学报 **52** 1003]
- [11] Zhang L D, Mou J M 2001 *Nanomaterial and Nanostructure* (Beijing: Science Press) pp61—63 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料和纳米结构(北京:科学出版社)第 61—63 页]
- [12] Xu H, Song Y P 2002 *Chin. Phys.* **11** 1294

Electrochromic effect of nanostructured WO_3 bulk^{*}

Yang Xin-Sheng Wang Yu Dong Liang Zhang Feng Qi Li-Zhen

(*Department of Physics , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China*)

(Received 5 November 2003 ; revised manuscript received 7 January 2004)

Abstract

WO_3 films are well known for the change of their color through electro- , photo- and thermo-chromism. We report here that the nanostructured WO_3 bulk has an obvious electrochromic effect , which does not exist in ordinary WO_3 bulk. The sample turns to a deep blue color upon changing from anode to cathode when external voltage is applied. There is no difference of the microstructure and phase structure between the colored and uncolored samples. X-ray photoelectron spectroscopy analysis shows that low valence state of tungsten ion(W^{5+}) existed in the colored samples. Based on the experimental results , it is concluded that the coloration is an electron-injection effect. The high valence state of tungsten ion(W^{6+}) in nanostructured WO_3 bulk has enough activity to combine with electron and turns to the low valence state counterpart because of the surface effects of nanostructured materials. As a consequence , the sample changes its color.

Keywords : WO_3 bulk , nanostructured materials , electrochromic

PACC : 7280J , 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50277015) and the Natural Science Foundation of Hubei Province , China (Grant No. 2002AB053).