

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК $WO_3/rGO$ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ ИТО

© 2019

*А.В. Щегольков*, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*А.В. Щегольков*, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)*

*Ключевые слова:* оксид графена; электрохромные пленки; триоксид вольфрама; оптическая спектроскопия.

*Аннотация:* Современное материаловедение развивается в направлении создания функциональных материалов с регулируемыми свойствами и параметрами. Особое место занимают материалы с электроуправляемыми оптическими свойствами, так называемые электрохромные пленки. Электрохромные пленки могут найти широкое применение при создании нового поколения устройств как в различных сферах электроники, так и в области возобновляемой энергетики. Одним из возможных направлений улучшения технических характеристик электрохромных пленок с практической точки зрения является их модификация углеродными наноматериалами, в частности оксидом графена (GO) и восстановленным оксидом графена (rGO). Использование GO и rGO в качестве модификатора для электрохромных материалов обусловлено рядом уникальных особенностей, а именно низкой чувствительностью к воздействию ультрафиолетового излучения, химической инертностью, высокой удельной площадью поверхности, возможностью изменения зарядового состояния, а также повышенной электропроводимостью rGO.

Для получения электрохромных пленок использован метод спрей-пиролиза. Он позволяет получать композитные электрохромные пленки на основе наноразмерного триоксида вольфрама ( $WO_3$ ), модифицированного rGO. Были исследованы электрохимические характеристики, а также изучено влияние rGO на эффективность работы электрохромных пленок. Электрохромные пленки  $WO_3/rGO$  обратимо окрашивались в фиолетовый цвет при напряжении  $-2,1$  В, а также обладали эффектом повышения коэффициента светопропускания при положительном напряжении, равном  $+2$  В. В процессе исследования были изучены спектральные свойства полученных наноконкомпозитных электрохромных пленок  $WO_3/rGO$  при различных значениях электрического потенциала, а также проведена оценка их стабильного циклирования в диапазоне напряжений от  $-0,7$  до  $1$  В для трехэлектродной системы измерения потенциала. Было установлено, что управляемая активация электрохромных пленок  $WO_3/rGO$ , связанная с эффектом увеличения светопоглощения, находится в диапазоне напряжений от  $-1,6$  до  $-2,2$  В, а обратный эффект возможен в диапазоне от  $0$  до  $+2$  В.

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные материалы (ЭМ) – это категория «умных» материалов, которые могут изменять свои оптические свойства (окрашиваться/обесцвечиваться) в результате воздействия электрического потенциала [1; 2]. Способность ЭМ отражать солнечное излучение в различных диапазонах оптического спектра благодаря электроуправляемому сигналу делает эти материалы коммерчески привлекательными для рынка новых технологий, в частности для устройств на основе ЭМ. Такие устройства могут использоваться в оптических приборах для контроля пропускания или поглощения светового излучения [2]. Таким образом, применение электрохромных устройств (ЭУ) можно рассматривать как энергосберегающие и энергоэффективные технологии, направленные на снижение потребления электроэнергии, необходимой для кондиционеров летом, и ее экономию в зимний период за счет уменьшения конвективных тепловых потерь. ЭУ обладают управляемыми оптическими характеристиками, что выражается в обратимых изменениях цвета. Это свойство ЭУ позволяет использовать их в качестве функциональных элементов устройств отображения информации, электрооптических модуляторов, оптических переключателей и других технических средств оптоэлектроники, где требуется низкое энергопотребление [3].

Из всех многообразных неорганических электрохромных соединений ученые наиболее часто исследуют  $WO_3$ , который обладает рядом уникальных электро-

хромных свойств [4–6]. Высокая функциональность, эффективность окрашивания, химическая стабильность, хороший эффект памяти и срок службы делают  $WO_3$  универсальным для практического применения. Кроме того, нанокристаллические пленки на основе  $WO_3$  характеризуются быстрым реагированием на управляющее воздействие [7; 8], однако после многократного использования происходят изменения в структуре, что в некоторой степени влияет на эффективность работы [9; 10]. Электрохромные пленки на основе  $WO_3$  темно-синего цвета, они способны сохранять цвет в течение нескольких часов после снятия электрического потенциала (эффект памяти) [11; 12].

Развитие тонкопленочной технологии позволяет получать различные конфигурации электрохромных пленок [10; 11]. Существует широкий выбор методов получения электрохромных пленок  $WO_3$ , например химическое осаждение из паровой фазы [1], вакуумное испарение [2], механическое напыление [8], золь-гель метод [5] и др. Однако отсутствует универсальная технология, удовлетворяющая всем существующим требованиям. В настоящее время магнетронное напыление [11] является коммерческой технологией, которая используется для получения пленок  $WO_3$ , но из-за высокой стоимости и низкой производительности данный метод не нашел широкого распространения [4]. Золь-гель метод является недорогой, а также несложной для реализации технологией, однако на современном этапе при применении этого метода возникают некоторые проблемы,

такие как неоднородность пленки и плохая воспроизводимость процесса.

Формирование однородных нанокомпозитных пленок WO<sub>3</sub> на токопроводящих подложках все еще остается проблемой [13–15], связанной в первую очередь с адгезией электрохромного материала к поверхности электрода. Отметим, что существует небольшое число научных работ, посвященных возможности получения нанокомпозитных пленок с использованием наноструктурных модифицированных составов, в частности графеносодержащих материалов. Функциональные возможности ЭУ непосредственно зависят от свойств электрохромной пленки [16–18], размера активных компонентов, морфологии пленки, пористости; материалы с такими свойствами возможно создавать благодаря различным методам и техникам получения тонких пленок.

Цель работы – получение различных модификаций электрохромных пленок WO<sub>3</sub>/rGO на прозрачной подложке ITO ((In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,9</sub>–(SnO<sub>2</sub>)<sub>0,1</sub>) с заданными характеристиками методом спрей-пиролиза.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод спрей-пиролиза основан на формировании на поверхности прозрачного электрода (подложки) тонкого слоя электрохромных частиц в результате мелкодисперсного напыления состава WO<sub>3</sub>/rGO при высоком давлении. Метод спрей-пиролиза позволяет получать пленки из дисперсных электрохромных составов, включающих наночастицы с различными характеристиками, что приводит к формированию многослойных структур. Покрытия, полученные этим методом, могут обрабатываться высокотемпературным закаливанием, что обеспечивает механическую прочность. Электрохромные пленки, полученные в работе, имели пористые структуры и в основном состояли из смеси наночастиц, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Метод адаптирован к использованию наноструктурных жидкофазных составов и позволяет: 1) работать с наночастицами любого размера или типа элек-

трохромного материала; 2) контролировать различные параметры, такие как количество слоев и пористость пленки, путем изменения концентрации наночастиц; 3) работать со смесями разных типов наночастиц для контроля оптических свойств образца.

Для получения гомогенной суспензии на основе наночастиц WO<sub>3</sub> (чистота 99,5 %, размер частиц в диапазоне 50–100 нм, Sigma-Aldrich, Германия) производилось диспергирование в деионизированной воде с содержанием наночастиц WO<sub>3</sub> 0,1 г/мл. Далее полученный состав обрабатывался ультразвуковым излучением с применением ультразвукового излучателя UP200S (Германия) в течение 30 минут. После чего в состав WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O добавляли разное количество GO (2,5; 5; 7,5 %) и обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут. В результате были получены составы WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/GO с различным соотношением GO в суспензии, которые показали высокую гомогенность. Готовые электрохромные составы хранились в закрытом от попадания солнечного излучения месте.

Для того чтобы нанести полученный электрохромный состав на поверхность подложки, образцы электродов ITO были разрезаны на небольшие по размерам части – 200×80 мм. После этого на каждый образец наносился электрохромный состав таким образом, чтобы токопроводящий слой ITO находился между стеклом и электрохромной пленкой. Процесс нанесения пленки представлен на рис. 1.

Электрохромный состав на основе WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/GO<sub>x</sub> (x – процентное содержание GO) формировался на тщательно очищенной поверхности «стекло/ITO-электрод» за счет напыления спрея под высоким давлением. В процессе нанесения электрохромного слоя стеклянная подложка на основе ITO-электрода фиксировалась на плоской подставке для более плотного контакта нагреваемой поверхности электротермической установки с поверхностью «стекло/ITO-электрод». При этом поверхность электрода нагревалась до 120 °С, нагрев ограничивался интервалом времени, равным 300 с. Процесс напыления форсункой из резервуара, наполненного

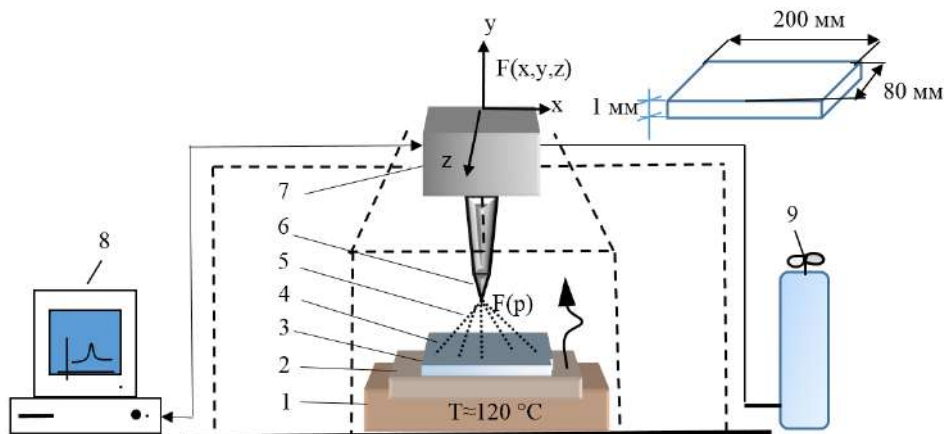


Рис. 1. Установка для напыления электрохромной пленки:

- 1 – электронагреватель; 2 – подставка для фиксации стеклянной подложки;
- 3 – подложка на основе стекла; 4 – ITO-электрод; 5 – электрохромный состав;
- 6 – форсунка спрей-машины; 7 – емкость для электрохромного состава;
- 8 – ЭВМ для управления процессом нанесения; 9 – баллон, наполненный аргоном

электрохромным составом, происходил по заданным координатам в трех проекциях ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) с возможностью формирования одно- и многослойной наноструктурной пленки (толщина одного слоя ~14 нм). Подложка, на которую наносился спрей, имела размеры 0,08×0,2×1 мм.

На следующем этапе получения электрохромной пленки образец помещался в вакуумно-сушильный шкаф при температуре 400 °С для закаливания поверхности прозрачного электрода с целью придания лучшей адгезии к ITO-электроду и повышения механических свойств, а также для доведения оксида графена до восстановленного состояния (rGO) при данной температуре. В результате были получены пленки WO<sub>3</sub>/rGO <sub>$x$</sub>  на поверхности прозрачного ITO-электрода.

Электрохимический анализ полученных образцов электрохромных пленок производился с помощью потенциостата PalmSens 4 (Голландия) методом ЦВА с использованием стандартной трехэлектродной схемы измерения электродного потенциала при нормальных комнатных условиях. Для исследования электрохимических процессов на поверхности пленки была использована трехэлектродная ячейка. На рис. 2 приведена схема исследования электрохимических характеристик образцов WO<sub>3</sub>/rGO <sub>$x$</sub>  ( $x=2,5...7,5$  %).

Рабочий электрод (РЭ) – электрохромная пленка WO<sub>3</sub>/rGO <sub>$x$</sub>  ( $x=2,5...7,5$  %), в качестве противоэлектрода (ПЭ) использовалась платиновая проволока, а электродом сравнения (СЭ) был хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl в 3М KCl).

Для формирования трехэлектродной схемы электрохимических измерений рабочий электрод, нанесенный на подложку ITO, контактирует с кислотой 0,01 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, другая сторона подложки крепится на специальном фиксаторе при помощи винта.

Разность потенциалов прикладывается между рабочим электродом и электродом сравнения, а отклик, такой как перенос заряда или ток, измеряется между рабочим электродом и противоэлектродом. Активация пленок осуществлялась линейным потенциалом, который активировал и восстанавливал WO<sub>3</sub>, окрашивание пленки оценивалось по вольтамперограммам, полученным в диапазоне потенциалов от -0,7 до 1 В с помощью электрода сравнения Ag/AgCl в 3 М KCl.

Другим методом исследования электрохромных свойств полученных образцов являлась оптическая спектроскопия. Светопропускание образцов определялось с помощью измерительной системы компании “Avantes” (Голландия), состоящей из источника света AvaLight-DHc и спектрометра AvaSpec-ULS2048CL-EVO-RS, как показано на рис. 3.

Исследование структуры и морфологии полученных образцов производилась на сканирующем электронном микроскопе Jeol JAMP-9510F (Япония). СЭМ изображения были получены по обнаруженным электронам, которые испускал образец электрохромной пленки WO<sub>3</sub>/rGO<sub>7,5%</sub>.

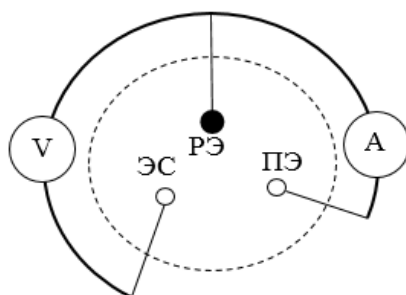


Рис. 2. Трехэлектродная схема исследования электрохромных пленок: РЭ – стекло-ITO/WO<sub>3</sub>/rGO; ПЭ – Pt-проволока; ЭС – Ag/AgCl в 3МКCl

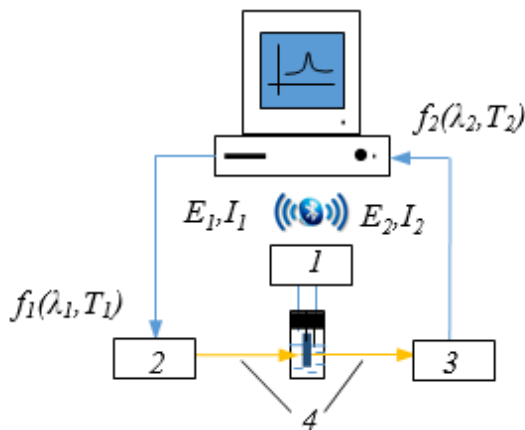


Рис. 3. Схематическое изображение измерительной системы для спектроскопического анализа: 1 – потенциостат; 2 – источник света; 3 – спектрометр; 4 – оптоволокно

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На СЭМ (рис. 4) выделена область, включающая в себя все компоненты электрохромной пленки, полученной в результате напыления электрохромного состава. Изображение нанокомпозитных пленок WO<sub>3</sub>/rGO на поверхности ITO-электрода показаны на рис.4 а, Sp2 и Sp3 карта элементного состава представлена на рис.4 б. Нанокомпозитные пленки WO<sub>3</sub>/rGO имеют пористую структуру, что благоприятно способствует накоплению ионов и распределению заряда. По рис. 4 возможно выявить образование пористой структуры образца.

Обратимая катодная реакция процесса окрашивания электрохромной пленки происходила на поверхности рабочего электрода. Минимальным значением, необходимым для возникновения электрохимической реакции с изменением цвета, был потенциал  $E=-0,2$ , а при  $E=1$  В электрохромная пленка возвращалась в исходное состояние (в данном случае напряжения приводятся относительно электрода сравнения). Множественные анодные (окислительные) пики тока были определены для всех образцов. Два высоких пика анодного тока наблюдаются в диапазоне анодного потенциала от  $-0,6$  до  $-0,4$  В (рис. 5). Происхождение циклической активации, скорее всего, связано с природой пленок, которые ограничивают диффузию ионов, поскольку ни структура поверхности, ни толщина не были изменены после активации.

Максимально возможное значение светопропускания электрохромных пленок было зафиксировано при  $U_{\max}=+2$  В, а минимальное значение светопропускания  $U_{\min}=-2,2$  В, в этом случае материал окрашивался в фиолетовый цвет (рис. 6). После снятия напряжения электрохромная пленка восстанавливалась до исходного, т.е. обесцвеченного состояния около 30 минут при полном изменении зарядового состояния. Наименьшим интервалом времени для восстановления материала было 70 с, которое соответствовало напряжению 1 В; в случае с модифицированными образцами время восстановления составило 30 с, что можно объяснить лучшей электропроводностью пленки.

Результаты измерений показали, что при более высоком приложенном потенциале происходила максимальная инжекция зарядов, вводимых в структуру пленки, а следовательно, отмечались более высокие оптические плотности по сравнению с результатами, представленными в [19–21]. В ходе исследований полученные образцы показали улучшенную модуляцию окрашивания пленки в видимом диапазоне для rGO/ITO, а на коротких длинах волн – для WO<sub>3</sub>/ITO. На рис. 6 видно, что образец WO<sub>3</sub>/ITO достигает максимального светопропускания при  $\lambda=450$  нм – более 15% после окрашивания. Данная длина волны соответствует синему цвету.

Для rGO/ITO были получены спектры поглощения и пропускания (рис. 7). Контроль оптических свойств в данном случае осуществлялся при помощи электроуправляемого сигнала в виде потенциала на поверхности пленки с изменяемым шагом 0,1 В от 0 до +2,1 В.

Таким образом, на рис. 7 видно, что светопропускание rGO<sub>7,5%</sub> изменяется с помощью анодного напряжения, т. е. в отличие от катодной реакции, происходящей в структуре WO<sub>3</sub> с переходом в окрашенное состояние, этот эффект способствует увеличению светопропускания. В данном случае максимально возможное значение светопропускания лежит в видимой области и соответствует значению 55%, а при отсутствии напряжения значение светопропускания равно 40%. Такой эффект возможен благодаря образованию на поверхности rGO<sub>7,5%</sub> функциональных групп, которые могут изменять свое состояние в результате окислительно-восстановительных реакций.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полученные методом спрей-пиролиза при температуре отжига 400 °С нанокомпозитные пленки WO<sub>3</sub>/rGO различной модификации показали стабильную работу при разном электрохимическом потенциале от  $-0,7$  до 1 В (для трехэлектродной системы). Установлено, что с повышением концентрации GO до 7,5% в составе водной суспензии наноразмерного WO<sub>3</sub> и с формированием

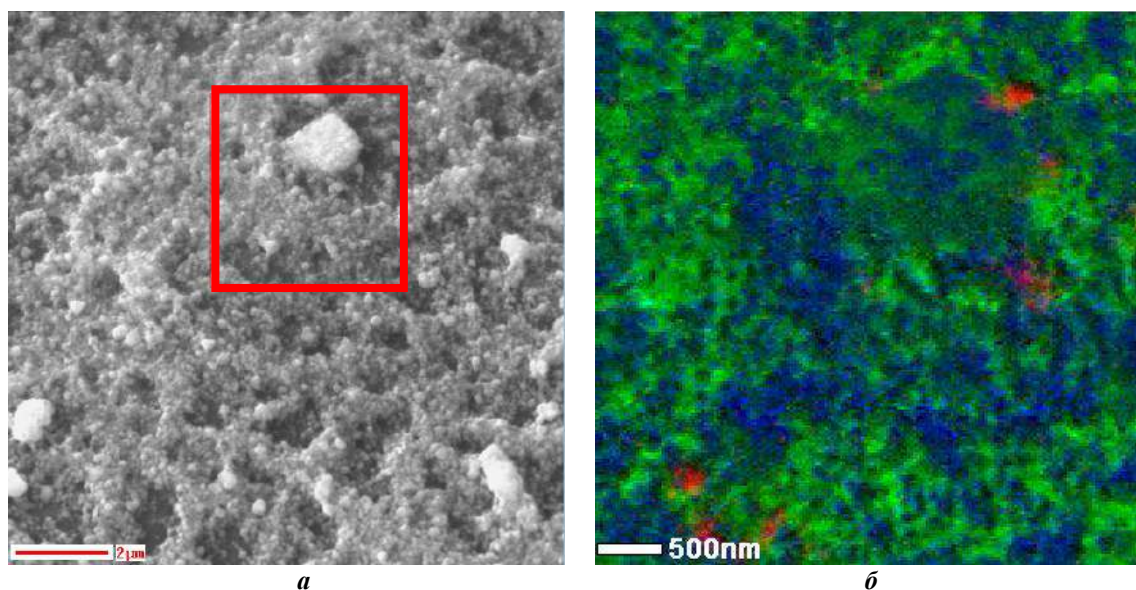
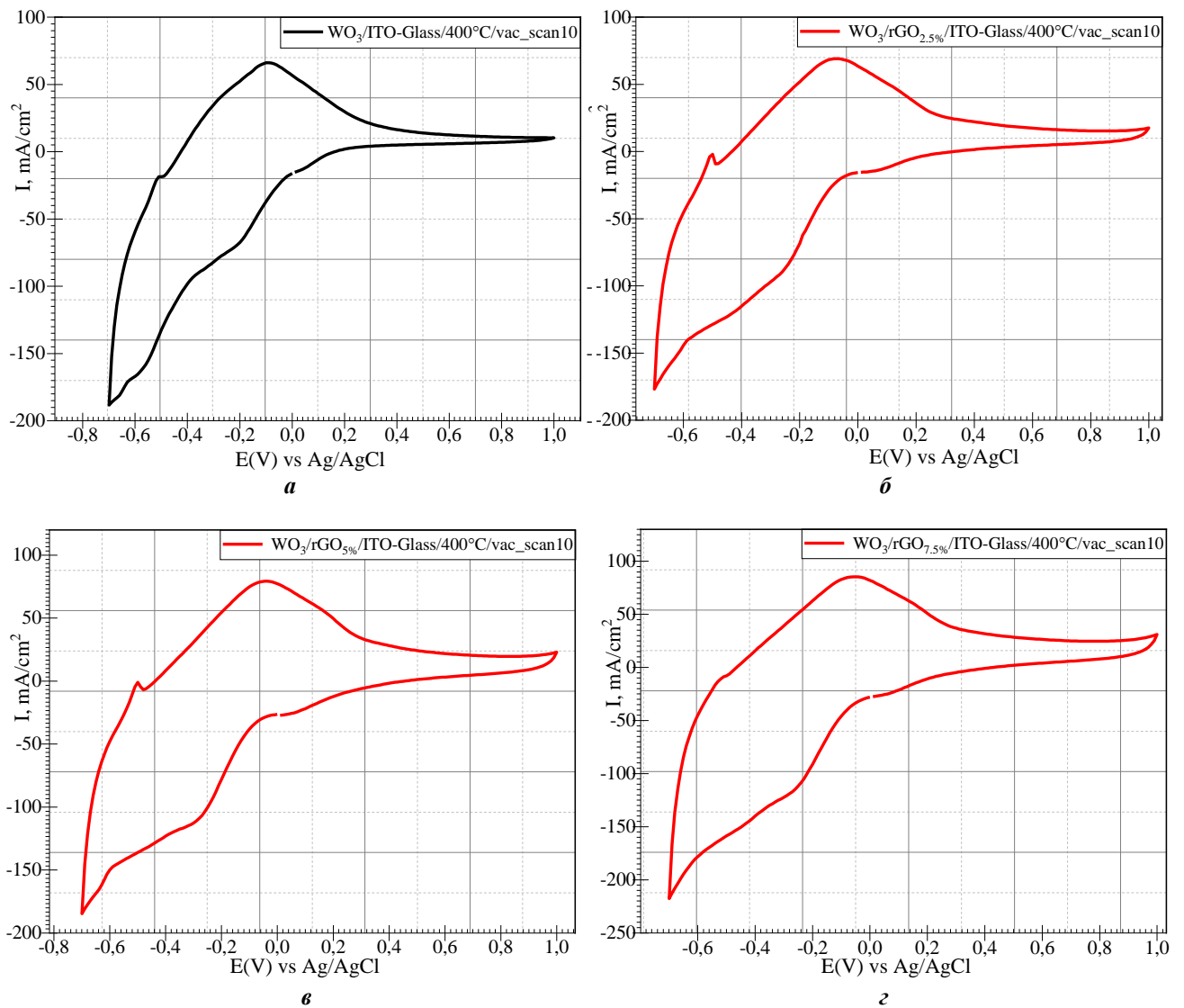
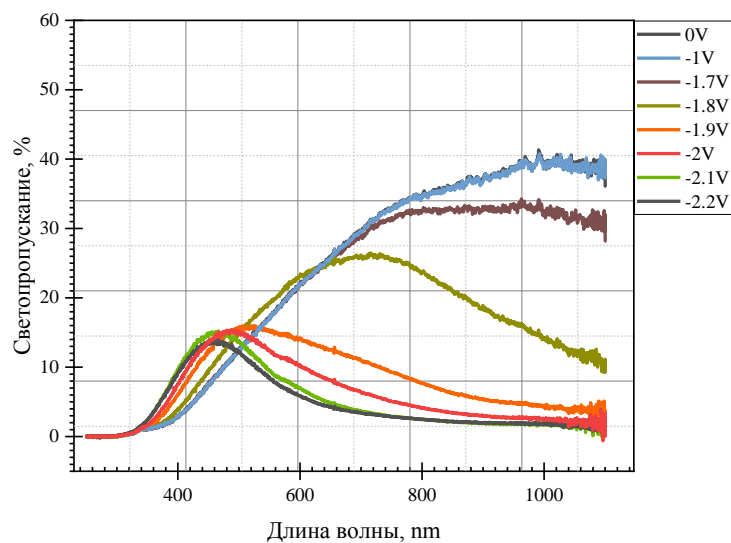


Рис. 4. СЭМ электрохромная пленка ITO-WO<sub>3</sub>/rGO (при 400 °С, вакуум):  
а – СЭМ, 2 мкм; б – Sp2 и Sp3 карта элементного состава, 500 нм

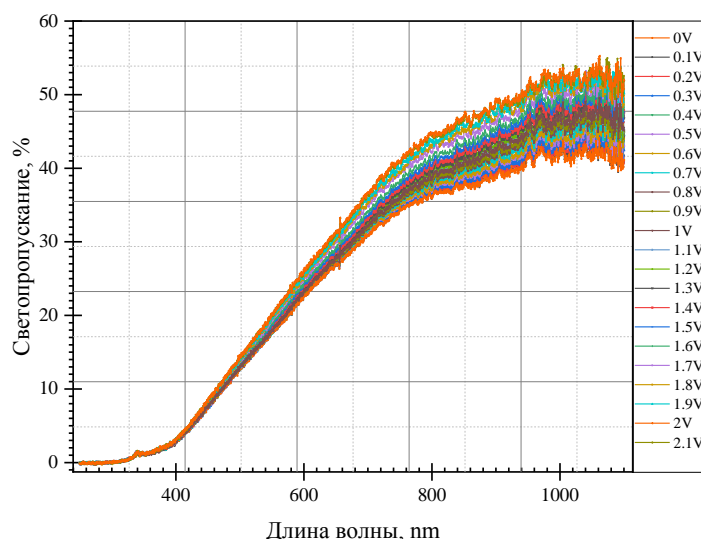


**Рис. 5.** Трехэлектродная схема исследования электрохромных пленок: РЕ – стекло-ITO/WO<sub>3</sub>/rGO; ПЭ – Pt-проволока; ЭС – Ag/AgCl в 3МKCl: **а** – WO<sub>3</sub>/rGO<sub>0%</sub>/ITO-стекло/400 °C; **б** – WO<sub>3</sub>/rGO<sub>2,5%</sub>/ITO-стекло/400 °C; **в** – WO<sub>3</sub>/rGO<sub>5%</sub>/ITO-стекло/400 °C; **г** – WO<sub>3</sub>/rGO<sub>7,5%</sub>/ITO-стекло/400 °C



**Рис. 6.** Зависимость оптического поглощения света от длины волны для ITO-стекло/WO<sub>3</sub>/rGO<sub>7,5%</sub>





**Рис. 7.** Зависимость оптического поглощения света от длины волны для ИТО-стекло/WO<sub>3</sub>/rGO<sub>7,5%</sub> в диапазоне напряжений от 0 до +2,1 В

электрохромной пленки на поверхности токопроводящего ИТО-электрода, наблюдалось увеличение толщины пленки с более высокой плотностью покрытия, т. е. более лучшей механической прочностью, адгезией к поверхности ИТО-электрода, но меньшим коэффициентом светопропускания при отрицательном потенциале. В случае же с максимально возможным положительным потенциалом, равным +2 В, наблюдался эффект «обесцвечивания» электрохромной пленки WO<sub>3</sub>/rGO, т. е. повышение светопропускания исследуемого образца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granqvist C.G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 633 p.
2. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. Electrochromism and electrochromic devices. New York: Cambridge University Press, 2007. 483 p.
3. Lampert C.M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003. Vol. 76. № 4. P. 489–499.
4. Ge C., Wang M., Hussain S., Xu Z., Liu G., Qiao G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO<sub>3</sub> thin films: Effect of crystallinity // Thin solid Films. 2018. Vol. 653. P. 199–125.
5. Zhang G., Lu K., Zhang X., Yuan W., Shi M., Ning H., Tao R., Liu X., Yao R., Peng J. Effects of Annealing Temperature on Optical Films Gap of Sol-gel Tungsten Trioxide Films // Micromachines. 2018. Vol. 9. № 8. P. 377–386.
6. Wang W., Peelaers H., Shen J.-X., Walle C.G. Carrier-induced absorption as a mechanism for electrochromism in tungsten trioxide // MRS Communications. 2018. Vol. 8. № 3. P. 926–931.
7. Louloudakis D., Thongpan W., Mouratis K., Koudoumas E., Kiriakidis G., Singiai P. Novel Spark Method for Deposition of Metal Oxide Thin Films: Deposition of Hexagonal Tungsten Oxide // Physica Status Solidi A. 2019. Vol. 216. № 7. P. 513–519.
8. Buch R.V., Rawal S.K., Chawla A.K. Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sputter Deposited Tungsten Oxide Films in Argon-Helium Atmosphere // European Journal of Scientific Research. 2018. Vol. 148. № 2. P. 249–257.
9. Hincheeranum W., Chananonawathorn C., Horprathum M., Eiamchai P., Limwichean S., Pattansetakul V., Aimpanakit K. Omnidirectional antireflection and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by oblique angle deposition // AIP Conference Proceedings. 2010. P. 6423–6429.
10. Li Y., McMaster W.A., Wei H., Chen D., Caruso R.A. Enhanced Electrochromic Properties of WO<sub>3</sub> Nanotree-like Structures Synthesized via a Two-Step Solvothermal Process showing Promise for Electrochromic window Application // ACS Applied Nano Materials. 2018. Vol. 1. № 6. P. 2552–2558.
11. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques // Materials today: Proceedings. 2016. Vol. 3. № 6. P. 1429–1437.
12. Ren Y., Zhou X., Wang Q., Zhao G. Combined redox and plasmonic electrochromic effects in WO<sub>3</sub>/ITO double-layer films // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. Vol. 85. № 3. P. 732–742.
13. Klisch M. 12-tungstosilicic acid (12-TSA) as a tungsten precursor in alcoholic solution for deposition of xWO<sub>3</sub>·(1-x)SiO<sub>2</sub> thin films (x<0.7) exhibiting electrochromic coloration ability // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1998. Vol. 12. № 1. P. 21–33.
14. Li D., Wu G., Gao G., Shen J., Huang F.-Q. Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gasochromic films doped with Pd catalyst // ACS Applied Materials and Interfaces. 2011. Vol. 3. № 12. P. 4573–4579.
15. Saygin-Hinczewski D., Hinczewski M., Sorar I., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. Modeling the optical properties of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. Vol. 92. № 8. P. 821–829.
16. Xu X.Q., Shen H., Xiong X.Y. Gasochromic effect of sol-gel WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> films with evaporated platinum

- catalyst // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 415. № 1-2. P. 290–295.
17. Jellison G.E., Modine F.A. Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // *Applied Physics Letters*. 1996. Vol. 69. № 3. P. 371–373.
  18. Naseri N., Azimirad R., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of nanocrystalline tungsten oxide concentration on surface properties of dip-coated hydrophilic WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40. № 7. P. 2089–2095.
  19. Yoo S.J., Lim J.W., Sung Y.-E., Jung Y.H., Choi H.G., Kim D.K. Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. № 17. P. 173126.
  20. Khalifa Z., Aly M., Abound A.A. Effects of annealing on structural, optical and electrical properties of WO<sub>3</sub> films deposited by Sol-gel Technique // *International Research Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 1. № 1. P. 1–11.
  21. Hočevar M., Bogati S., Georg A., Opara U., Krašovec A. Photoactive layer in photochromic glazing // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 171. P. 85–90.
- REFERENCES**
1. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam, Elsevier Science, 1995, 633 p.
  2. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and electrochromic devices*. New York, Cambridge University Press, 2007, 483 p.
  3. Lampert C.M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 76, no. 4, pp. 489–499.
  4. Ge C., Wang M., Hussain S., Xu Z., Liu G., Qiao G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO<sub>3</sub> thin films: Effect of crystallinity. *Thin Solid Films*, 2018, vol. 653, pp. 199–125.
  5. Zhang G., Lu K., Zhang X., Yuan W., Shi M., Ning H., Tao R., Liu X., Yao R., Peng J. Effects of Annealing Temperature on Optical Films Gap of Sol-gel Tungsten Trioxide Films. *Micromachines*, 2018, vol. 9, no. 8, pp. 377–386.
  6. Wang W., Peelaers H., Shen J.-X., Walle C.G. Carrier-induced absorption as a mechanism for electrochromism in tungsten trioxide. *MRS Communications*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 926–931.
  7. Louloudakis D., Thongpan W., Mouratis K., Koudoumas E., Kiriakidis G., Singai P. Novel Spark Method for Deposition of Metal Oxide Thin Films: Deposition of Hexagonal Tungsten Oxide. *Physica Status Solidi A*, 2019, vol. 216, no. 7, pp. 513–519.
  8. Buch R.V., Rawal S.K., Chawla A.K. Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sputter Deposited Tungsten Oxide Films in Argon-Helium Atmosphere. *European Journal of Scientific Research*, 2018, vol. 148, no. 2, pp. 249–257.
  9. Hinchearanum W., Chananonwathorn C., Horprathum M., Eiamchai P., Limwichean S., Pattansetakul V., Aimpanakit K. Omnidirectional antireflection and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by oblique angle deposition. *AIP Conference Proceedings*, 2010, pp. 6423–6429.
  10. Li Y., McMaster W.A., Wei H., Chen D., Caruso R.A. Enhanced Electrochromic Properties of WO<sub>3</sub> Nanotree-like Structures Synthesized via a Two-Step Solvothermal Process showing Promise for Electrochromic window Application. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, vol. 1, no. 6, pp. 2552–2558.
  11. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques. *Materials today: Proceedings*, 2016, vol. 3, no. 6, pp. 1429–1437.
  12. Ren Y., Zhou X., Wang Q., Zhao G. Combined redox and plasmonic electrochromic effects in WO<sub>3</sub>/ITO double-layer films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, vol. 85, no. 3, pp. 732–742.
  13. Klisch M. 12-tungstosilicic acid (12-TSA) as a tungsten precursor in alcoholic solution for deposition of xWO<sub>3</sub>·(1-x)SiO<sub>2</sub> thin films (x<0.7) exhibiting electrochromic coloration ability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, vol. 12, no. 1, pp. 21–33.
  14. Li D., Wu G., Gao G., Shen J., Huang F.-Q. Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gasochromic films doped with Pd catalyst. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, vol. 3, no. 12, pp. 4573–4579.
  15. Saygin-Hinczewski D., Hinczewski M., Sorar I., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. Modeling the optical properties of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 8, pp. 821–829.
  16. Xu X.Q., Shen H., Xiong X.Y. Gasochromic effect of sol-gel WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> films with evaporated platinum catalyst. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 415, no. 1-2, pp. 290–295.
  17. Jellison G.E., Modine F.A. Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, no. 3, pp. 371–373.
  18. Naseri N., Azimirad R., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of nanocrystalline tungsten oxide concentration on surface properties of dip-coated hydrophilic WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no. 7, pp. 2089–2095.
  19. Yoo S.J., Lim J.W., Sung Y.-E., Jung Y.H., Choi H.G., Kim D.K. Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 17, p. 173126.
  20. Khalifa Z., Aly M., Abound A.A. Effects of annealing on structural, optical and electrical properties of WO<sub>3</sub> films deposited by Sol-gel Technique. *International Research Journal of Nanomaterials*, 2013, vol. 1, no. 1, pp. 1–11.
  21. Hočevar M., Bogati S., Georg A., Opara U., Krašovec A. Photoactive layer in photochromic glazing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, vol. 171, pp. 85–90.

**OBTAIN OF NANOCOMPOSITE ELECTROCHROMIC FILMS WO<sub>3</sub> / rGO  
BY THE METHOD OF SPRAY-PYROLYSIS ON GLASS ITO SUBSTRATES**

© 2019

**A.V. Shchegolkov**, postgraduate student of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”

**A.V. Shchegolkov**, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”

*Tambov State Technical University, Tambov (Russia)*

*Keywords:* graphene oxide; electrochromic films; tungsten trioxide; optical spectroscopy.

*Abstract:* Modern materials science is developing in the direction of creating functional materials with adjustable properties and parameters. A special place is occupied by materials with electrically controlled optical properties, the so-called electrochromic films. These films can be widely used for the implementation of a new generation of devices, both in various fields of electronics and in the field of renewable energy. From a practical point of view, one of the possible ways to increase the technical characteristics of electrochromic films is the possibility of their modification by carbon nanomaterials, and in particular graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). The use of GO and rGO as a modifier for electrochromic materials is due to a number of unique features, namely: low sensitivity to ultraviolet radiation, chemical inertness, high specific surface area, the ability to change the charge state, as well as increased conductivity rGO.

The method of spray-pyrolysis was the main work. The presented method allows to obtain composite electrochromic films based on nanoscale tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) modified rGO. The electrochemical characteristics were investigated, and the effect of rGO on the performance of electrochromic films was also studied. WO<sub>3</sub>/rGO electrochromic films were reversibly stained purple at a voltage of  $-2.1$  V, and also had the effect of increasing the light transmission coefficient at a positive voltage of  $+2$  V and restoring in the absence of electric potential. In the course of the study, the spectral properties of the obtained WO<sub>3</sub> / rGO nanocomposite electrochromic films with different values WO<sub>3</sub>/rGO of the electric potential were studied, and their stable cycling in the voltage range from  $-0.7$  to  $1$  V was evaluated for a three-electrode potential measurement system. It was found that the controlled activation of electrochromic films WO<sub>3</sub>/rGO associated with the effect of increasing light absorption is in the voltage range from  $-1.6$  V to  $-2.2$  V, and with the opposite effect lies in the range from  $0$  V to  $+2$  V.