

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОЗАЩИТНОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ТОНИРОВКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХРОМНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO_3): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.В. Щегольников¹, А.В. Щегольников²

¹Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Большая Семеновская ул., 38, Москва, Россия, 107023

E-mail: alexxx5000@mail.ru

²Кафедра «Электроэнергетика», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д. 106/5, г. Тамбов, 392000

E-mail: Energynano@yandex.ru

Пленки оксида вольфрама (WO_3) привлекают все большее внимание ученых в области создания новых электрохромных материалов. Это обусловлено в первую очередь получением интеллектуальной тонировки на основе технологии электрохромного стекла. Электрохромные устройства на основе тонких пленок WO_3 с управляемой оптической плотностью, имеют широкое применение в различных приложениях: «умное» окно, электрохромный дисплей, интеллектуальная тонировка, зеркалка заднего и бокового вида автомобиля и т. д. Однако сложность технологии получения, которая определяет стоимость электрохромных пленок WO_3 все еще ограничивает их повсеместное внедрение. Существует проблема с отсутствием или недостатком информации по технологиям нанесения наноразмерного WO_3 .

Установлено, что максимальное светопропускание и время оптического переключения между обесцвеченным и окрашенным состоянием соответствовало электрохромной пленке WO_3 , полученной электрохимическим (катодным) осаждением. При этом электрохромная пленка WO_3 , нанесенная механическим распылением обладала минимальным светопропусканием и временем электрохромного переключения.

Даны рекомендации по разработке новых технологий нанесения электрохромных покрытий или светозащитной интеллектуальной тонировки для светопропускающих материалов.

Ключевые слова: синтез, пероксивольфрамовая кислота (ПВК), электрохромные пленки, оксид вольфрама (WO_3), катодное осаждение, электрохромное переключение

METHODS FOR OBTAINING LIGHT-PROTECTIVE INTELLIGENT TINTING BASED ON ELECTROCHROMIC NANOSTRUCTURED TUNGSTEN OXIDE (WO_3): SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.V. Shchegolkov¹, A.V. Shchegolkov²

¹Center for Project Activities, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia, 107023

E-mail: alexxx5000@mail.ru

²Department of Power Engineering, Tambov State Technical University, st. Sovetskaya, 106/5, Tambov, Russia, 392000

E-mail: Energynano@yandex.ru

Tungsten oxide (WO_3) films are attracting increasing attention from scientists in the field of creating new electrochromic materials. This is primarily due to the production of intelligent tinting based on electrochromic glass technology. Electrochromic devices based on thin WO_3 films with controlled optical density are widely used in various applications: «smart» window, electrochromic display, intelligent tinting, rear and side view mirror of a car, etc. However, the complexity of the production technology, which determines the cost of electrochromic WO_3 films, still limits

their widespread implementation. There is a problem with the absence or lack of information on the technologies for applying nanosized WO_3 .

It was found that the maximum light transmittance and the time of optical switching between the discolored and colored state corresponded to the electrochromic WO_3 film obtained by electrochemical (cathodic) deposition. At the same time, the electrochromic WO_3 film applied by mechanical spraying had minimal light transmission and electrochromic switching time. Recommendations are given for the development of new technologies for applying electrochromic coatings or light-protective intelligent tinting for light-transmitting materials.

Keywords: synthesis, peroxytungstic acid (PTA), electrochromic films, tungsten oxide (WO_3), cathodic deposition, electrochromic switching

Для цитирования:

Щегольков А.В., Щегольков А.В. Методы получения светозащитной интеллектуальной тонировки на основе электрохромного наноструктурированного оксида вольфрама (WO_3): синтез и свойства. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 20–25. DOI: 10.6060/rcj.2025691.4.

For citation:

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. Methods for obtaining light-protective intelligent tinting based on electrochromic nanostructured tungsten oxide (WO_3): synthesis and properties. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 20–25. DOI: 10.6060/rcj.2025691.4.

ВВЕДЕНИЕ

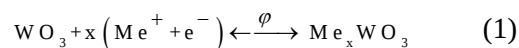
В последние годы особое место в создании современных функциональных материалов занимают тонкие пленки на основе оксидов металлов для различных технологий [1–6]. Триоксид вольфрама (WO_3) – полупроводник n-типа с широким диапазоном применения [7–12]. На рис. 1 представлены технологические приложения пленок WO_3 .



Рис. 1. Технологические приложения пленок WO_3

Пленки оксида вольфрама WO_3 способны сочетать в себе несколько функциональных применений, например, электрохромные и электрохимические. На сегодня электрохромные пленки (ЕС - electrochromic materials) на основе WO_3 являются

одними из самых распространенных электрохромных катодных материалов [13, 14–18]. Катодная поляризация и включение (интеркалирование) в структуру WO_3 ионов щелочных металлов или протонов [19], позволяет осуществлять электрохромное переключение, которое можно представить в виде электрохимической реакции [20]:



где $0 < x \leq 1$; φ – электрохимический потенциал электрохромного переключения.

Методы получения (рис. 2) электрохромных пленок WO_3 можно классифицировать тремя основными группами: физические, химические и электрохимические [13, 21].

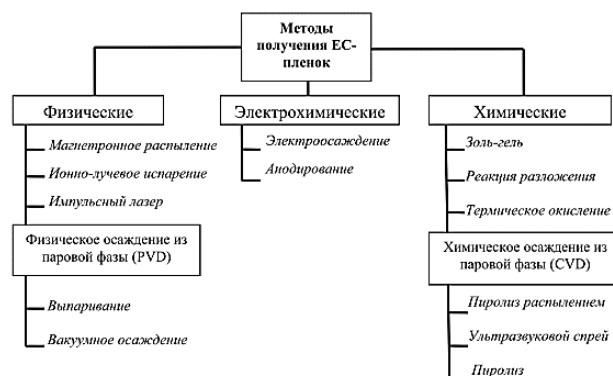


Рис. 2. Классификация методов получения электрохромных пленок WO_3

Представленная на рис. 2 классификация методов реализуется с помощью известных физических или химических принципов и технических

устройств для нанесения пленок [21–26]. Необходимо также отметить, что на настоящее время отсутствует или имеется недостаточно информации по методам получения наноструктурированного электрохромного оксида вольфрама (WO_3). Поэтому, задача совершенствования того или иного метода получения наноструктурированных пленок WO_3 , а также разработка нового – актуальное направление в области нанотехнологий. Главным образом, это относится к задаче получения однородного и равномерного наноструктурированного электрохромного слоя WO_3 на поверхности светопропускающих материалов. При этом основным аспектом реализации метода является удельная стоимость и масштабируемость получения оксидно-вольфрамового покрытия. Немаловажным фактором создания наноструктурированных пленок WO_3 является техника нанесения и синтез раствора осаждения, влияющих как на структуру (аморфная или кристаллическая) материала, так и на другие функциональные и эксплуатационные свойства [19, 27]. Проведенный анализ, показывает необходимость дополнительных исследований наноструктурированного оксида вольфрама (WO_3).

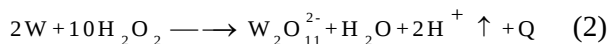
Таким образом, целью данной работы является исследование и сравнение методов получения электрохромных наноструктурированных пленок WO_3 и исследование их свойств. Задачами исследования являются:

1. Получение наноструктурированных электрохромных пленок WO_3 .
2. Исследование свойств наноструктурированных электрохромных пленок WO_3 .

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез пероксвольфрамовой кислоты

Синтез ПВК осуществлялся в 30% H_2O_2 (марки ОСЧ 8-4, ЭКОС 1) путем растворения наноразмерного (размер частиц 30-70 нм, ООО Плазмотерм, г. Москва) металлического вольфрама (пероксидный метод) [23, 27] в соответствии с реакцией:

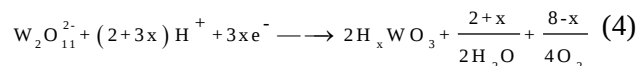


После термического разложения продуктов пероксида (3) с использованием обратного холодильника при температуре 80 °С в течение 4 ч, образовывался ярко желтый раствор с повышенной кислотностью (рН~1,2) [24]. ПВК разбавлялся 30% изопропиловым спиртом (ООО Плазмотерм, г. Москва) равным объемом. Полученный продукт

– ПВК наносился на стекло (подложку) размером 2·0,8 см (рис. 3) с ИТО (In_2O_3) покрытием.

Электрохимическое (катодное) осаждение WO_3

Электрохимическое (катодное) осаждение осуществлялось с использованием водно-спиртового раствора прекурсора (электролит осаждения) в соответствии с методикой описанной в [18, 24, 26]. Реакция электрохимического восстановления пероксвольфрама-иона происходит в сторону образования WO_3 , в соответствии с [25, 28]:



Механическое распыление ПВК

Последующий процесс температурной обработки ПВК приводит к образованию гидрогеля WO_3 сложного химического состава. Гидрогель растворяли в 30% изопропиловом спирте при помощи магнитной мешалки и нагреве до 50 °С в течение 40 мин. Полученный состав наносился с помощью мелкодисперсного распыления на ИТО-стекло нагретое до 80 °С.

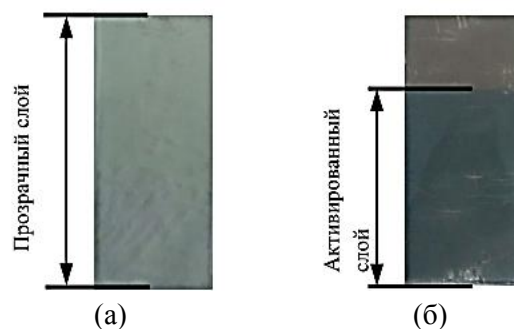


Рис. 3. Электрохромные пленки WO_3 , нанесенные механическим распылением

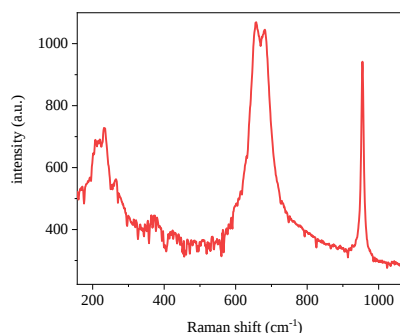


Рис. 4. КР пленки WO_3 нанесенной катодным осаждением

Электронная микроскопия

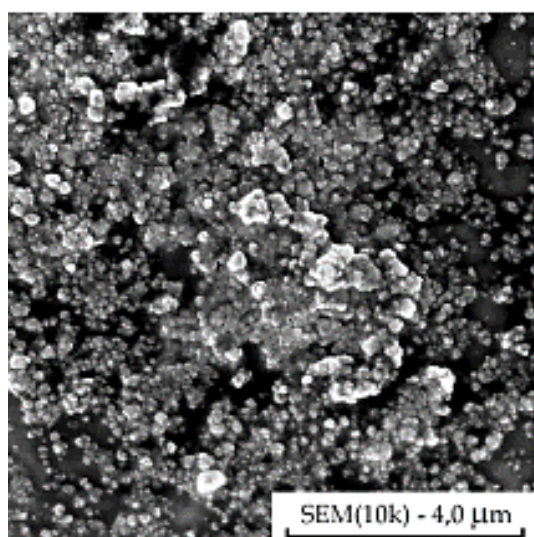
Микроструктуру электрохромных пленок WO_3 исследовали просвечивающим электронным микроскопом Hitachi H-800 (Япония) с приставкой Hitachi H-8010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

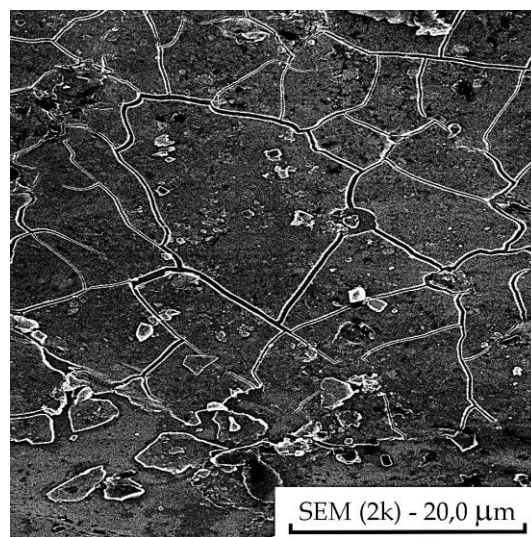
Согласно спектру комбинационного рассеяния (КР), пленки WO_3 , полученные катодным осаждением (рис. 4) соответствуют типичному спектру КР хорошо кристаллизованного WO_3 .

Рамановские спектры показывают аморфный/нанокристаллический гидратированный характер слоя $\text{WO}_3/2\text{H}_2\text{O}$, полученного двумя различными методами нанесения пленок. Изображения микроструктуры пленок WO_3 представлены на рис. 5.

Исходя из рис. 5а, нанесенные механическим распылением пленки WO_3 , представляли совокупность кластеров, объединенных отдельными наночастицами (~ 70 нм) WO_3 . Согласно рис. 5б, нанесенные электрохимическим (катодным) осаждением при пульсирующем потенциале пленки WO_3 , обладали более гладкой поверхностью с образованием дефектов в виде трещин. Образцы, представленные на рис. 5а имели более плотную упаковку кластеров с толщиной слоя порядка ~ 200 – 400 нм, что значительно больше толщины пленок WO_3 , полученных катодным осаждением (менее 100 нм).

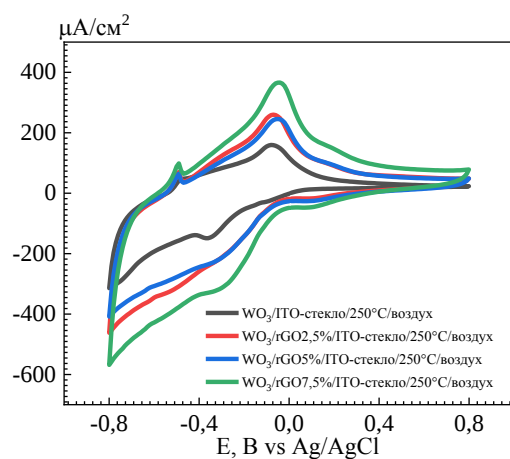


(а)

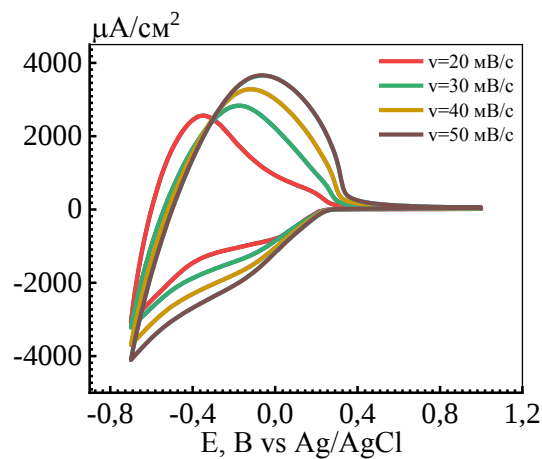


(б)

Рис. 5 Микроструктура нанокомпозитных электрохромных пленок WO_3 , полученных механическим распылением (а) и (б) – катодным осаждением



(а)



(б)

Рис. 6. Вольтамперограммы электрохромных пленок WO_3 (а) – электрохимическое осаждение; (б) – механическое распыление

Результаты потенциостатических исследований пленок, полученных различными методами представлен на рис. 6. Согласно данным, представленным на рис. 6а, в отличие от пленок сформированных электрохимическим методом (рис. 6б),

электрохромные пленки WO_3 , нанесенные механическим распылением характеризуются наличием дополнительных пиков в области анодных и катодных токов, что значительно увеличивало время интеркалирования/деинтеркалирования протонов в

структуру. При этом минимальное время электрохромного переключения составило ~ 2 с для образца, полученного катодным осаждением (рис. 6б).

Переход между окрашенным/обесцвеченным состоянием (электрохромные переключения) осуществлялся в соответствии с реакцией (1) при потенциале на катоде от $-1,0$ до $-2,3$ В (двухэлектродная схема).

Согласно анализу данных оптических спектров (рис. 7) и ЦВА (рис. 6), следует, что электрохромные наноструктурированные пленки WO_3 являются перспективной технологией наноструктурированного электрохромного покрытия для «умного» стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из проведенных исследований, было установлено, что:

1. Электрохромные пленки WO_3 – нанесен-

ные катодным осаждением, имели лучшую сплошность, обладали более гладкой поверхностью с образованием дефектов в виде трещин и толщиной слоя до 10 мкм, что позволило им быстрее осуществлять электрохромное переключение с лучшей эффективностью окрашивания

2. Полученные в работе наноструктурированные электрохромные пленки WO_3 , можно рекомендовать в качестве светозащитной интеллектуальной тонировки, т.е. эффективных светопоглощающих покрытий в УФ-диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FZRR-2024-0003).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

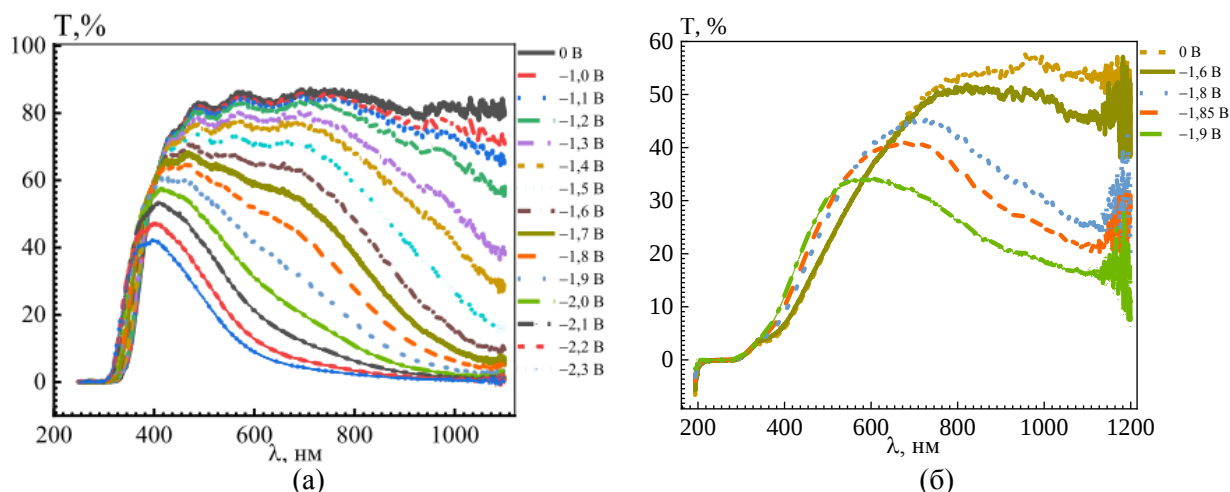


Рис. 7. Оптические спектры светопропускания электрохромных пленок WO_3 (а) – электрохимическое (катодное) осаждение; (б) – механическое распыление

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюнтеров Е. С., Аbruков В.С., Мукин В.А., Смирнов А.В., Петров Д.В., Петров Н.И., Александрова Н.В., Семенова И.Ю. Наноиндустрия. 2023. Т. 16. №1. С. 22–28.
2. Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С. Ползуновский вестник. 2010. 3. С. 208–211.
3. Жилова О.В., Макагонов В.А., Панков С.Ю. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2018. Т. 14. № 4. С. 168–173.
4. Щегольков А.В., Липкин М.С., Щегольков А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. LXV. N 4. С. 49–55. DOI: 10.6060/rcj.2021654.8.
5. Xiao Y., Jiang M., Cao M. Materials Letters. 2021. V. 285. P. 129129. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.129129.
6. Барачевский В.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева). 2021. Т. LXV. № 3. С. 6–18. DOI: 10.6060/rcj.2021653.1.

REFERENCES

1. Tyunterov E.S., Abruков V.S., Mukin V.A., Smirnov A.V., Petrov D.V., Petrov N.I., Aleksandrova N.V., Semenova I.Y. Nanoindustry. 2023. V. 16 N 1. P. 22–28. DOI: 10.22184/1993-8578.2023.16.1.22.28.
2. Kozik V.V., Kuznecova S.A., Halipova O.S. Polzunovskij vestnik. 2010. 3. P. 208–211.
3. Zhilova O.V., Makagonov V.A., Pankov S.Yu. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018. V. 14. N 4. P. 168–173.
4. Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Shchegolkov A.V. Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. N 4. P. 49–55. DOI: 10.6060/rcj.2021654.8.
5. Xiao Y., Jiang M., Cao M. Materials Letters. 2021. V. 285. P. 129129. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.129129.
6. Barachevsky V.A. Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. N 3. P. 6–18. DOI: 10.6060/rcj.2021653.1.

7. Zheng J.Y., Sun Q., Cui J., Yu X., Li S., Zhang L., Jiang S., Ma W., Ma R. *Nanoscale*. 2023. 15. P. 63–79. DOI: 10.1039/D2NR04761F.
8. Pathak R., Gurung A., Elbohy H., Chen Ke, Reza K.M., Bahrami B., Mabrouk S., Ghimire R., Hummel M., Gu Z., Wang X., Wu Y., Zhou Y., Qiao Q. *Nanoscale*. 2018. 10. P. 15956–15966. DOI: 10.1039/C8NR01507D.
9. Roselló-Márquez G., García-García D.M., Cifre-Herrando M., Blasco-Tamarit E., García-Antón J. *J Am Ceram Soc*. 2023. 106. P. 2550–2566. DOI: 10.1111/jace.18910.
10. Samuel O., Othman M.H.D., Kamaludin R., Sinsamphanh O., Abdullah H., Puteh M.H., Kurniawan T.A. *Ceramics International*. 2022. V. 48. 5. P. 5845–5875. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.158.
11. Momin R. Bi N., Rajput R. B., Shaikh R. S., Kale R. B. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024. 181. P. 108662. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108662.
12. Dong C., Zhao R., Yao R., Ran Y., Zhang Xu, Wang Y. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 820. P. 153194.
13. Shchegolkov A.V., Jang S.-H., Shchegolkov A.V., Rodionov Y.V., Sukhova A.O., Lipkin M.S. *A Nanomaterials*. 2021. 11. P. 2376. DOI: 10.3390/nano11092376.
14. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. *Materials today: Proceedings*. 2016. V. 3. 6. P. 1429–1437.
15. Guo J., Jia H., Shao Z., Jin P., Cao X. *Acc. Mater. Res*. 2023. 4. 5. P. 438–447.
16. Nguyen V.-T., Min B.Ki, Kim S.K., Yi Y., Choi C.-Gi. *J. Mater. Chem. C*. 2021. 9. P. 3183–3192. DOI: 10.1039/D0TC05547F.
17. Hu C., Li L., Zhou J., Li B., Zhao S., Zou C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. 14. 28. P. 32253–32260. DOI: 10.1021/acsami.2c07546.
18. Zhang M., Yang C., Zhang Z., Tian W., Hui B., Zhang J., Zhang K. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. P. 102596.
19. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Липкин М.С., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. 68. №1. С. 34–39. DOI: 10.6060/RJC.2024681.7.
20. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science, Amsterdam. 1995. P. 650.
21. Park S.-Ik, Quan Y.-J., Kim Se-H., Kim H., Kim S., Chun D.-M., Lee C.S., Taya M., Chu W.-S., Ahn S.-H. *International Journal of precision engineering and manufacturing-green technology*. 2016. V. 3. N 4. P. 397–421.
22. Mouratis K., Tudose I. V., Romanitan C., Pachiu C., Popescu M., Simistiras G., Couris S., Sucheа M.P., Koudoumas E. *Coatings*. 2022. 12. P. 545.
23. Mineo G., Rffino F., Mirabella S., Bruno E. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1493.
24. Сохович Е.В., Томаев В.В., Тарабан В.В., Плескунов И.В. *Цветные металлы*. 2023. 8. С. 39–43.
25. Malikov I.F., Lyadov N.M., Salakhov M.K., Tagirov L.R. *Crystals*. 2024. 14. 109. DOI: 10.3390/cryst14020109.
26. Wan F., Li L., Yao C., Jiang K., Hu Z., Xu N., Sun J., Wu J. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. 314. P. 128880. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.128880.
27. Щегольков А.В., Щегольков А.В. *Перспективные материалы*. 2020. Т. 1. С. 54–63. (Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. *Perspektivnye Materialy*. 2020. V. 1. P. 54–63).
28. Shchegolkov A.V., Parfimovich I.D., Komarov F.F., Shchegolkov A.V., Tugolukov E.N. *Inorganic materials: applied research*. 2021. V. 12 (6). P. 1547–1553.
7. Zheng J.Y., Sun Q., Cui J., Yu X., Li S., Zhang L., Jiang S., Ma W., Ma R. *Nanoscale*. 2023. 15. P. 63–79. DOI: 10.1039/D2NR04761F.
8. Pathak R., Gurung A., Elbohy H., Chen Ke, Reza K.M., Bahrami B., Mabrouk S., Ghimire R., Hummel M., Gu Z., Wang X., Wu Y., Zhou Y., Qiao Q. *Nanoscale*. 2018. 10. P. 15956–15966. DOI: 10.1039/C8NR01507D.
9. Roselló-Márquez G., García-García D.M., Cifre-Herrando M., Blasco-Tamarit E., García-Antón J. *J Am Ceram Soc*. 2023. 106. P. 2550–2566. DOI: 10.1111/jace.18910.
10. Samuel O., Othman M.H.D., Kamaludin R., Sinsamphanh O., Abdullah H., Puteh M.H., Kurniawan T.A. *Ceramics International*. 2022. V. 48. 5. P. 5845–5875. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.158.
11. Momin R. Bi N., Rajput R. B., Shaikh R. S., Kale R. B. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024. 181. P. 108662. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108662.
12. Dong C., Zhao R., Yao R., Ran Y., Zhang Xu, Wang Y. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 820. P. 153194.
13. Shchegolkov A.V., Jang S.-H., Shchegolkov A.V., Rodionov Y.V., Sukhova A.O., Lipkin M.S. *A Nanomaterials*. 2021. 11. P. 2376. DOI: 10.3390/nano11092376.
14. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. *Materials today: Proceedings*. 2016. V. 3. 6. P. 1429–1437.
15. Guo J., Jia H., Shao Z., Jin P., Cao X. *Acc. Mater. Res*. 2023. 4. 5. P. 438–447.
16. Nguyen V.-T., Min B.Ki, Kim S.K., Yi Y., Choi C.-Gi. *J. Mater. Chem. C*. 2021. 9. P. 3183–3192. DOI: 10.1039/D0TC05547F.
17. Hu C., Li L., Zhou J., Li B., Zhao S., Zou C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. 14. 28. P. 32253–32260. DOI: 10.1021/acsami.2c07546.
18. Zhang M., Yang C., Zhang Z., Tian W., Hui B., Zhang J., Zhang K. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. P. 102596.
19. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Komarov F.F., Parfimovich I.D. *Ros. Khim. Zh*. 2024. V. 68. N 1. P. 34–39. DOI: 10.6060/RJC.2024681.7.
20. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science, Amsterdam. 1995. P. 650.
21. Park S.-Ik, Quan Y.-J., Kim Se-H., Kim H., Kim S., Chun D.-M., Lee C.S., Taya M., Chu W.-S., Ahn S.-H. *International Journal of precision engineering and manufacturing-green technology*. 2016. V. 3. N 4. P. 397–421.
22. Mouratis K., Tudose I. V., Romanitan C., Pachiu C., Popescu M., Simistiras G., Couris S., Sucheа M.P., Koudoumas E. *Coatings*. 2022. 12. P. 545.
23. Mineo G., Rffino F., Mirabella S., Bruno E. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1493.
24. Сохович Е.В., Томаев В.В., Тарабан В.В., Плескунов И.В. *Цветные металлы*. 2023. 8. С. 39–43.
25. Malikov I.F., Lyadov N.M., Salakhov M.K., Tagirov L.R. *Crystals*. 2024. 14. 109. DOI: 10.3390/cryst14020109.
26. Wan F., Li L., Yao C., Jiang K., Hu Z., Xu N., Sun J., Wu J. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. 314. P. 128880. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.128880.
27. Щегольков А.В., Щегольков А.В. *Перспективные материалы*. 2020. Т. 1. С. 54–63. (Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. *Perspektivnye Materialy*. 2020. V. 1. P. 54–63).
28. Shchegolkov A.V., Parfimovich I.D., Komarov F.F., Shchegolkov A.V., Tugolukov E.N. *Inorganic materials: applied research*. 2021. V. 12 (6). P. 1547–1553.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024