



阴极电致变色薄膜和电致变色玻璃的制备方法

CN 101412588 B

摘要

本发明涉及阴极电致变色薄膜和电致变色玻璃的制备方法,以 H_2WO_4 粉末或 $Ni(NO_3)_2$ 粉末为原料,采用柠檬酸络合-聚合液相化学法制备出溶胶,然后使用浸渍涂覆工艺或旋转涂覆工艺在 ITO 玻璃基片上获得溶胶薄膜,经干燥聚合获得凝胶膜,再在 200-250°C 低温热处理获得阴极电致变色薄膜。将阴极电致变色薄膜做为阴极,以掺入 1% ZrO_2 纳米粉的 $LiClO_4$ -PC-PMMA 凝胶聚合物为离子导电层,以覆 TiO_2 薄膜的 ITO 玻璃为离子存储层做阳极,依次叠加复合在一起,并通过环氧树脂进行边缘包封,组装为具有电致变色性能的玻璃。本发明工艺简单、过程可控、制备温度低,该方法以国产无机物为原料,通过络合-聚合技术低温制备电致变色玻璃,对发展节能环保产业和显示器产业技术有重要现实意义。

说明

阴极电致变色薄膜和电致变色玻璃的制备方法技术领域

本发明属于功能材料领域,涉及一种阴极电致变色薄膜和电致变色玻璃的制备方法。背景技术

电致变色是指一些材料在电压或电流作用下,通过电子和离子的注入或抽取,从而发生氧化还原反应,在材料中形成色心或产生了带颜色的化合物,导致材料颜色发生可逆变化的现象。利用材料的电致变色特性可将其制成颜色及光强度可调的智能玻璃窗,选择性地对光的透射与反射等,来达到人为调节光照度或室内温度的目的。这种智能窗可广泛用于建筑、汽车、显示等领域,在能源日益紧缺的今天,引起人们的极大关注。

电致变色玻璃主要由透明导电层 (ITO 玻璃)、电致变色层、离子导电层、离子存储层组成,其中电致变色层(薄膜)材料是其中的关键因素,材料种类主要为过渡金属氧化物,如三氧化钨、五氧化二钒、氧化镍等。这种薄膜的制备的各种手段、方法层出不穷。从目前研究报导的情况看,大致有以下种类:

1. 物理法中磁控溅射、有真空热蒸发和脉冲激光沉积法等;
2. 化学法中溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、电泳沉积法等。

物理法制膜中首先要将金属氧化物原料烧结成靶材料,然后再用溅射制膜,此方法原料易得但制膜设备复杂昂贵,不适合产业化;化学制备方法中,如通常的溶胶-凝胶法是一种设备简单、成膜均匀以及易大面积制备的制备方法,但通常需要 400°C 以上的相对高温进行热处理。本发明利用一种新的方法——柠檬酸络合-聚合液相化学法,并且在较低温度下制备出阴极电致变色薄膜,进而组装出电致变色玻璃。



发明内容

本发明的目的是利用柠檬酸络合-聚合液相化学法,在相对低的温度下,在导电玻璃上制备具有阴极电致变色的氧化物薄膜,并通过与离子导电层、离子存储层组装成电致变色玻璃。本发明制备的阴极电致变色氧化物薄膜方法具有溶胶性能稳定、制备过程温度低、适合大面积制膜以及成本低等特点。

本发明是通过以下技术方案实现的。

本发明的阴极电致变色薄膜的制备方法,以 H_2WO_4 粉末或 $Ni(NO_3)_2$ 粉末为原料,采用柠檬酸络合-聚合液相化学法制备出溶胶,然后使用浸渍涂覆工艺或旋转涂覆工艺在 ITO 玻璃基片上获得溶胶薄膜,经干燥聚合获得凝胶膜,再在 $200-250^\circ C$ 低温热处理获得阴极电致变色薄膜,成为电致变色玻璃的阴极电致变色薄膜。

所述的柠檬酸络合-聚合液相化学法制备出溶胶的方法是步骤如下:

(1)将 H_2WO_4 粉末或 $Ni(NO_3)_2$ 粉末原料置于容器内,加入 30% H_2O_2 和去离子水各 50% 的混合溶液来溶解 H_2WO_4 ,将容器置于超声分散器中,超声震荡溶液 1h,得到蛋黄色的浓度为 0.2-0.5mol/L 的溶液; [0012] (2)在可进行回流的容器中,配制柠檬酸+氨水混合溶液,将柠檬酸置入该容器中,加入去离子水,形成 1.0mol/L 浓度的柠檬酸水溶液,缓慢加入浓氨水溶液,直至出现微不溶物,再加入去离子水,使该溶液浓度控制在 0.2-0.5mol/L; 提高回流容器温度,控制在 $40-600C$,并不断搅拌形成均匀的柠檬酸+氨水混合溶液;

(3)在回流容器中缓慢加入第一步制备好 H_2WO_4 溶液,在 $60^\circ C$ _ $80^\circ C$ 温度且搅拌条件下溶液回流 6-8h,形成络合稳定的溶胶;

(4)在形成的溶胶中加入总体积 3-8%的异丙醇对已制备好 H_2WO_4 溶胶进行润湿性调节,使其达到与沉积的 ITO 玻璃表面具有较好润湿性能,同时通过异丙醇与柠檬酸进一步的酯化络合反应,最终得到溶胶浓度为 0.2-0.4mol/L 的 H_2WO_4 的溶胶。

所述的干燥聚合方法是:

(5)将制备好的溶胶薄膜先在 $30^\circ C$ _ $40^\circ C$ 下,30% _ 40%相对湿度下恒温恒湿聚合 10-16 小时,完成薄膜由溶胶到凝胶的转变,形成湿凝胶膜;然后将此凝胶膜于 $90-120^\circ C$ 温度在烘箱中烘烤 2-4h,以去除其中水分和部分有机溶剂,形成干凝胶膜;

(6)重复上述 (1)中的方法,达到所需要的薄膜厚度。

所述的低温热处理是:将干燥后的薄膜以 $3-5^\circ C/min$ 的速度升温至 $200^\circ C-250^\circ C$,保温 120 分钟,去除其中部分有机络合物和其它挥发性物质,形成非晶态组成的电致变色薄膜。



本发明的极电致变色薄膜制备方法制备电致变色玻璃的方法, 将阴极电致变色薄膜做为阴极, 以掺入 1% ZrO_2 纳米粉的 $LiClO_4$ -PC-PMMA 凝胶聚合物为离子导电层, 以覆 TW2 薄膜的 ITO 玻璃为离子存储层做阳极, 依次叠加复合在一起, 并通过环氧树脂进行边缘包封, 组装为具有电致变色性能的玻璃。

本发明工艺简单、过程可控、制备温度低。采用本发明的柠檬酸络合-聚合液相化学法制备阴极电致变色薄膜除可获得以评 03 薄膜为阴极的电致变色玻璃外, 还可获得以 MO 薄膜等为阴极而构成的电致变色玻璃, 达到与其它制备电致变色玻璃方法获得同等材料相近或相似的电致变色玻璃性能。其中在 5~8V 直流驱动电压下, 在 250nm-800nm 可见光波长范围内, 玻璃着色透光率在 65% -80%, 玻璃退色透光率在 18% -30%, 透光率差值在 50%左右, 可以满足应用要求。响应时间在 1-6 分钟, 材料稳定性好。该方法以国产无机物为原料, 通过络合-聚合技术低温制备电致变色玻璃, 对发展节能环保产业和显示等产业技术有重要现实意义。具体实施方式

实施例 1 :

LH2WO4 溶胶的制备

称取 H_2WO_4 粉末原料 5.0g, 置于 100ml 烧杯内, 在烧杯中加入 30% H_2O_2 和去离子水各 50%的混合溶液, 超声分散 1h 至溶液澄清, 得到蛋黄色的浓度为 0.2mol/L 的溶液以备待用。称取 5.0g 柠檬酸粉末置于一个三口回流用瓶中, 加入去离子水形成 1.0mol/L 浓度的柠檬酸水溶液。然后加入浓氨水溶液 5ml, 再加入适量去离子水, 使该溶液浓度控制在 0.2mol/L, 40° C 加热搅拌, 形成均匀的柠檬酸+氨水混合溶液。将上面配制的溶液滴入柠檬酸+氨水混合溶液中搅拌, 并加热至 60° C, 进行络合反应, 持续搅拌加热回流 6 小时。在回流好的溶胶中滴加总体积 3%的异丙醇, 进行润湿性调节和络合反应调节, 最后形成稳定的浓度约为 0.2mol/L H_2WO_4 溶胶。

2. WO_3 电致变色薄膜的制备

- (1)旋转涂覆: 将 ITO 玻璃基片用去离子水和无水乙醇在超声波下清洗干净, 粘附于旋转涂覆机支架托盘的中心处, 在基片上滴入前面步骤 1 制备的溶胶后, 在转速约 3000 转/分钟的速度旋转涂覆 30 秒, 从而形成一定厚度的溶胶膜。
- (2)聚合与干燥过程: 将制备好的溶胶薄膜在 30° C, 30% RH 湿度的恒温恒湿条件下静置 10h, 进行溶胶的进一步聚合, 形成湿凝胶膜。然后将此凝胶膜于约 90° C 温度的烘箱中, 恒温干燥 1h, 形成干凝胶膜。再重复(1)与(2)的过程 3 次。
- (3)低温热处理: 将烤干后的薄膜放入电炉中, 以 3° C/min 的速度升温至 200° C, 保温 120 分钟, 形成均匀致密的薄膜。

3、电致变色玻璃的形成, 以上面 2 获得的 WO_3 电致变色薄膜的 ITO 玻璃做为阴极, 以掺入 ZrO_2 纳米粉的 $LiClO_4$ -PC-PMMA 凝胶聚合物为离子导电层, 以覆 TW2 薄膜的 ITO 玻璃为离子存储层做阳极, 依次叠加复合在一起, 并通过环氧树脂进行边缘包封, 组装为具有电致变色性能的玻璃。



实施例 2 :

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在溶胶的制备过程中, 称取粉末 原料 5.0g, 置于 100ml 烧杯内, 在烧杯中加入 30% H₂O₂ 和去离子水各 50% 的混合溶液, 超声分散 1h 至溶液澄清, 得到蛋黄色的浓度为 0.4mol/L 的 H₂WO₄ 溶液以备待用。称取 5.0g 柠檬酸粉末置于一个三口回流用瓶中, 加入去离子水形成 1.0mol/L 浓度的柠檬酸水溶液。然后加入浓氨水溶液 5ml, 再加入适量去离子水, 使该溶液浓度控制在 0.4mol/L, 5(TC 加热 搅拌, 形成均匀的柠檬酸+氨水混合溶液。将上面配制的 H₂WO₄ 溶液滴入柠檬酸+氨水混合溶液中搅拌, 并加热至 70° C, 进行络合反应, 持续搅拌加热回流 7 小时。在回流好的溶胶 中滴加总体积 6% 的异丙醇, 进行润湿性调节和络合反应调节, 最后形成稳定的浓度约为 0.3mol/L H₂WO₄ 溶胶。

在薄膜的制备中, 聚合与干燥过程: 将制备好的溶胶薄膜在 35° C, 35% RH 湿度的 恒温恒湿条件下静置 12h, 进行溶胶的进一步聚合, 形成湿凝胶膜。然后将此凝胶膜于约 100° C 温度的烘箱中, 恒温干燥池, 形成干凝胶膜。低温热处理: 将烘干后的薄膜放入电炉 中, 以 4° C/min 的速度升温至 220° C, 保温 120 分钟, 形成均匀致密的薄膜。

实施例 3 :

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在溶胶的制备过程中, 称取粉末 原料 5.0g, 置于 100ml 烧杯内, 在烧杯中加入 30% H₂O₂ 和去离子水各 50% 的混合溶液, 超声分散 1h 至溶液澄清, 得到蛋黄色的浓度为 0.5mol/L 的 H₂WO₄ 溶液以备待用。称取 5.0g 柠檬酸粉末置于一个三口回流用瓶中, 加入去离子水形成 1.0mol/L 浓度的柠檬酸水溶液。然后加入浓氨水溶液 5ml, 再加入适量去离子水, 使该溶液浓度控制在 0.5mol/L, 6(TC 加热 搅拌, 形成均匀的柠檬酸+氨水混合溶液。将上面配制的 H₂WO₄ 溶液滴入柠檬酸+氨水混合溶液中搅拌, 并加热至 80° C, 进行络合反应, 持续搅拌加热回流 8 小时。在回流好的溶胶 中滴加总体积 8% 的异丙醇, 进行润湿性调节和络合反应调节, 最后形成稳定的浓度约为 0.4mol/L H₂WO₄ 溶胶。5[0034] 在薄膜的制备中, 聚合与干燥过程: 将制备好的溶胶薄膜在 40° C, 40% RH 湿度的 恒温恒湿条件下静置 16h, 进行溶胶的进一步聚合, 形成湿凝胶膜。然后将此凝胶膜于约 1020° C 温度的烘箱中, 恒温干燥池, 形成干凝胶膜。低温热处理: 将烘干后的薄膜放入电炉 中, 以 5° C/min 的速度升温至 250° C, 保温 120 分钟, 形成均匀致密的薄膜。

实施例 4 :

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在薄膜的制备过程中, 采用浸渍提拉 法成膜代替旋转涂覆成膜。浸渍提拉法成膜工艺过程是, 将配制的溶胶约 30ml 盛于烧杯之 中, 用提拉机卡头夹住经清洗的基片, 慢慢浸入溶胶之中, 静止 5 秒钟后, 以均速 0.5m/min 从溶胶中提拉出来, 然后进行干燥处理。其它步骤同实施例 1。

实施例 5 :



制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在溶胶的制备过程中, 首先称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 原料 4.35 克, 然后加入 40ml 的乙醇溶液和 20ml 丁醇混合溶液 (替代实施例 1 中加入的 H_2A 和去离子水混合溶液), 超声分散, 搅拌 30 分钟至溶液澄清, 得到淡绿色的浓度为 0.2mol/L 的 H_2WO_4 溶液以备待用。其它步骤除以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶胶代替 H_2WO_4 溶胶外, 其它同实施例 1。得到均匀致密的 MO 电致变色薄膜。

本发明公开和提出的所有方法和制备技术, 本领域技术人员可通过借鉴本文内容, 适当改变原料和工艺路线等环节实现, 尽管本发明的方法和制备技术已通过较佳实施例子进行了描述, 相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和路线进行改动或重新组合, 来实现最终成膜技术。特别需要指出的是, 所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的, 他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。