



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106932993 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511025316. 7

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 包山虎 金平实 辛云川

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

G02F 1/153(2006. 01)

G02F 1/01(2006. 01)

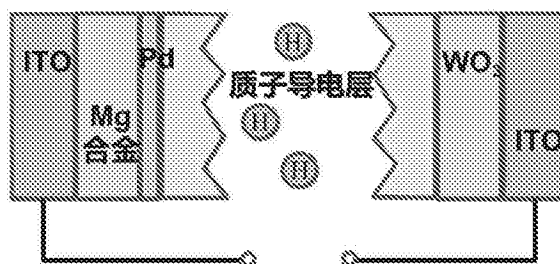
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

镁钼合金及氧化钨薄膜为基的全固体电致变色调光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种镁钼合金及氧化钨薄膜为基的全固体电致变色调光器件,包括三氧化钨储氢层、镁钼合金调光层以及位于三氧化物储氢层、镁钼合金调光层之间的质子传导层和贵金属催化层。本发明旨在提供一种新型的全固体电致变色调光器件,兼具有电致变色器件和气致变色器件的优点。



1. 一种全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 包括三氧化钨储氢层、镁钇合金调光层以及位于三氧化物储氢层、镁钇合金调光层之间的质子传导层和贵金属催化层。

2. 根据权利要求1所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述三氧化钨储氢层为非晶态薄膜, 厚度为50~500 nm, 优选100~200nm。

3. 根据权利要求1或2所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述质子传导层为无机氧化物透明导电薄膜或有机高分子质子导电薄膜。

4. 根据权利要求3所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述质子传导层为五氧化二钽或五氧化二钇非晶态无色透明薄膜。

5. 根据权利要求4所述的全固体电致变色调光器件, 所述质子传导层的厚度为50~500nm, 优选100~120nm。

6. 根据权利要求3所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述质子传导层为聚四氟乙烯质子交换薄膜, 厚度为10~500 μ m, 优选100 μ m。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述贵金属催化层的化学组成为金属钯或其合金PdM_y, PdM_x合金中M为Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Ni, Co, Mo, W中的至少一种, 其中y为0<y≤0.5。

8. 根据权利要求7所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述贵金属催化层的厚度为5~10nm。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述镁钇合金调光层的化学组成为Mg_xY, 其中0≤x≤1。

10. 根据权利要求9所述的全固体电致变色调光器件, 其特征在于, 所述镁钇合金调光层的厚度为20~200nm, 优选100~200nm。

镁钼合金及氧化钨薄膜为基的全固体电致变色调光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层复合结构的全固体电致变色器件,尤其涉及采用三氧化钨薄膜和镁钼合金薄膜多层复合结构,通过施加电压可以使器件调控光线的透过,吸收和反射,以实现建筑物和移动物体的玻璃及其他外壁的光线调节,属于节能环保的智能材料。

背景技术

[0002] 人类社会发展面临着能源与资源短缺,环境污染,人口膨胀,全球变暖等诸多问题。其中,能源与环境问题尤为突出,且两者之间存在着千丝万缕的联系,如能源消耗必然带来CO₂排放增加,进一步加剧全球变暖和温室效应。据BP发布的《Statistical Review of World Energy 2014 Full Report》统计表明,我国2013年一次能源消耗高达2852.4百万吨油当量,CO₂排放量9524.3百万吨,双双位居世界第一。而我国建筑业能耗占总能耗的33%左右(截止2012年统计),且目前还在以每年1个百分点的速度增加。在整个建筑能耗当中,外窗损耗(目前主要是玻璃窗)占到了50%以上。因此如何降低建筑能耗,尤其是降低玻璃外窗的损耗,成为目前各国科研人员研究的热点。

[0003] 目前,市场上销售节能玻璃或节能贴膜(简称节能窗),均属于低发射率(Low-E)的范畴,特点是具有较高的可见光透过率和较低的远红外发射率(冬季隔热),可在实现隔热保温的同时,对太阳光中的红外部分实行高遮断(适合于炎热地区)或高透过(适合于寒冷地区)。但是,由于低发射率节能窗光学性能固定,不能随环境变化实现冬夏双向调节,不适合冬暖夏热四季分明地区的应用。

[0004] 而最近出现的智能型节能玻璃,由于其光学性能可随外界环境或居住者的需要实现双向调节,能适用于大部分冬暖夏热地区,使居住空间更为舒适节能,被称作为下一代的玻璃产品。根据材料的致变色原理可分为电致变色、气致变色、热致变色和光致变色等几种主要类型。气致变色窗是通过气体(主要是氢气)的植入与脱出实现窗户不同状态的变化,进而控制光线进入室内的通量。虽然能过主动控制,但是涉及到使用氢气的安全性,耐久性问题及其供气系统的研究不完备性而导致镁合金气致变色玻璃的普及目前有很多关键问题需要解决。光致变色窗和热致变色窗属于被动控制,随着光线的强弱或者温度的改变而自律变化,不能按照人们的意愿改变光线及热量进入室内的通量。而电致变色窗可以通过外界电压的调节实现对光通量的控制,从而实现节能减排,降低能耗,美化装饰等目的,且电致变色窗不仅仅局限于建筑上使用,同时可以应用在交通(如汽车玻璃,防眩光后视镜),通信(光路控制开关),军事(隐蔽),卫星等,可以说电致变色窗的研究,尤其是电致变色相关器件的研究对改善人类生活,节能减排,促进社会发展有极其重要的意义。

[0005] 智能窗按其对光线的控制方式又可以分为吸收型和反射型。绝大部分变色材料都是吸收型,虽然此类变色材料能起到节能的效果,但因为存在本身辐射的问题,实际节能效果不好,而气致变色材料属于反射型材料,但安全稳定性不高,因此制造反射型节能窗是目前研究智能窗的新热点。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种新型的全固体电致变色调光器件,兼具有电致变色器件和气致变色器件的优点。

[0007] 本发明提供一种镁全固体电致变色调光器件,包括三氧化钨储氢层、镁钇合金调光层以及位于三氧化物储氢层、镁钇合金调光层之间的质子传导层和贵金属催化层。

[0008] 本发明结合了电致变色材料三氧化钨和反射型气致变色材料镁钇合金,在施加电压时,器件可以调节光线的透过、吸收和反射;镁钇合金层一面可以在镜面态(银白色)和透明态(无色)之间转变,其另一三氧化钨面可以在吸收态(蓝色)和透明态(无色)之间转变,有望应用于节能智能窗户,移动体窗户,紫外、可见、红外全光谱阻隔器件,或者把全固体电致变色器件嵌入到任何调光部件上。

[0009] 本发明中,所述三氧化钨储氢层为非晶态薄膜,厚度可为50~500nm,优选100~200nm。

[0010] 本发明中,所述质子传导层可为无机氧化物透明导电薄膜或有机高分子质子导电薄膜。例如所述质子传导层可为五氧化二钽或五氧化二钼非晶态无色透明薄膜,厚度可为50~500nm,优选100~120nm。又例如,所述质子传导层可为聚四氟乙烯质子交换薄膜,厚度可为10~500 μ m,优选100 μ m。

[0011] 本发明中,所述贵金属催化层的化学组成为金属钯或其合金PdM_y,PdM_x合金中M为Sc,Y,Ti,Zr,V,Nb,Ta,Fe,Ni,Co,Mo,W中的至少一种,其中y为0<y $\leq$ 0.5。所述贵金属催化层的厚度可为5~10nm。

[0012] 本发明中所述镁钇合金调光层的化学组成为Mg_xY,其中0 $\leq$ x $\leq$ 1。厚度可为20~200nm,优选100~200nm。

附图说明

[0013] 图1是全固体电致变色器件结构示意图;

图2是三氧化钨薄膜X射线衍射图;

图3是五氧化二钽薄膜X射线衍射图;

图4是三氧化钨与五氧化二钽接触断面SEM表征;

图5是三氧化钨表面SEM表征;

图6是五氧化二钽表面SEM表征;

图7是全固体器件的相应时间以及670nm时的透过,反射光谱;

图8是高分子电解质的电导率与nafion浓度的关系;

图9是Roll-To-Roll贴合示意图;

图10是全固体器件的合金镜面及氧化钨面的反射光学照片。

具体实施方式

[0014] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,附图及下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0015] 参见图1,其示出全固体电致变色器件的示例结构,包括位于器件一侧的三氧化钨

(WO₃)层作为电致变色层和位于器件相对另一侧的镁钇合金层作为气致变色层(也是作为整个器件的调光层)。三氧化钨层应预先植入(注入)氢质子以同时作为储氢层。三氧化钨层的厚度可为50~500nm,优选100~200nm。镁钇合金层化学组成为Mg_xY,其中 $0 \leq x \leq 1$,厚度可为20~200nm,优选100~200nm。

[0016] 位于三氧化钨层和镁钇合金层之间还设置贵金属催化层和质子传导层(质子导电层),其中质子传导层靠近三氧化钨层一侧,而贵金属催化层则设置在靠近镁钇合金层一侧。质子传导层可以采用无机透明导电氧化物材料,如五氧化二钽,五氧化二钼等薄膜材料(厚度可为50~500nm,优选100~120nm),也可采用有机质子导电材料,包括但不限于聚四氟乙烯质子交换薄膜,如商用nafion薄膜(厚度可为10~500μm,优选100μm)等。贵金属催化层可采用金属Pd或其合金PdM_x,合金中M为Sc,Y,Ti,Zr,V,Nb,Ta,Fe,Ni,Co,Mo,W中的至少,其中y为 $0 < y \leq 0.5$ 。贵金属催化层的厚度可为5~10nm。

[0017] 在三氧化钨层的外侧或者三氧化钨层和镁钇合金层各自的外侧设置透明导电材料层。应理解,虽然图1示出在三氧化钨层和镁钇合金层各自的外侧均设置透明导电材料层,但是可以仅在三氧化钨层的外侧设置透明导电材料层,而不在镁钇合金层外侧设置透明导电材料层,这是因为,镁钇合金层本身也可作为导电层。透明导电材料本身可作为器件支撑体,或进一步附着在支撑体上。透明导电材料包括但不限于导电玻璃(例如ITO玻璃)、有机透明导电薄膜。支撑体包括但不限于玻璃、透明有机薄膜、透明陶瓷、硅片等材料。

[0018] 电路连接透明导电材料层(例如图1示出的ITO层),或者连接三氧化钨层外侧的透明导电材料层和镁钇合金层和实现具有气致变色优点的电致变色功能(施加电压可以使器件调控光线的透过,吸收和反射),镁钇合金层一面可以在镜面态(银白色)和透明态(无色)之间转变,其另一三氧化钨面可以在吸收态(蓝色)和透明态(无色)之间转变。其表现形式为通过施加电压改变器件对光线的控制。主要表现如下:当三氧化钨层施加负电压,镁钇合金层施加正电压时,三氧化钨层表现为蓝色(吸收态),可以对光线吸收;镁钇合金层表现为银白色(镜面态),可以对光线全反射;当三氧化钨层施加正电压,镁钇合金层施加负电压时,三氧化钨层表现为无色(透明态),可以透过光线;镁钇合金层表现为无色(透明态),可以透过光线。当器件处于镜面反射态时,镁钇合金层对可见光的反射率不小于60%,整体可见光透过率不大于5%;当窗体出于透明态时,整体可见光(380~780nm)透过率不小于50%。外部电路采用直流电源,电源输出端极性可调,电压输出幅值不大于10V,优选1.0~5.0V,尤其优选3V。当电压施加完毕后,器件可以保持现有的形态,不发生明显的改变,既具有开路记忆效应。本发明的器件在使用时,镜面金属态朝向室外,当需要光线进入室内时,镁钇合金层施加负电压,三氧化钨层施加正电压,使窗体透明;当不需要光线进入室内时,镁钇合金层施加正电压,三氧化钨层施加负电压,使窗体外侧是镜面反射态,而窗体内侧是蓝色吸收态(附图10)。

[0019] 以下进一步说明本发明的反射型电致变色全固体器件的制备方法。

[0020] 基板的选择

基板采用透明导电材料,表面干净平整无杂质,或附着有透明导电材料的支撑体。透明导电材料如ITO玻璃或有机透明导电材料。

[0021] 三氧化钨电致变色层的制备

采用磁控溅射技术,溅射系统其本底压强不大于 10^{-4} Pa,溅射气体选用氩气和氧气。靶

材采用金属钨靶或三氧化钨陶瓷靶,优选金属钨靶。溅射功率不小于150W,优选200W,溅射室气压控制0.6~1.1Pa。溅射时长8到11分钟,优选10分钟,靶材至基板距离为15到20cm。所获得的三氧化钨薄膜厚度在100nm到150nm之间,颜色透明,且X射线衍射分析无明显衍射峰。

[0022] 应理解还可采用电子束发或者溶胶凝胶法制备三氧化钨薄膜。

[0023] 质子植入

将溅射好的三氧化钨薄膜连接电源负极,正极采用Pt电极,一起放入0.5M/L~1.0M/L的酸性溶液,优选0.5M/L的硫酸溶液。施加电压,电压控制1.5V到3V之间,施加时间5秒到20秒,获得蓝色的薄膜。三氧化钨表面酸根离子的清洗,将深蓝色的三氧化钨薄膜从酸溶液中取出,依次用去离子水,乙醇溶液清洗,清洗次数不少于3次。

[0024] 或者通过金属钨靶的反应溅射来注入氢质子,例如氩气:氧气:氢气的比例为40:10:5的环境中制备注入质子的蓝色氧化钨薄膜。

[0025] 质子传导层的制备

质子传导层可以采用,如五氧化二钽,五氧化二铌等薄膜材料时间可采用磁控溅射的方法制备,溅射系统其本底压强不大于 10^{-4} Pa。溅射气体选用氩气和氧气,靶材采用金属钽靶或五氧化二钽陶瓷靶,优选金属钽靶。溅射功率不小于150W,优选200W,溅射室气压控制0.6~1.1Pa。溅射时长50到70分钟,优选60分钟,靶材至基板距离为15到20cm。所获得的五氧化二钽薄膜厚度在380nm到780nm之间,无颜色透明薄膜材料,且X射线衍射分析无明显衍射峰(附图3,附图6)。五氧化二钽薄膜和三氧化钨薄膜薄膜界面接触良好(附图4)。

[0026] 采用有机质子导电薄膜时,可直接贴合三氧化钨薄膜层;例如市售Nafion膜可以直接用作导质子薄膜(50~300 μ m),使用前用稀硫酸浸泡一小时以上,浸泡完毕用水洗,干燥备用;或者市售Nafion水溶液与聚乙烯醇缩丁醛(PBV)的乙醇进行溶液混合,用作卷对卷贴合器件使用。Nafion水溶液与聚乙烯醇缩丁醛(PBV)混合传导层使用时候的响应时间(图7),及不同浓度Nafion所对应的电阻率变化(图8)。

[0027] 催化层Pd的制备

溅射系统其本底压强不大于 10^{-5} Pa。溅射气体选用氩气,功率16W到20W,压强控制0.5Pa到0.8Pa之间,优选0.6Pa,溅射时间60秒。获得厚度6nm左右的催化层。

[0028] 镁钪合金调光层的制备

溅射系统其本底压强不大于 10^{-5} Pa。溅射气体选用氩气。镁钪合金的制备采用高纯金属镁靶和高纯金属钪靶共溅射。为达到镁钪原子比为1比2,金属镁靶溅射功率采用20w,金属钪靶溅射功率60w,气压控制0.5Pa到1.0Pa,优选0.8Pa,溅射时间120秒,获得厚度为50nm左右的合金层。

[0029] 电路连接

采用普通导电胶,当采用逐层复合时,连接ITO玻璃和镁钪合金调光镜层,用五氧化二钽做质子导电层;采用卷对卷贴合时,用导质子高分子薄膜作为传导层(附图7),连接最外层的导电电极。外部电路采用直流电源,电源输出端极性可调,电压输出幅值不大于10V,优选3V(附图7)。

[0030] 本发明通过逐层复合,层与层之间紧密结合无空气,不易脱落,且各层厚度均一,性质稳定。

[0031] 以下结合附图和下述具体实施例进一步说明本发明,应理解,附图及下述具体实施例仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0032] 实例一,逐层复合模式:

1)基板的选择与清洗

基板采用市售普通ITO玻璃;

将ITO玻璃放到去离子水中,超声清洗10分钟;

将ITO玻璃取出放到乙醇溶液中,超声清洗10分钟;

重复上述清洗步骤三次;

2)三氧化钨电致变色层的制备

制备采用磁控溅射设备,溅射系统其本底压强不大于 10^{-4} Pa,溅射气体选用氩气和氧气,纯度99.999%以上;

金属钨靶采用4英寸圆形靶,纯度99.9%,纯氩气环境预溅射30分钟;

将清洗干净的ITO玻璃基板送入送样室,通过送样室送入溅射室;

三氧化钨薄膜的正式溅射,溅射功率200W,溅射室气压控制0.7Pa,氩气氧气流量控制42比4。溅射时长10分钟,靶材至基板距离为17cm;

三氧化钨薄膜厚度130nm,SEM(扫描电子显微镜)表面表征图4;

3)质子植入

将溅射好的三氧化钨薄膜链接电源负极,正极采用Pt电极,一起放入0.5M/L的硫酸溶液

施加电压,电压控制2.5V之间,施加时间20秒;

三氧化钨表面酸根离子的清洗,将深蓝色的三氧化钨薄膜从酸溶液中取出,放入去离子水中清洗10分钟,然后放入乙醇中清洗10分钟;

重复上述清洗步骤三次,后用氮气吹干;

4)五氧化二钽质子传导层的制备

溅射系统其本底不大于 10^{-4} Pa,溅射气体选用氩气和氧气,纯度99.999%以上;

金属钽采用4英寸圆形靶,纯度99.9%,纯氩气环境预溅射30分钟;

五氧化二钽薄膜的正式溅射,溅射功率200W,溅射室气压控制0.7Pa,氩气氧气流量控制42比5。溅射时长60分钟,靶材距离ITO距离17.5cm;

五氧化二钽薄膜厚度400nm,SEM(扫描电子显微镜)表面表征图5;

5)催化层Pd的制备

溅射系统其本底压强 10^{-5} Pa,溅射气体选用氩气,纯度99.999%以上;

Pd靶采用纯度99.9%的金属钯,2英寸圆形靶;

Pd靶在氩气环境下预溅射,溅射功率16w,溅射时间80秒,气压控制0.5Pa之间;

在五氧化二钽表面正式溅射Pd,功率16w,压强控制0.5Pa,溅射时间60秒;

所获得Pd催化层厚度为6nm;

6)镁钒合金调光镜层的制备

溅射系统其本底压强 10^{-5} Pa,溅射气体选用氩气,纯度99.999%以上;

镁钒合金的制备采用高纯金属镁靶和高纯金属钒靶共溅射;

金属镁靶溅射功率采用20w,金属钒靶溅射功率60w,气压控制0.8Pa,预溅射3分钟;

在Pd层表面正式溅射镁钷合金,溅射功率镁靶采用20w,钷靶采用60w,溅射气氛纯氩气,气压控制0.8Pa,溅射时间120秒;

所获得镁钷合金薄膜厚度50nm;

7)电路连接

采用普通导电胶,贴合ITO玻璃和镁钷合金调光镜层;

外部电路控制的链接,外部电路采用直流电源,电源输出端极性可调,电压输出幅值2-10V。

[0033] 实例二,卷对卷贴合模式:

1)基板的选择与清洗

基板采用有机透明导电薄膜;

将有机透明导电薄膜贴合平铺在玻璃基板上;

2)三氧化钨电致变色层的制备

制备采用磁控溅射设备;

溅射系统其本底压强不大于 10^{-4} Pa,溅射气体选用氩气和氧气,纯度99.999%;

金属钨靶采用4英寸圆形靶,纯度99.999%,纯氩气环境预溅射30分钟;

将有机透明导电薄膜送入送样室,通过送样室送入溅射室;

三氧化钨薄膜的正式溅射,溅射功率200W,溅射室气压控制0.7Pa,氩气氧气流量控制42比4。溅射时长10分钟,靶材至基板距离为17cm;

三氧化钨薄膜厚度130nm;

3)质子植入

将溅射好的三氧化钨薄膜链接电源负极,正极采用Pt电极,一起放入0.5M/L的硫酸溶液

施加电压,电压控制2.5V之间,施加时间20秒;

三氧化钨表面酸根离子的清洗,将深蓝色的三氧化钨薄膜从酸溶液中取出,放入去离子水中清洗10分钟,然后放入乙醇中清洗10分钟;

重复上述清洗步骤三次,后用氮气吹干;

4)镁钷合金调光镜层的制备

制备采用磁控溅射设备;

溅射系统其本底压强 10^{-5} Pa,溅射气体选用氩气,纯度99.999%;

镁钷合金的制备采用高纯金属镁靶和高纯金属钷靶共溅射;

将有机透明导电材料送入溅射室;

镁钷合金溅射,溅射功率镁靶采用20W,钷靶采用60W,溅射气氛纯氩气,气压控制0.8Pa,溅射时间120秒;

所获得镁钷合金薄膜厚度100nm;

5)催化层Pd的制备

溅射系统其本底压强 10^{-5} Pa,溅射气体选用氩气,纯度99.999%;

Pd靶采用纯度99.9%的金属钯,2英寸圆形靶;

Pd靶在氩气环境下预溅射,溅射功率16w,溅射时间80秒,气压控制0.5Pa之间;

将镁钷合金层放入磁控溅射室,对其溅射金属Pd;

正式溅射Pd,功率16w,压强控制0.5Pa,溅射时间60秒;

所获得Pd催化层厚度为6nm;

6)卷对卷贴合

将三氧化钨薄膜层,有机透明质子导电材料nafion,镁钪合金层依次贴合,无气泡,无褶皱。贴合方式附图9;

7)电路连接

采用普通导电胶,链接外部电路,采用直流电源,电源输出端极性可调,电压输出幅值6V。

[0034] 在本发明基于上述,可以用于节能智能窗,隐私窗帘,汽车玻璃,卫星,军事掩蔽等领域,以及任何一种嵌入此器件的设备等。

[0035] 在本发明中,若无具体说明,所有靶材和气体均来自市售,纯度达到99.999%以上。磁控溅射设备的选择能满足上述功率,本底气压,溅射气压,流量比等即可。

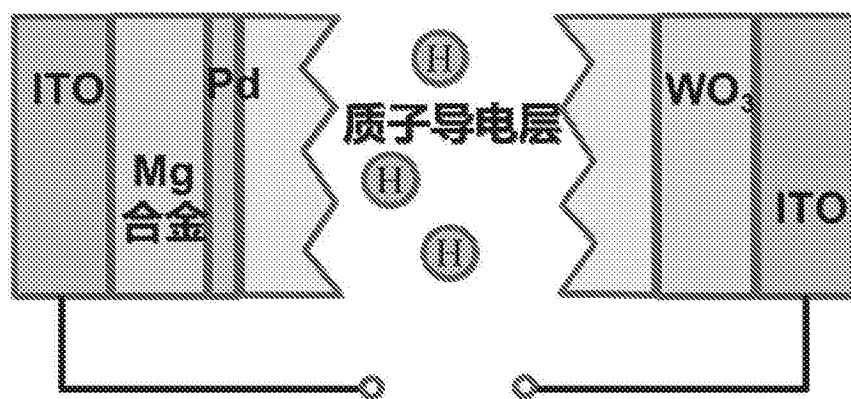


图 1

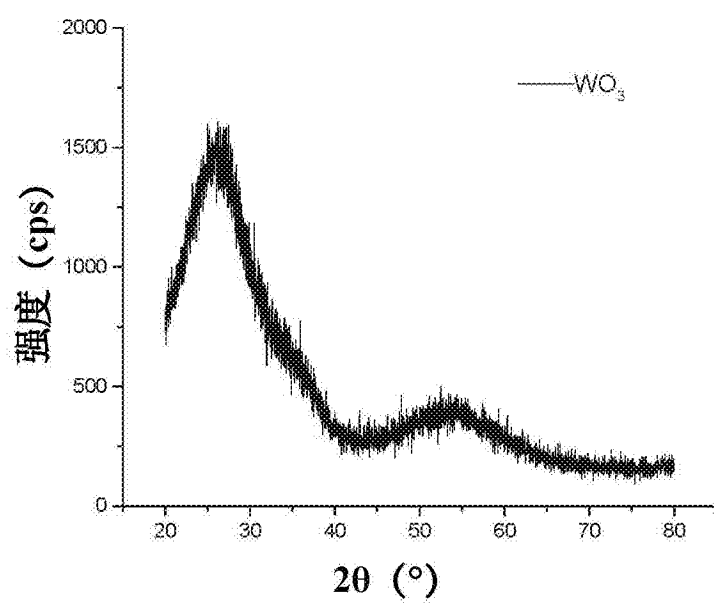


图 2

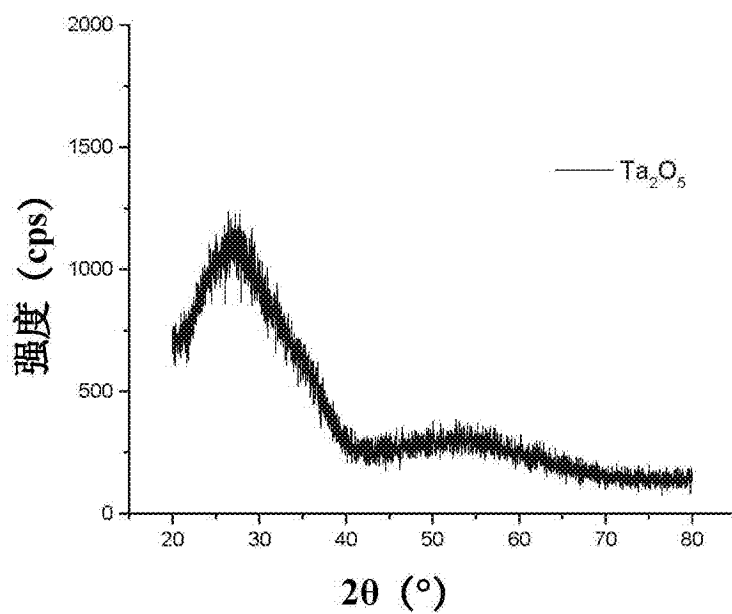


图 3

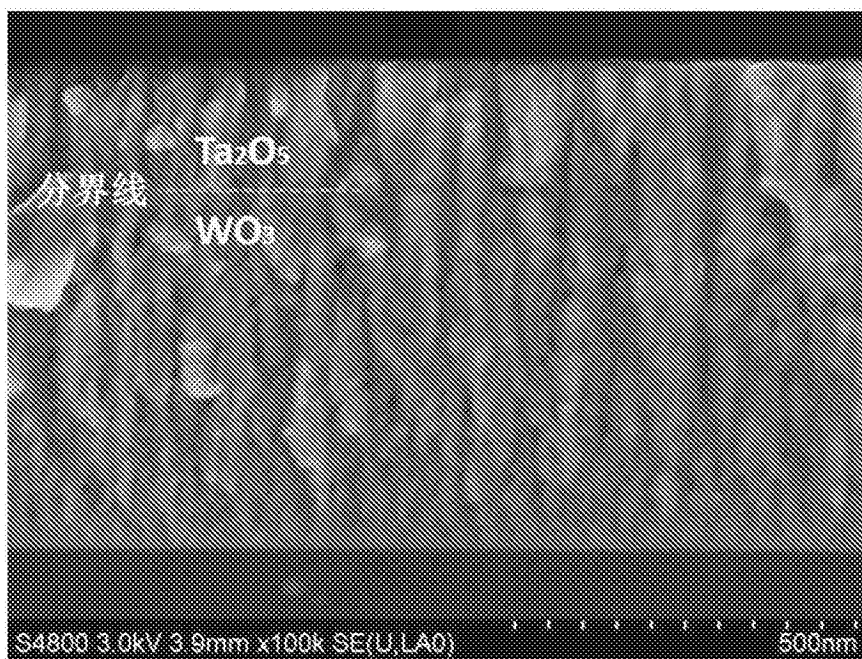


图 4

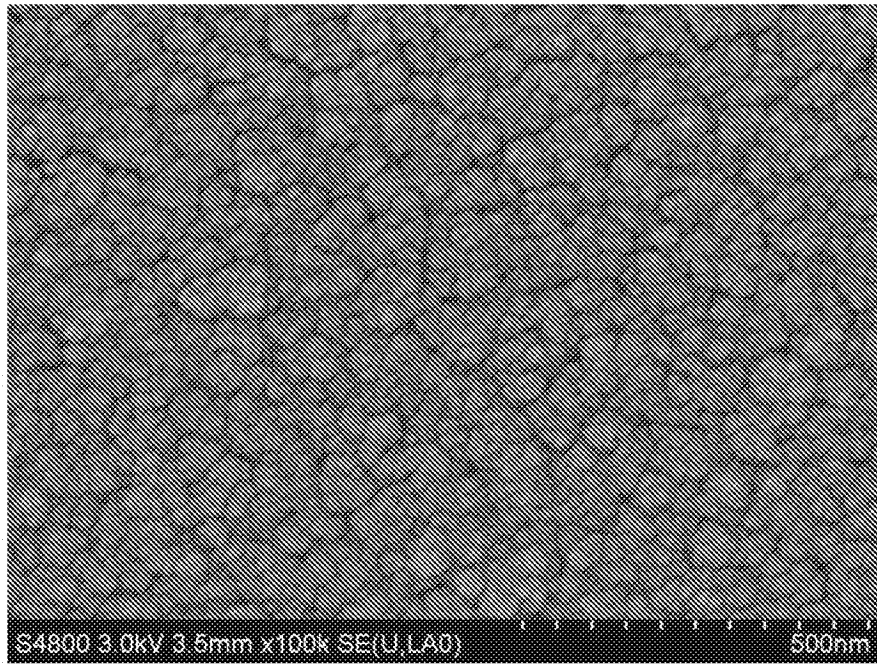


图 5

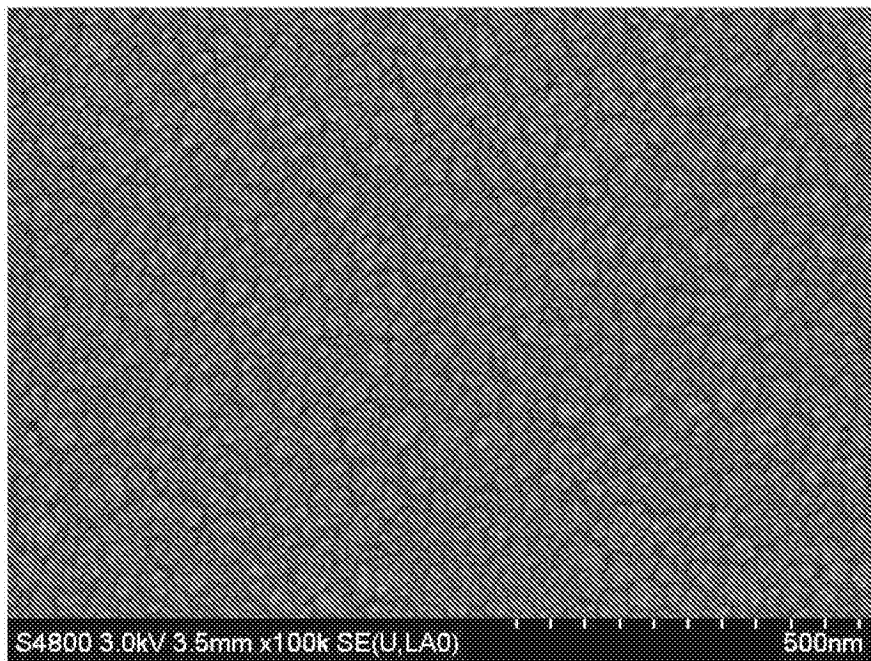


图 6

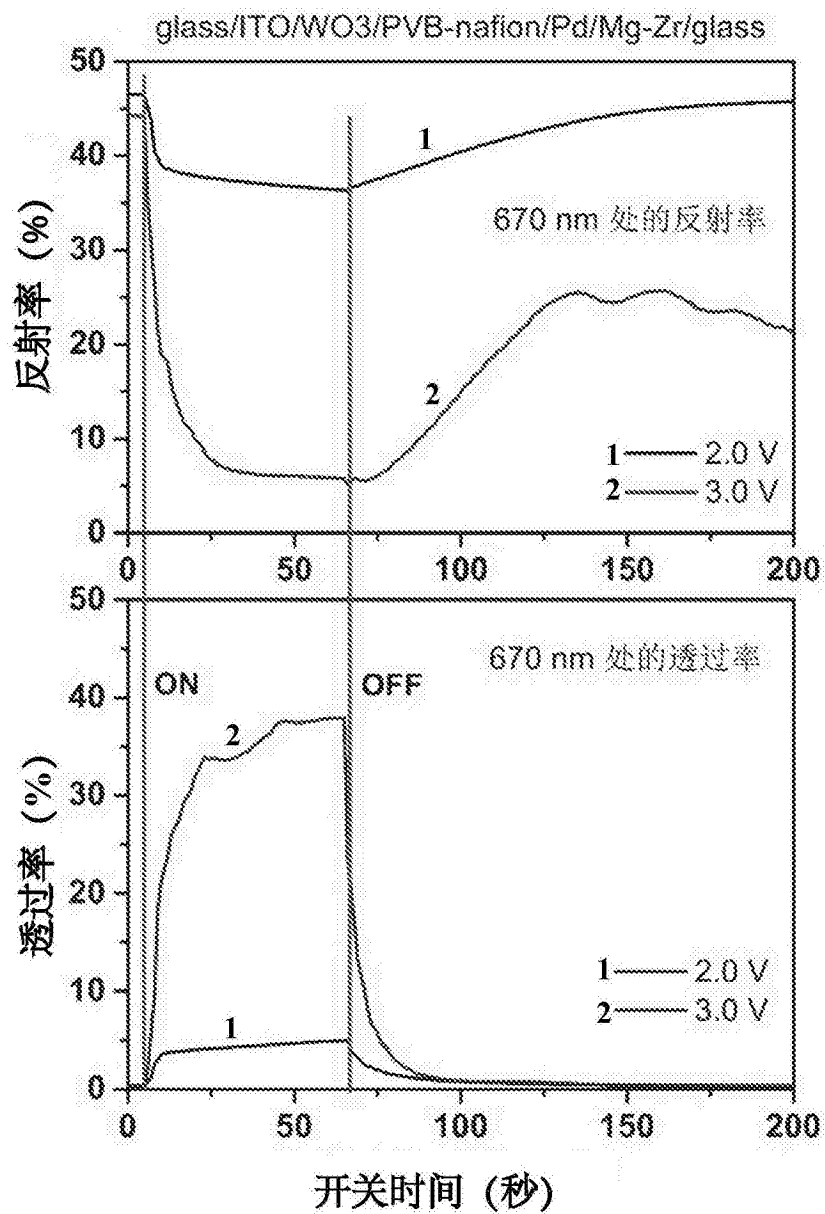


图 7

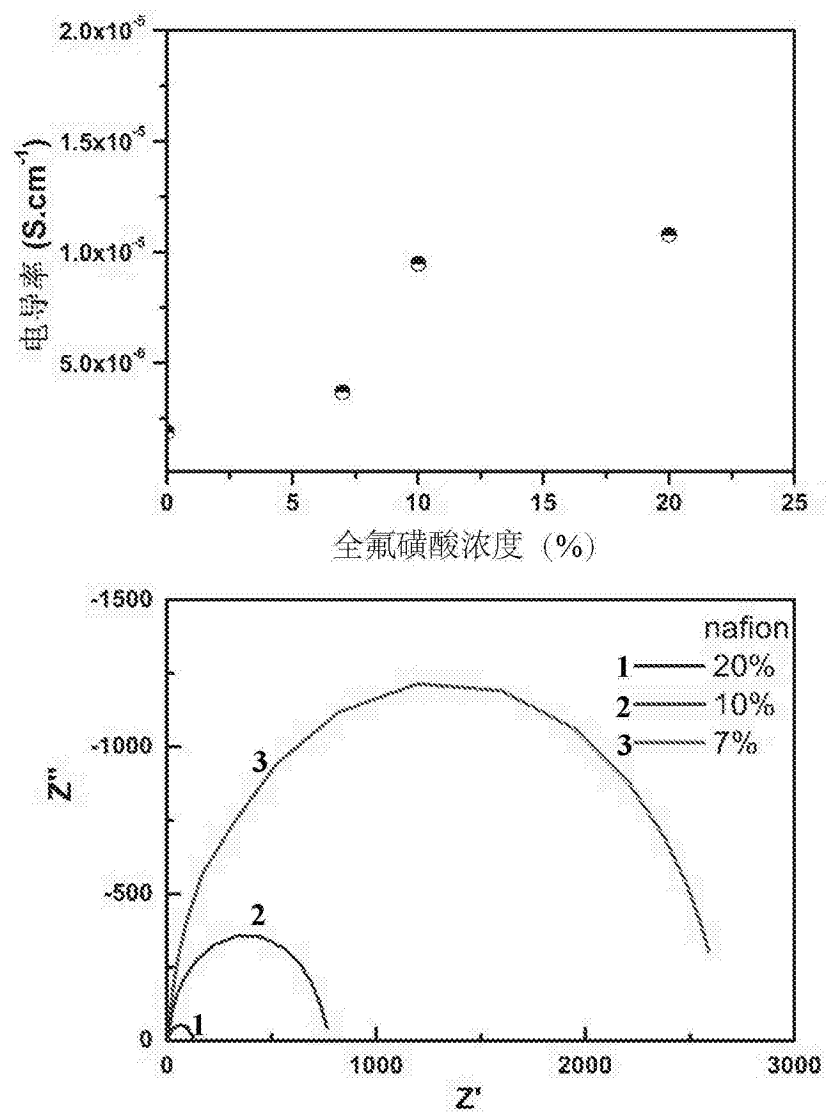


图 8

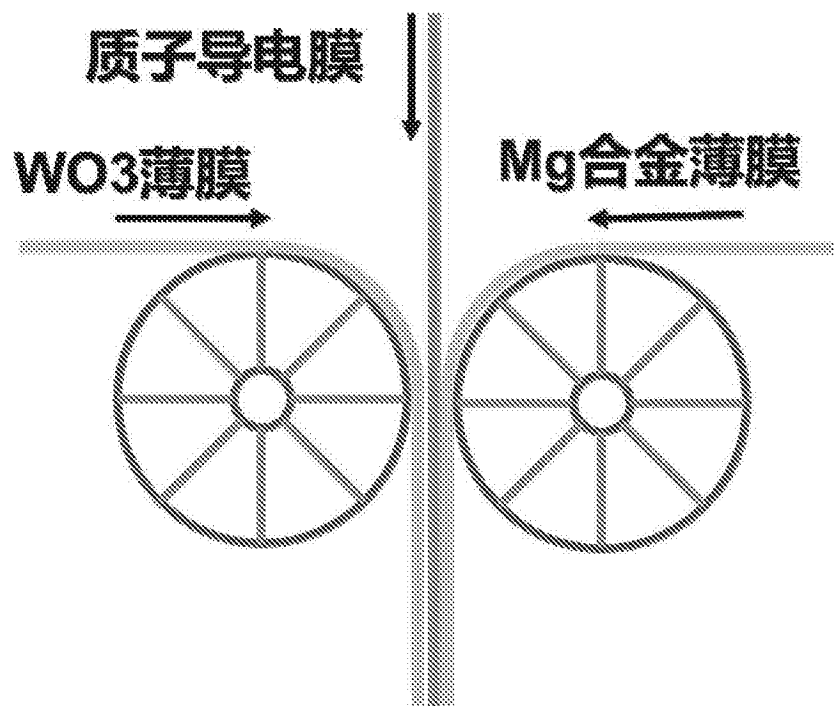
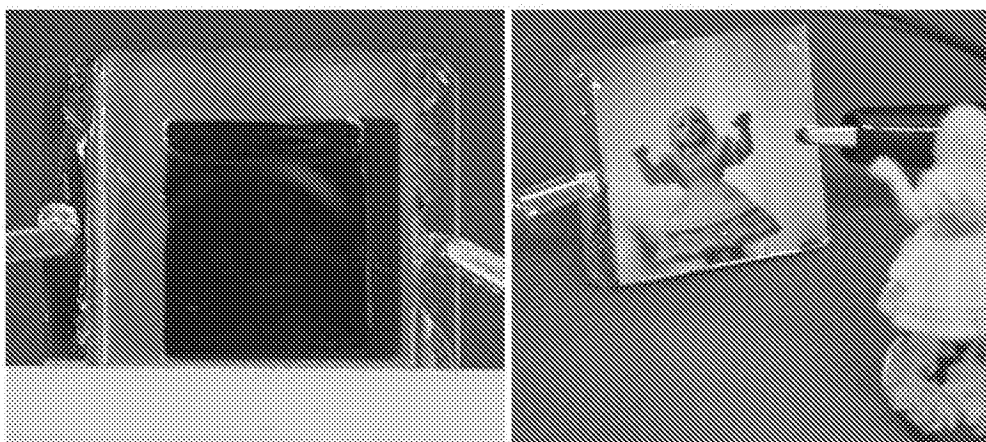


图 9



氧化钨面反射图

金属合金镜面反射图

图 10