

MoO₃/WO₃ 复合薄膜的制备及其电致变色性能

Preparation and electrochromic properties of MoO₃/WO₃ composite film

成 明^{1,2}, 杨继凯^{2*}, 郝志旭², 赵东旭¹, 王云鹏¹,
王 飞¹, 王 新², 王国政², 宦克为²

(1 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所
发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033;
2 长春理工大学 理学院, 长春 130022)

CHENG Ming^{1,2}, YANG Jikai^{2*}, HAO Zhixu²,
ZHAO Dongxu¹, WANG Yunpeng¹, WANG Fei¹,
WANG Xin², WANG Guozheng², HUAN Kewei²

(1 State Key Laboratory of Luminescence and Applications,
Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2 School of Science, Changchun University of Science
and Technology, Changchun 130022, China)

摘要: 采用水热法与电化学沉积法相结合的方式, 以导电玻璃为基底制备不同 MoO₃ 沉积周期的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜。利用电化学性能测试与光谱测试, 得到了 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的电致变色可逆性、光密度值(ΔOD)、着色效率、稳定性和响应时间等性能参数。结果表明, 电沉积 8 个周期 MoO₃ 的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜与单一 WO₃ 纳米棒薄膜和 MoO₃ 薄膜相比具有最佳的电致变色性能, 其电致变色可逆性为 62.19%, 光密度为 0.61, 着色效率为 153.16 cm²/C, 着色和褪色响应时间分别为 8.37 s 和 4.77 s, 同时, 具有更窄的带隙和更高的循环稳定性。

关键词: WO₃ 薄膜; MoO₃ 薄膜; 水热法; 电致变色; 电化学测试

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.001126

中图分类号: O646; O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2023)03-0098-07

Abstract: MoO₃/WO₃ composite films with different MoO₃ deposition cycles were prepared to use conductive glass as the substrate by combining hydrothermal method and electrochemical deposition method. Electrochromic reversibility, optical density (ΔOD), coloration efficiency, stability and responding time of MoO₃/WO₃ composite film were obtained by electrochemical measurement technologies and spectral tests. The results show that the MoO₃/WO₃ composite film with 8 MoO₃ electrodeposited cycles has the best electrochromic performance compared with single WO₃ nanorod film or MoO₃ film, and the electrochromic reversibility is 62.19%, the optical density is 0.61, the coloration efficiency is 153.16 cm²/C, the coloring and bleaching responding time is 8.37 s and 4.77 s, respectively. It the meanwhile, it has a narrower band gap and higher cyclic stability.

Key words: WO₃ thin film; MoO₃ thin film; hydrothermal method; electrochromism; electrochemical test

电致变色材料具有良好的导电性、高对比度和较长的使用寿命等优点, 在智能窗、太阳能电池等领域有广泛的应用^[1-6]。WO₃, MoO₃, TiO₂, V₂O₅ 等是目前最常用的电致变色材料^[7-12]。

WO₃ 材料在电致变色方面^[13]的优点包括: 明显

的变色响应、高循环稳定性、高着色效率等, 但也存在着光学调制范围小、响应速率慢等缺点^[14]; MoO₃ 通常具有 α 和 β 两种晶向^[15], 在电致变色方面具有变色响应时间短、吸收光谱在可见光区域趋于平缓, 吸收峰与其他变色材料相比更接近人眼敏感波段等优点, 但

也存在着着色效率相对较低,与基底结合不牢,很容易脱落等问题,对光电器件的稳定性和寿命有一定影响^[16-19]。

因为单一电致变色材料存在着上述一些缺点,这使得越来越多的人开始对复合薄膜进行研究。Faughnan 和 Crandall 将 WO₃, MoO₃ 通过不同容器共蒸发法制成混合氧化物薄膜,研究证明混合氧化物薄膜的光学性质为电色系的间隔过渡模型提供了强有力的支撑,并且获得了更有效的电致变色显示器的方法^[20]。Ivanova 等利用溶胶-凝胶技术得到 MoO₃/WO₃ 复合薄膜,使电致变色智能窗的生产成本降低,适用于大规模,大面积和低成本的应用^[21]。Ahmed 等研究了 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的光致变色性质,结果显示复合薄膜比单一 WO₃, MoO₃ 薄膜具有更高的着色效率^[22]。Kharade 等采用溶胶-凝胶技术和气相沉积技术通过改变制备条件,获得了具有不同电致变色效果的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜,在着色效率和响应时间方面均比单一 WO₃ 纳米棒薄膜要好^[23]。Yao 等通过真空蒸发法得到 MoO₃/WO₃ 复合材料^[24],并研究其电致变色特性,观察到电致变色吸收的蓝移。虽然上文提到的团队都成功地制备了 MoO₃/WO₃ 复合薄膜,但存在着操作繁琐、设备昂贵、实验环境和技术要求较高等问题。因此,找到一种操作简单、成本低廉的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜制备方法,是非常有意义的。

本工作采用简单、经济的水热法制备 WO₃ 纳米棒薄膜,再使用电化学沉积法,以 WO₃ 纳米棒薄膜为基底,电沉积 MoO₃ 薄膜,从而获得一个具有立体结构的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜。通过扫描电子显微镜对 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的表面形貌进行分析,并对复合薄膜的电致变色性能以及光谱进行测试。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

丙酮(99.5%,质量分数,下同)、异丙醇(99.7%)、甲醇(99.7%)、无水乙醇(99.5%)、草酸铵(99.5%)、浓盐酸(36%~38%)、浓硫酸(分析纯)、无水高氯酸锂(纯度,99.9%)、碳酸丙烯酯(纯度,99.9%)均购自麦克林公司;钨酸钠、钼酸钠购自阿拉丁公司、氮气购自长春新光气体有限公司;去离子水为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的制备

将导电玻璃(fluorine-doped tin oxide, FTO)切成 1.5 cm×2.5 cm 大小,再将切好的导电玻璃放入超声

波清洗机,分别通过丙酮、异丙醇、甲醇、去离子水超声清洗 10 min,放入 60 °C 烘箱中备用。

(1) 水热生长 WO₃ 纳米棒薄膜

WO₃ 纳米棒薄膜参考文献中报道的方法制备^[25-26],将 2.31 g 钨酸钠粉末倒入 70 mL 去离子水中,放在磁力搅拌器上搅拌 10 min,再用 3 mol/L 的 HCl 调节溶液 pH 值为 1.5,倒入 2 g 草酸铵粉末,磁力搅拌 15 min,将清洗干净的导电玻璃导电面朝下放入装有 3 mL 混合溶液的反应釜中,再将反应釜放入 120 °C 的鼓风干燥箱中,使其在空气均匀流通的环境下受热 4 h,取出反应釜中长出 WO₃ 纳米棒薄膜的导电玻璃,去离子水轻轻冲洗,再用 N₂ 小风吹干。放入升温至 450 °C 的马弗炉内退火 60 min。

(2) 电化学沉积 MoO₃ 薄膜

制备 5 mmol/L, pH 值为 4 的 Na₂MoO₄ 电解液。使用电化学工作站,以 pH 值为 1.5 的 WO₃ 纳米棒薄膜作为工作电极,采用快速循环伏安法进行沉积,在 -1 V 和 0.5 V 的电位下,以 50 mV/s 的扫描速率分别沉积 4, 8 周次和 12 周次,得到不同沉积周期的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜(记为:WM4, WM8 和 WM12),置于 SYX-12-17 型马弗炉内于 350 °C,退火 120 min。

1.2.2 表面形貌和晶型结构表征

使用 SIGMA-500 型扫描电子显微镜观察所制备薄膜样品的表面形貌,对样品进行 X 射线衍射(7000S/L 型)分析。

1.2.3 电化学性能测试

制备 1 mol/L 的无水高氯酸锂和碳酸丙烯酯混合溶液作为电解液。在电化学反应池中,以 Ag/AgCl 电极作为参比电极,MoO₃/WO₃ 复合薄膜作为工作电极,对电极使用 Pt 网。利用 UV-9000 型紫外可见分光光度计在 300~800 nm 波长范围内对 MoO₃/WO₃ 复合薄膜进行光谱测试。

2 结果与分析

2.1 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的晶体结构

图 1 为 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的 XRD 测试曲线。因为所有样品的基底均为 FTO,所以 FTO 的衍射峰出现在所有样品中。图中显示 FTO 的衍射峰与标准 PDF 卡(JCPDS No. 46-1088)相一致;单一 WO₃ 纳米棒薄膜的衍射峰与立方相 WO₃ 晶体结构(JCPDS No. 41-0905)相一致;单一 MoO₃ 薄膜为 α 相,与标准 PDF 卡(JCPDS No. 75-0912)相同。从图中可以看出,制备的复合薄膜中含有 WO₃ 和 MoO₃ 的衍射峰,证明成功制备了 MoO₃/WO₃ 复合薄膜。

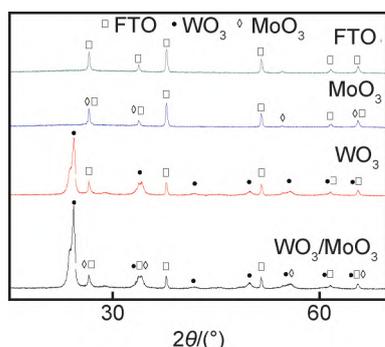


图1 FTO, MoO₃ 薄膜, WO₃ 纳米棒薄膜和 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的 XRD 测试曲线

Fig. 1 XRD test curves of FTO, MoO₃ film, WO₃ nanorod and MoO₃/WO₃ composite film

2.2 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的表面形貌

图 2 显示了 WO₃ 纳米棒薄膜、MoO₃ 薄膜、MoO₃/WO₃ 复合薄膜的 SEM 图像。图 2(a) 为单一

WO₃ 纳米棒薄膜的 SEM 图像,可以看出生长的 WO₃ 呈砖块状结构,且生长致密,WO₃ 纳米棒薄膜平均长度约为 0.58 μm,平均宽度约为 0.17 μm。图 2(b) 为单一 MoO₃ 薄膜的 SEM 图像,可以看出制备的 MoO₃ 呈块状结构,且块状结构大小不一,平均宽度约为 0.21 μm。图 2(c)~(e) 分别为沉积 4, 8 周次和 12 周次 MoO₃ 的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜(WM4, WM8 和 WM12)的 SEM 图像,由于 MoO₃ 薄膜非常薄,涂敷在 WO₃ 纳米棒薄膜上后并未对 WO₃ 纳米棒薄膜的形貌造成明显改变。从图中可以发现沉积循环由 4 周次增加到 8 周次时,MoO₃ 薄膜涂敷在 WO₃ 纳米棒薄膜表面,使 WO₃ 纳米棒表面变得较光滑;随着沉积周期的增加,复合薄膜中的 MoO₃ 的含量也随之增加,当增加至 12 周次时,WO₃ 纳米棒薄膜的间隙被填满,复合薄膜的块状结构变大。从 SEM 结果可以证明 MoO₃/WO₃ 复合薄膜制备成功,这与 X 射线衍射测试结果是一致的。

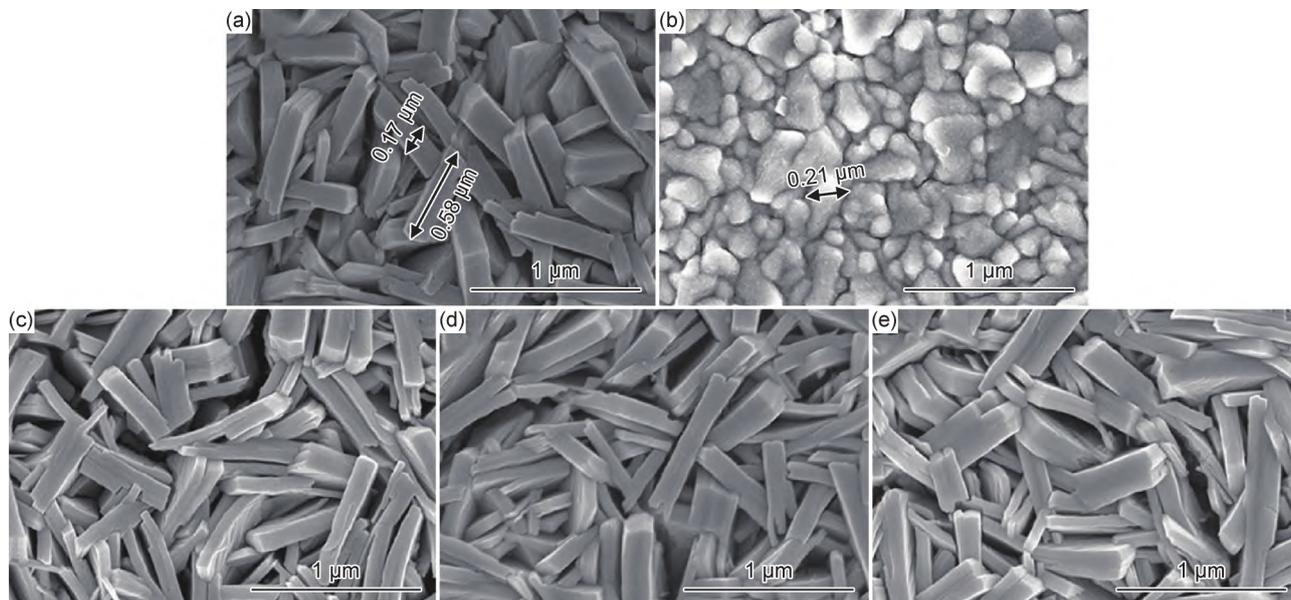


图 2 WO₃ 纳米棒薄膜(a), MoO₃ 薄膜(b)和 MoO₃/WO₃ 复合薄膜 WM4(c), WM8(d), WM12(e)的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of WO₃ nanorod (a), MoO₃ film (b) and MoO₃/WO₃ composite film WM4 (c), WM8 (d), WM12(e)

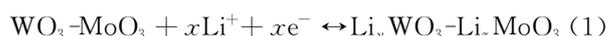
2.3 漫反射测试

图 3 为所有样品的漫反射光谱和间接带隙图。通过漫反射测试,确定了 MoO₃/WO₃ 复合薄膜、WO₃ 纳米棒薄膜和 MoO₃ 薄膜的带隙和吸收的变化情况。发现在可见光的 300~800 nm 范围内 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的吸收强度高于其他样品。通过 Kubelka-Munk 公式变换,得到测试样品的间接带隙曲线,如图 3(b) 所示。从图中可以看到 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的带隙约为 2.71 eV, WO₃ 纳米棒薄膜的带隙约为 2.89 eV, MoO₃ 纳米棒薄膜的带隙约为 3.27 eV,这可能是由于 WO₃ 纳米棒薄膜上电沉积了 MoO₃ 薄膜,导致 WO₃

纳米棒薄膜的间隙和形貌发生了变化,光吸收特性发生了改变,使得 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的带隙小于单一 WO₃ 和 MoO₃ 薄膜的带隙,但是光谱响应范围更宽。

2.4 MoO₃/WO₃ 复合薄膜电化学性能

通过循环伏安测试、计时电流测试和计时电量测试对 MoO₃/WO₃ 复合薄膜、WO₃ 纳米棒薄膜和 MoO₃ 薄膜的 Li⁺ 注入抽出能力进行研究。在测试过程中 Li⁺ 的注入和抽出都会导致薄膜颜色发生改变,预期的电化学反应式为:



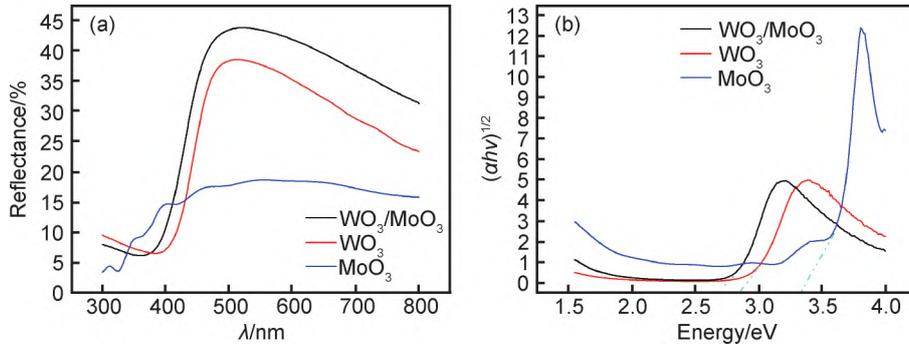


图 3 MoO₃/WO₃ 复合薄膜、WO₃ 纳米棒薄膜和 MoO₃ 薄膜的漫反射光谱(a)和间接带隙图(b)
Fig. 3 Diffuse reflectance spectra (a) and determination of indirect interband transition energies (b) of MoO₃/WO₃ composite film, WO₃ nanorod and MoO₃ thin film

2.4.1 循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试

图 4 为不同样品的 CV 曲线。测试条件为扫描速度 50 mV/s, 施加电压在 +1 V 和 -1 V 之间。当施加电压为负时, 发生还原反应, MoO₃/WO₃ 复合薄膜

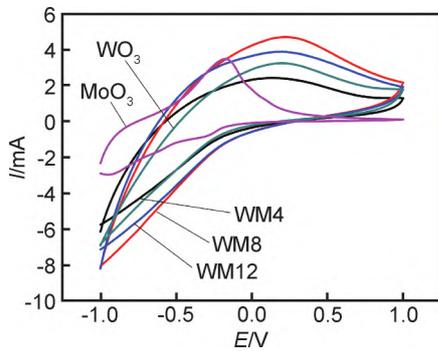


图 4 WO₃ 纳米棒薄膜、MoO₃ 薄膜、MoO₃/WO₃ 复合薄膜循环伏安测试曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry test curve of WO₃ nanorod film, MoO₃ film and MoO₃/WO₃ composite film

吸收 Li⁺ 和 e⁻, 使样品发生着色变化; 相反, 在施加电压为正时, 发生氧化反应, Li⁺ 和 e⁻ 从样品中抽出, 使样品发生褪色变化。从图 4 中可以看出, 复合薄膜 WM8 曲线的闭合曲线面积最大且峰值最高, 证明与其他样品相比在施加相同电压时, WM8 对 Li⁺ 和 e⁻ 的注入与抽出速率更快且容量更大。同时也可以看出, 当沉积 MoO₃ 的周期越多, CV 闭合曲线面积开始变小, 这表明了样品此时对 Li⁺ 和 e⁻ 的注入和抽出速率开始降低且容量也随之变小。

图 5 为样品的循环稳定性测试曲线, 从图 5(a) 中可以看出, 单一 WO₃ 纳米棒薄膜在连续循环 100 周次时, CV 曲线面积未发生明显变化, 从图 5(b) 中可以看出, MoO₃ 薄膜在连续循环 50 周次时, CV 曲线面积发生了明显的变化, 而从图 5(c) 中可以看出, 循环测试 100 周次时, 复合薄膜的 CV 曲线面积仍未发生明显变化, 说明复合薄膜具有良好的稳定性和较长的使用寿命。

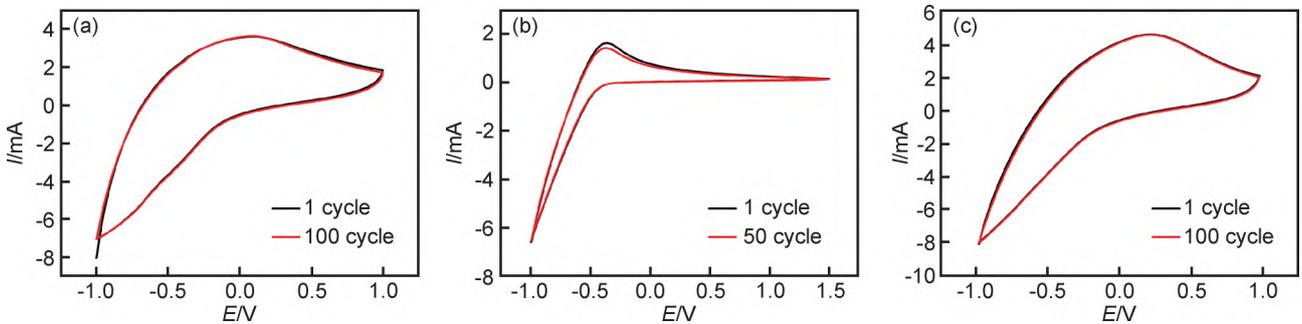


图 5 WO₃ 纳米棒薄膜(a)、MoO₃ 薄膜(b)和 MoO₃/WO₃ 复合薄膜(c)的循环稳定性测试曲线

Fig. 5 Cycle stability test curves of WO₃ nanorod film (a), MoO₃ film (b), MoO₃/WO₃ composite film (c)

2.4.2 计时电流(chronoamperomet, CA)测试

图 6 为样品的计时电流测试曲线, 施加电压在 -1.0 V 和 1.0 V 之间变化。在测试过程中, 对所有样品的响应时间进行了计算(其中, 系统达到完全调制

的 90% 时所需要的时间, 叫作响应时间)。所有样品的 t_c(着色响应时间)和 t_b(褪色响应时间)值均列于表 1。通过表 1 中数据可以看出, 与其他样品相比, 复合薄膜 WM8 具有更快的着色和褪色响应时间, 其着

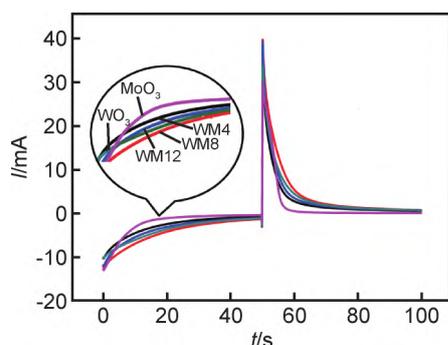


图6 WO_3 纳米棒薄膜、 MoO_3 薄膜、 MoO_3/WO_3 复合薄膜计时电流测试曲线

Fig. 6 Chronoamperometric curves of WO_3 nanorod film, MoO_3 film and MoO_3/WO_3 composite film

表1 WO_3 纳米棒薄膜、 MoO_3 薄膜和 MoO_3/WO_3 复合薄膜的电化学性能参数

Table 1 Electrochemical performance parameters of WO_3 nanorod film, MoO_3 film and MoO_3/WO_3 composite film

Sample	Response time/s		Reversibility/ %	ΔOD	Coloration efficiency/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)
	t_c	t_b			
WO_3	18.36	6.23	59.32	0.46	48.57
MoO_3	13.43	11.64	58.23	0.18	80.45
WM4	13.98	10.53	57.57	0.39	101.38
WM8	8.37	4.77	62.19	0.61	153.16
WM12	11.66	8.58	48.40	0.57	122.74

Note: ΔOD is the optical density value of the test sample

色响应时间为 8.37 s, 褪色响应时间为 4.77 s。

2.4.3 计时电量(chrono coulometry, CC)测试

图7为不同样品的CC测试曲线, 测试样品在持续50 s的1V和-1V电压下, 抽出电荷(Q_{di})和注入电荷(Q_i)情况。样品的可逆性值为抽出电荷与注入电荷的比值, 样品的可逆性越好, 比值越高, 计算公式如下:

$$\text{Reversibility} = (Q_{di}/Q_i) \times 100\% \quad (2)$$

由表1中所列样品的可逆性值可以看出, 复合薄膜WM8的可逆性比单一 MoO_3 薄膜和单一 WO_3 纳米棒薄膜的可逆性值都要高。因此可以证明, 所有样品中, 复合薄膜WM8的可逆性最好。 MoO_3/WO_3 复合薄膜的着色率为 $153.16 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。

2.5 MoO_3/WO_3 复合薄膜光谱测试

图8为在300~800 nm波长范围内样品在着色状态和褪色状态时的透过率光谱。样品单位面积电荷量的改变使得其光密度值(ΔOD)的大小发生变化, 同时, 样品的着色效率(CE)也发生了变化, 可根据式(3), (4)分别计算得到:

$$\Delta\text{OD} = \lg \frac{T_b}{T_c} \quad (3)$$

$$\text{CE} = \frac{\Delta\text{OD}}{Q} \quad (4)$$

式中: Q 为样品单位面积电荷的变化量; T_b 为样品在褪色态的透过率; T_c 为样品在着色态透过率; $\lambda = 630 \text{ nm}$ 是在可见光中选择的特定波长。如表1数据所示, 复合薄膜WM8的可逆性、响应时间和稳定性与其他样品相比, 都有明显的提升。图9为在波长为630 nm的条件下, MoO_3/WO_3 复合薄膜的透过率循环曲线, 从图中可以看到, 在经过第5次的着色退色循环后, 在退色状态下的透过率略微有些降低, 但从总体来看 MoO_3/WO_3 复合薄膜具有很好的稳定性。

综合以上分析与测试结果认为, 可能有两个原因使 MoO_3/WO_3 复合薄膜电致变色性能提高: 首先, 根据Kharade课题组^[23]与Faughnan和Crandall课题组^[20]对 MoO_3/WO_3 复合薄膜的研究, 在相同电压下, MoO_3/WO_3 复合薄膜中存在着 Mo^{6+} , W^{6+} , 而 Mo^{6+} , W^{6+} 位点之间增加的额外电子相互作用, 使得

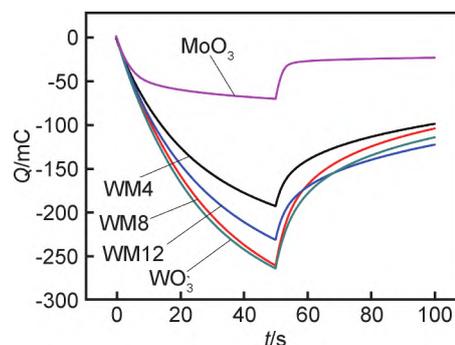


图7 WO_3 纳米棒薄膜、 MoO_3 薄膜、 MoO_3/WO_3 复合薄膜计时电量测试曲线

Fig. 7 Chronocoulometry curves of WO_3 nanorod film, MoO_3 film and MoO_3/WO_3 composite film

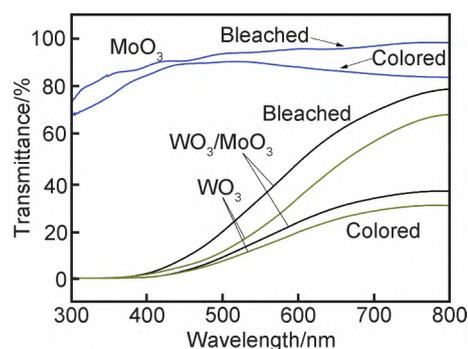
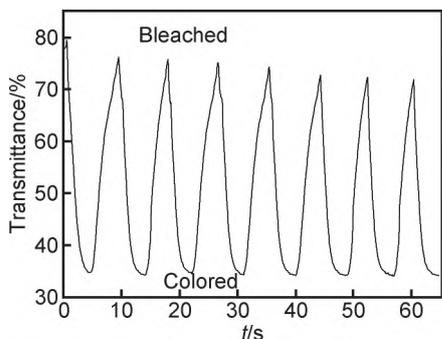
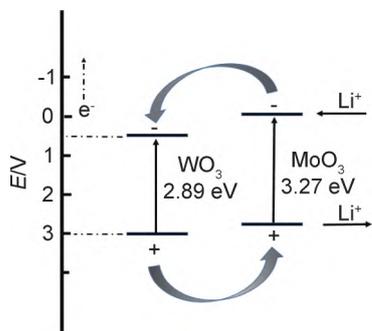


图8 WO_3 纳米棒薄膜、 MoO_3 薄膜和 MoO_3/WO_3 复合薄膜的透射光谱

Fig. 8 Transmission spectra of WO_3 nanorod film, MoO_3 film and MoO_3/WO_3 composite film

图 9 MoO₃/WO₃ 复合薄膜透过率的循环曲线Fig. 9 Cyclic curves of transmission of MoO₃/WO₃ composite films

与单一材料的样品相比,复合材料的电致变色性能更好。根据此结论推测,本工作制备的 MoO₃/WO₃ 复合薄膜同样含有 Mo⁶⁺, W⁶⁺, 增加了额外电子的相互作用,使得电致变色性能同样比单一 WO₃ 纳米棒薄膜、MoO₃ 薄膜更好。其次,复合薄膜样品的带隙要小于单一材料的带隙,正如图 3(b) 所示。图 10 为复合薄膜的能带结构示意图,WO₃ 纳米棒薄膜电沉积 MoO₃ 薄膜后,WO₃ 导带向负方向移动,MoO₃/WO₃ 复合薄膜使 Li⁺ 在较低电位下更容易进行插入与抽出^[27-28],因此复合薄膜 WM8 比单一薄膜的电致变色性能好。但是,一味地增加复合薄膜中 MoO₃ 的沉积时间,反而会起到抑制样品性能的效果。这可能是因为,随着 MoO₃ 含量增加,WO₃ 纳米棒的间隙被填满,如图 2(e) 所示,这导致了复合薄膜与电解液的接触面积减少,反应位点减少,电致变色性能变差。因此,电致变色性能最好的样品为复合薄膜 WM8。

图 10 MoO₃/WO₃ 复合薄膜的能带结构图Fig. 10 Energy band structure of MoO₃/WO₃ composite film

3 结论

(1) MoO₃/WO₃ 复合薄膜与单一 MoO₃ 薄膜和 WO₃ 纳米棒薄膜相比,带隙更窄且形成了异质结结构,提高了电子和空穴的迁移速度。MoO₃/WO₃ 复合

薄膜的可逆性值为 62.19%,着色效率为 153.16 cm²/C,均高于单一 MoO₃ 薄膜和 WO₃ 纳米棒薄膜。并且缩短了响应时间。

(2) MoO₃/WO₃ 复合薄膜的具有很好的循环稳定性,改善了单一 MoO₃ 薄膜附着能力差的问题,提高了器件的使用寿命。

参考文献

- [1] MANNING T D, PARKIN I P, PEMBLE M E, et al. Intelligent window coatings; atmospheric pres-sure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(4): 744-749.
- [2] KAMALISARVESTANI M, SAIDUR R, MEKHILEF S, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 26: 353-364.
- [3] ZHANG J, YUAN Z, QIN W, et al. High response and selectivity ammonia sensor based on WO₃/MoO₃ porous and hollow microsphere[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19 (23): 11014-11020.
- [4] VASILYEVA S V, BEAUJUGE P M, WANG S, et al. Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1022-1032.
- [5] ROSSEINSKY D R, MORTIMER R J. Electrochromic systems and the prospects for devices[J]. Advanced Materials, 2001, 13 (11): 783-793.
- [6] BARBOUR N, SCHMIDT G. Inertial sensor technology trends [J]. IEEE Sensors Journal, 2001, 1(4): 332-339.
- [7] ZHANG J Z. Metal oxide nanomaterials for solar hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting[J]. MRS Bulletin, 2011, 36(1): 48-55.
- [8] REGALADO A. Reinventing the leaf [J]. Scientific American, 2010, 303 (4): 86-89.
- [9] DHANDAYUTHAPANI T, SIVAKUMAR R, ILANGO VAN R, et al. Efficient electrochromic performance of anatase TiO₂ thin films prepared by nebulized spray deposition method [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22 (6): 1825-1838.
- [10] ZHANG K, NA L, MA X, et al. Building ultrathin polyaniline encapsulated V₂O₅ heterogeneous nanowires and its electrochromic performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 825: 16-21.
- [11] 张曼莉,邱长军,蒋艳林,等. 激光原位合成 Al₂O₃-TiO₂ 复合陶瓷涂层组织结构与性能[J]. 材料工程,2018,46(2):57-65. ZHANG M L, QIU C J, JIANG Y L, et al. Microstructure and properties of laser *in-situ* synthesized Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46 (2):57-65.
- [12] 陈翔,燕绍九,王楠,等. δ-MnO₂ 纳米片的制备、表征及电化学性能[J]. 材料工程,2019,47(2):49-55. CHEN X, YAN S J, WANG N, et al. Fabrication, characteriza-

- tion and electrochemical behavior of δ - MnO_2 nanoflakes [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(2):49-55.
- [13] FENG Z, HUI L, MIN G, et al. Effect of substrate pre-treatment on controllable synthesis of hexagonal WO_3 nanorod arrays and their electrochromic properties[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(29):5828-5837.
- [14] LIU X, ZHOU K, WANG L, et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3140-3141.
- [15] KHANDARE L, TERDALE S S, LATE D J. Ultra-fast α - MoO_3 nanorod-based humidity sensor[J]. *Advanced Device Materials*, 2016, 2(2): 15-22.
- [16] DONG W, LV Y, XIAO L, et al. Bifunctional MoO_3 - WO_3 /Ag/ MoO_3 - WO_3 films for efficient ITO-free electrochromic devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33842-33847.
- [17] 李高锋, 李智敏, 宁涛, 等. 锂离子电池正极材料表面包覆改性研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(9):23-30.
LI G F, LI Z M, NING T, et al. Research progress of cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(9):23-30.
- [18] GHICOV A, TSUCHIYA H, HAHN R, et al. TiO_2 nanotubes: H^+ insertion and strong electrochromic effects[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(4): 528-532.
- [19] KOELSCH M, CASSAIGNON S, GUILLEMOLES J F, et al. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO_2 synthesized by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 403: 312-319.
- [20] FAUGHNAN B W, CRANDALL R S. Optical properties of mixed-oxide MoO_3 / WO_3 electrochromic films[J]. *Applied Physics Letters*, 1977, 31(12):834-836.
- [21] IVANOVA T, GESHEVA K, HAMELMANN F, et al. Optical and electrochromic properties of CVD mixed MoO_3 - WO_3 thin films[J]. *Vacuum*, 2004, 76(2/3):195-198.
- [22] AHMED, FARVEEZ H M, BEGUM, et al. Synthesis and characterization of MoO_3 - WO_3 composite thin films by liquid phase deposition technique; investigation of its photochromic properties[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013, 36(1):45-49.
- [23] KHARADE R R, MALI S S, MOHITE S S, et al. Hybrid physicochemical synthesis and electrochromic performance of MoO_3 / WO_3 thin films[J]. *Electroanalysis*, 2015, 26(11):2388-2397.
- [24] YAO J N, LOO B H, HASHIMOTO K, et al. Photochromic characteristics of mixed WO_3 - MoO_3 thin films in alcohol vapors [J]. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 1991, 95(5): 554-556.
- [25] XU D, JIANG T, WANG D, et al. pH-dependent assembly of tungsten oxide three-dimensional architectures and their application in photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9321-9327.
- [26] VANKOVA S, ZANARINI S, AMICI J, et al. WO_3 nanorolls self-assembled as thin films by hydro-thermal synthesis [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7174-7177.
- [27] GESHEVA K A, IVANOVA T. A low-temperature atmospheric pressure CVD process for growing thin films of MoO_3 and MoO_3 - WO_3 for electrochromic device applications[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2006, 12(4): 231-238.
- [28] DI Y D, FIELD M R, O'MULLANE A P, et al. Electrochromic properties of TiO_2 nanotubes coated with electrodeposited MoO_3 [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(21): 10353-10359.

基金项目:国家自然科学基金项目(11874351,11874352,51502023);吉林省科技发展计划重点研发项目(20210201087GX);吉林省科技开发项目(20200201077JC,20190701024GH,20190302125GX);吉林省教育厅项目(JJKH20190588KJ,JJKH20200777KJ)

收稿日期:2020-12-08;修订日期:2022-05-09

通讯作者:杨继凯(1982—),男,副教授,博士,研究方向为光催化、电致变色等,联系地址:吉林省长春市长春理工大学东校区二教 503 (130022),E-mail:Jikaiyang0625@163.com

(本文责编:刘丹阳)