

文章编号: 1000-7032(2023)08-1404-09

水系电解质离子对无定形 WO_3 电致变色性能的影响

邢开笑^{1,2}, 吕哲³, 李颜涛¹, 吕莹^{1*},
李盼^{1,2}, 闫靖宇^{1,2}, 刘彬^{1,2}, 李晟泽^{1,2}, 刘星元^{1*}

(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, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 吉林大学 数学学院, 吉林 长春 130012)

摘要: WO_3 是理想的无机电致变色材料, 其电致变色机制是在电压作用下发生可逆的氧化还原反应, 并伴随着电解质离子在材料内部的嵌入和脱出。本文研究了含有 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的三种水系电解质对无定形 WO_3 电致变色性能的影响。结果表明, 当以 Al^{3+} 作为嵌入离子时, WO_3 获得了最好的电致变色性能, 包括快响应速度 (着色响应时间 2.8 s, 褪色响应时间 1.1 s)、大光学对比度 (700 nm 处达 83.4%)、优异的循环稳定性 (连续循环 1 000 次仅衰减 2.8%)、高着色效率 ($74.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), 其综合性能在已报道的 WO_3 电致变色器件中处于较高水平。机制研究发现, Al^{3+} 水系电解质溶液中性能的提升得益于快速的离子传输动力学。这些结果将为高性能电致变色器件构建和电解质优选提供简单有效的指导。

关键词: 电致变色; WO_3 ; 水系电解质; 稳定性; 无定形

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230050

Effect of Aqueous Electrolyte Ions on Electrochromic Properties of Amorphous WO_3

XING Kaixiao^{1,2}, LYU Zhe³, LI Yantao¹, LYU Ying^{1*}, LI Pan^{1,2},
YAN Jingyu^{1,2}, LIU Bin^{1,2}, LI Shengze^{1,2}, LIU Xingyuan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Mathematics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: luying@ciomp.ac.cn; liuxy@ciomp.ac.cn

Abstract: WO_3 is an ideal inorganic electrochromic material. Its electrochromic mechanism is reversible redox reaction under the driving of voltage, accompanied by the insertion and extraction of counterions in the material. In this paper, we investigated the electrochromic properties of amorphous WO_3 in three aqueous electrolyte solutions of Li, Zn and Al. WO_3 achieves the best electrochromic performances when Al^{3+} was used as insertion ions, including fast response speed (2.8 s for coloring and 1.1 s for decolorization), large optical contrast (83.4% at 700 nm), good cycling stability (2.8% decay for 1 000 successive cycles), high coloration efficiency ($74.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), and its comprehensive performance is at high level among the reported WO_3 electrochromic devices. Mechanistic studies have revealed that the enhanced performance in Al^{3+} electrolytes is due to the fast ion transport kinetics. These results will provide a simple and effective guidance for the construction of high-performance electrochromic devices and the optimization of electrolytes.

Key words: electrochromic; WO_3 ; aqueous electrolytes; stability; amorphous

收稿日期: 2023-03-02; 修订日期: 2023-03-16

基金项目: 吉林省优秀青年科技人才项目(应用技术类)(20230508109RC); 国家自然科学基金(61875195)

Supported by Outstanding Young Scientific and Technological Talents Project of Jilin Province (Applied Technology) (20230508109RC); National Natural Science Foundation of China(61875195)

1 引言

“双碳”愿景下,节能减排和开发新能源同等重要,全球约41%的能耗来源于建筑业,玻璃门窗是建筑节能的重要环节,其能量消耗约占建筑能耗的50%。可动态调控可见及红外光透过率的智能窗户为建筑节能和减少碳排放提供了有效途径,研究意义重大^[1]。电致变色材料是一类极具吸引力的智能光热调控材料,其可见及红外区的光学性质(透过、反射、吸收等)可以在较小的外加电压驱动下发生可逆、稳定的无极调控^[2],在建筑和车用智能窗^[3]、新型显示^[4]、军事伪装^[5]等领域展示出广阔的应用前景。与有机电致变色材料相比,无机电致变色材料如WO₃^[6]、MoO₃^[7]、TiO₂^[8]等具有稳定性好、成本低的优势,但响应速度较慢。如何实现高稳定性、快速响应的电致变色材料及器件是领域内亟待解决的关键问题之一。

电致变色的本质是材料在电压作用下发生氧化还原反应,该过程伴随着电子和离子的双重嵌入和脱出。因此,对电子转移和离子传输过程的有效调控是改善器件性能的关键。电致变色器件结构多样,但都包含三个核心组成——导电层、电致变色层和电解质层^[9]。其中,电解质层的主要作用是离子传导和为变色反应提供嵌入离子,以维持整个电致变色过程的电荷平衡,其扩散动力学、电荷量、离子半径、浓度等直接影响器件的响应速度、光学对比度和寿命。换句话说,电解质的优选是提高电致变色器件性能的关键要素之一。

Li⁺和H⁺是使用最为广泛的电解质离子,具有离子半径小、扩散速度快、静电作用小的优势^[10],但Li⁺电解质成本高、易爆炸,且反复循环过程中容易形成Li枝晶,影响器件性能^[11]。H⁺电解质的腐蚀性和易析氢的特点也影响器件的稳定性和耐候性^[12]。低成本、高安全性的Na⁺和K⁺也受到研究者的关注,然而二者的离子半径和质量较大,离子迁移速率较低,影响电化学可逆性,其应用仍比较受限,目前K⁺主要在具有开放结构的普鲁士蓝电致变色体系中应用较广^[13]。近年来,多价态的电解质离子如Al³⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等逐渐成为电解质离子家族中的新宠和单价态离子的有力替代者^[14]。因为多数多价态金属离子电解质是水溶性的,与有机系电解质相比,更加安全、低成本。更为重要的是,多价离子带有更多的电荷,支持多电

子转移的氧化还原反应,促进高效的电荷交换。但多价态的离子通常与宿主材料的静电相互作用很强,使离子的脱出受阻,加重离子俘获效应^[15]。因此,基于多价态离子的高性能器件通常是在具有大比表面积和丰富孔道的微纳结构电致变色材料(如WO₃纳米线)中实现的,且多数使用有机溶剂^[16]。相比之下,多价态离子水系电解质对致密电致变色薄膜性能的影响研究还很不充分。

WO₃是经典的无机电致变色材料,具有低成本、对比度高、稳定性好的优势。本工作以经典无机电致变色材料WO₃为例,研究了含有Li⁺、Zn²⁺、Al³⁺的三种水系电解质对其电致变色性能的影响。我们发现在AlCl₃水系电解液中,无定形WO₃薄膜的电致变色性能最好,响应时间最短(着色2.8 s,褪色1.1 s),光学对比度最大(83.4%,700 nm),循环稳定性最好(循环1000次衰减2.8%),着色效率也最高(74.7 cm²·C⁻¹)。这些发现对研究变色材料及离子的匹配关系、提升电致变色材料及器件性能提供了重要参考。

2 实验

2.1 材料

实验中所使用的LiCl(≥99%)、ZnCl₂(≥98%)、AlCl₃(99%)从西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司(Sigma-Aldrich)购置;无水乙醇(98%)和无水乙醚(98%)从鑫铂特化工有限公司购买。ITO导电玻璃(方块电阻<10 Ω)从营口优选新能源科技有限公司购买。WO₃(99.99%)从洽诺斯科技有限公司购置。所有材料均未经过二次提纯。

2.2 薄膜制备

采用电子束热蒸镀技术在室温下制备无定形WO₃薄膜,工艺条件与我们此前报道的相同^[17]。使用的衬底为ITO导电玻璃,尺寸18 mm×18 mm。在沉积之前,用体积比为1:1的乙醚和乙醇混合物超声清洗10 min,然后在红外热灯下烘烤5 min。将清洗后的ITO导电玻璃放入电子束镀膜机腔体中,当真空度低于3×10⁻³ Pa时,在ITO导电玻璃上蒸镀300 nm厚度的WO₃薄膜,蒸镀速率约为(0.2±0.02) nm·s⁻¹。

2.3 性能测试

采用Hitachi S-4800扫描电镜、Shimadzu SPM 9700原子力显微镜、Bruker D8 Focus粉末X射线衍射仪分析研究了WO₃薄膜的形态和结构特征。WO₃薄膜的透射光谱使用Shimadzu UV-3101PC

紫外-可见分光光度计测得。电化学性能测试分别使用 WO_3 薄膜 ($18 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$)、钛片 ($5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) 和 Ag/AgCl ($3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$) 作为工作电极、对电极和参比电极,这也是标准的三电极方法。电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiCl 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 水系电解液。 WO_3 薄膜的原位透射光谱采用自行搭建的电化学工作站 (CHI 920, 上海辰华) 和光纤光谱仪 (QE-Pro, Ocean Optics, U. S.) 联动装置测量。交流阻抗用上海辰华的电化学工作站 CHI 920 测试,测试电压为薄膜的开路电压,频率范围为 $0.01 \sim 100 \text{ Hz}$ 。

3 结果与讨论

3.1 形态和结构特征

电致变色 WO_3 薄膜采用电子束热蒸发方法制备,薄膜的微观结构和组成对其电致变色性质

有着重要影响^[18]。图 1(a)~(b) 为 WO_3 薄膜表面和截面 SEM 图,可见薄膜表面呈细小的颗粒状,表面平整光滑、堆积较为致密,与 ITO 的界面连续清晰,厚度为 300 nm 。图 1(c) 为薄膜的 AFM 图,其形貌特点与 SEM 测试结果相一致,薄膜的表面粗糙度为 4.5 nm ,平整致密的微观结构有助于获得均匀的电场分布,提升电致变色性能^[19]。图 1(d) 是 ITO/ WO_3 薄膜和 ITO 衬底的 XRD 谱。可见 ITO 呈现窄且尖锐的衍射峰,说明所用的 ITO 为晶体结构。沉积 WO_3 薄膜之后,XRD 的峰位和形状与 ITO 衬底一致,未出现新的衍射峰,说明本研究所制备的 WO_3 薄膜为非晶态、无定形结构,在我们之前的研究中也报道了类似的结果^[17]。与晶态结构相比,无定形的 WO_3 薄膜相对疏松的结构有利于电解质离子的快速扩散,提升响应速度和对比度。

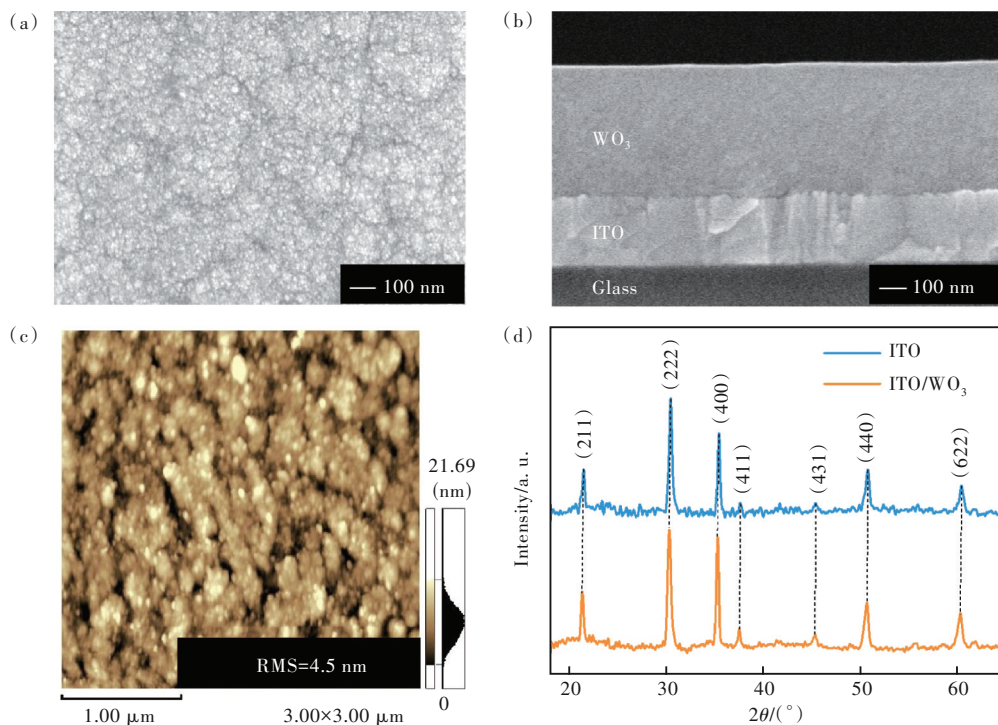


图 1 WO_3 薄膜的表面(a)、截面(b)SEM 图片及 AFM 图片(c);(d)ITO 及 ITO/ WO_3 薄膜的粉末 XRD 谱。

Fig.1 Surface (a) and cross-section (b) SEM images, AFM image (c) of WO_3 films. (d) XRD patterns of ITO and ITO/ WO_3 films.

3.2 电化学和电致变色性能

我们在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 三种水系电解液中测试上述 WO_3 薄膜的电致变色性能。图 2(a) 为 ITO/ WO_3 薄膜初始态及其在不同电解液中着色状态的透射光谱。ITO/ WO_3 薄膜初始态在可见光的平均透过率较高,达到 88.8% 。当施加 -0.5 V (*vs.* Ag/AgCl) 电压 20 s 后,薄膜的透过率显著降低,颜色也由初始透明态转变为淡蓝色和深

蓝色;当施加 $+0.5 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl) 电压时,ITO/ WO_3 薄膜的透过率和颜色又可恢复到初始态,展现出可逆的光学性质调控特征。该过程发生的反应如下: $\text{WO}_3 + x\text{M}^{n+} + x\text{ne}^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{WO}_3$ ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+$, Zn^{2+} , Al^{3+})。

光学对比度可以表征薄膜对光的调制能力,可通过计算某一波长下褪色态和着色态透过率的差值得到。值得注意的是,三种电解质中,

WO₃ 薄膜的光学对比度有着明显的差异(图 2(a))。以 700 nm 波长处的透过率为例,在 LiCl、ZnCl₂ 和 AlCl₃ 水系电解液中,WO₃ 薄膜的着色态透过率依次降低,分别为 40.3%、20% 和 5.5%,而光学对比度依次提升,分别为 48.6%、68.9% 和 83.4%。毫无疑问,在 AlCl₃ 水系电解液中,WO₃ 薄膜的光学对比度最大,是 ZnCl₂ 电解质的

1.2 倍、LiCl 电解质的 1.7 倍。薄膜着色前后的数码照片也验证了上述变化趋势:在相同的着色驱动电压下,LiCl 水系电解液中薄膜为浅蓝色,可以模糊看到其下“中科院长春光机所”所标;而在 ZnCl₂ 和 AlCl₃ 水系电解液中,薄膜颜色进一步加深,分别变成深蓝色和墨蓝色,薄膜下方的图形也越发难以分辨。

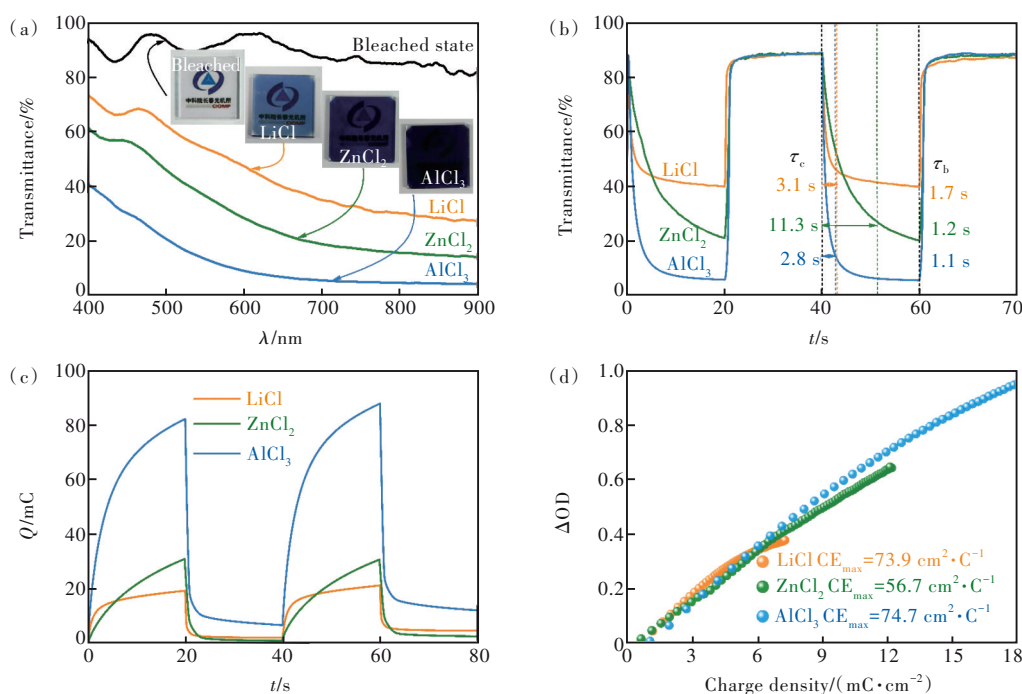


图 2 ITO/WO₃ 薄膜在不同电解液中的透射光谱及数码照片(a)、原位透过率-时间曲线(b)、电荷嵌入/脱出曲线(c)和光学密度-电荷密度变化曲线(d)。

Fig.2 Transmission spectra and digital photos(a), *in situ* transmittance-time curves(b), charge injection/withdrawal curves(c) and optical density-charge density variation curves(d) of ITO/WO₃ films in different electrolytes.

为了更详细地评估无定形 WO₃ 薄膜在不同水系电解液中的电致变色性能,我们对 WO₃ 薄膜交替施加 ± 0.5 V 电压 20 s,并记录了其原位透过率变化曲线(图 2(b),700 nm 处)及电流响应曲线(图 2(c))。由此可以计算出电致变色薄膜的另一重要性能评价参数——响应时间(τ)。响应时间可以反映变色速度的快慢,定义为透过率变化为最大光学对比度改变 90% 所需要的时间。计算发现:在 LiCl 水系电解液中,WO₃ 薄膜的着色和褪色响应时间(τ_c 和 τ_b)分别为 3.1 s 和 1.7 s,平均响应时间为 2.4 s;而在 ZnCl₂ 水系电解液中,褪色响应时间与 LiCl 中相当(1.2 s),但着色响应时间显著增加为 11.3 s,导致其平均响应时间增大到 6.3 s。相比之下,WO₃ 薄膜在 AlCl₃ 水系电解液中展现出最快的响应速度,其着色和褪色响应时间缩短至 2.8 s 和 1.1 s。从图 2(c)也能清晰地看到,在 AlCl₃ 水系电解液中,薄膜中嵌入的

电荷量最多,即有更多的物质参与了电致变色反应,这是其对比度增加的关键。Al³⁺的离子半径较小,仅为 0.054 nm,远远小于 Li⁺(0.076 nm)和 Zn²⁺(0.074 nm)。使用 Al³⁺作为嵌入离子更容易进入 WO₃ 薄膜中,从而有利于实现快速的动力学响应和长期的循环稳定性。

着色效率(Coloration efficiency, CE) η_{CE} 也是电致变色材料的关键性能之一,可由光学密度变化(ΔOD)和嵌入/脱出的电荷量(ΔQ)的变化关系函数计算得到, η_{CE} 值越高,表示电荷的利用率越高^[20]。计算方法如下:

$$\eta_{CE} = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} = \frac{\lg \frac{T_b}{T_c}}{\Delta Q}, \quad (1)$$

其中, T_b 和 T_c 分别为电致变色材料在褪色态和着色态的透过率。图 2(d)显示了不同水系电解液

中 WO_3 薄膜在 700 nm 处的光密度与电荷密度的变化关系曲线。计算结果显示, WO_3 薄膜在 LiCl 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 水系电解液中的着色效率分别为 73.9, 56.7, 74.7 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。以 Al^{3+} 为嵌入离子, 无定形 WO_3 薄膜的 η_{CE} 最大, 在已报道的以 Al^{3+} 作为电解质的无定形 WO_3 薄膜中处于较高的水平^[21]。

为了全面评价 WO_3 薄膜的综合性能, 我们定义了一个品质因子 $\Gamma(\lambda)$ ^[22], 计算方法如下:

$$\Gamma(\lambda) = \frac{\eta_{\text{CE}}}{\tau}, \quad \tau = \frac{\tau_c + \tau_b}{2}, \quad (2)$$

显然, $\Gamma(\lambda)$ 越大, WO_3 薄膜的综合电致变色性能

越好。经过计算, 在 AlCl_3 水系电解液中 WO_3 薄膜的 $\Gamma(700)$ 值为 38.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 明显优于 LiCl 水系电解液 (30.8 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 同时是 ZnCl_2 水系电解液的 4 倍 (9.1 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

此外, 我们配置了电荷量浓度一致的不同水系电解液, 测试其电致变色性能, 实验结果如图 3(a)~(c) 所示。研究发现 WO_3 薄膜在 0.33 mol·L⁻¹ 的 AlCl_3 水系电解液中仍然拥有最大的光学对比度 (80%)、最快的响应速度 (着色和褪色响应时间为 2.4 s 和 1.3 s)、最高的着色效率 (82.9 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$) 和最大的品质因子 (44.8 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 与上述电解质离子浓度相同的实验结论基本一致。

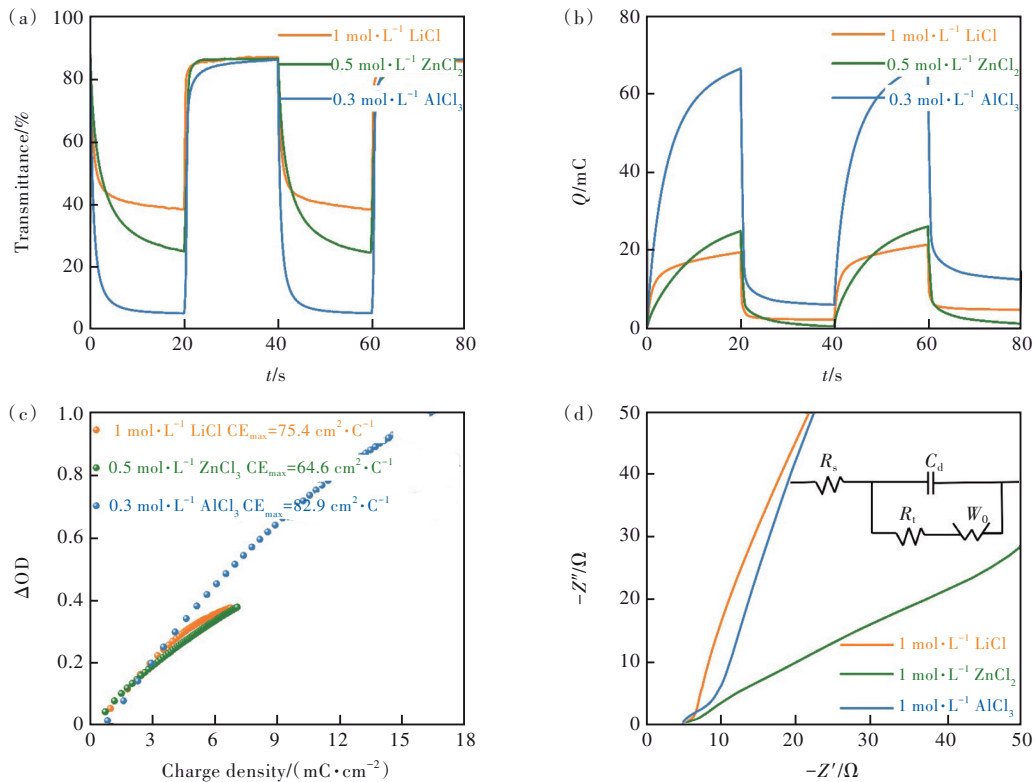


图 3 ITO/ WO_3 薄膜在不同电解液中的原位透过率-时间曲线(a)、电荷嵌入/脱出曲线(b)、光学密度-电荷密度变化曲线(c)和交流阻抗图谱和拟合电路图(d)。

Fig.3 *In situ* transmittance-time curves (a), charge injection/withdrawal curves (b), optical density-charge density variation curves (c) and AC impedance profiles and fitted circuit diagrams (d) of ITO/ WO_3 films in different electrolytes.

不同水系电解液中薄膜的关键电致变色性能列于表 1。不难看出, 无论是在电解质离子浓度相同、还是电荷量浓度不同的不同水系电解液中, WO_3 薄膜在 AlCl_3 中具有最大的光学对比度、最快的响应速度、最高的着色效率和品质因子, 这为我们构建高性能电致变色器件提供了简单有效的指导。

电致变色的响应速度主要受电子转移和离子迁移动力学制约, 而本研究中所使用的电极和电

致变色层相同, 电子转移的影响基本相同, 这意味着不同离子的电解液中性能差异与离子扩散距离和离子扩散系数密切相关。为了进一步探究不同水系电解液中电致变色性能差异的机制, 我们测试了 WO_3 薄膜在不同水系电解液中的交流阻抗, 结果如图 3(d) 所示。可以看出, 三条曲线的起点相近, 代表不同电解液中薄膜的电子转移电阻接近。低频区域的直线代表离子扩散过程, 在 ZnCl_2 水系电解液中曲线斜率最小, 表明其离子扩散速

表 1 不同嵌入离子电致变色性能对比

Tab. 1 Comparison of electrochromic performance of different insertion ions

嵌入离子	对比度/%	着色响应时间/ s	褪色响应时间/ s	平均响应时间/ s	着色效率/ (cm ² ·C ⁻¹)	品质因子/ (cm ² ·C ⁻¹ ·s ⁻¹)
1 mol·L ⁻¹ Li ⁺	48.6	3.1	1.7	2.4	73.9	30.8
1 mol·L ⁻¹ Zn ²⁺	68.9	11.3	1.2	6.3	56.7	9.1
1 mol·L ⁻¹ Al ³⁺	83.4	2.8	1.1	2.0	74.7	38.3
0.5 mol·L ⁻¹ Zn ²⁺	61.9	8.4	2.5	5.5	64.5	11.8
0.3 mol·L ⁻¹ Al ³⁺	80.0	2.4	1.3	1.9	82.9	44.8

率最慢。在 LiCl 和 AlCl₃ 水系电解液中, 曲线斜率明显变大, 表明其离子扩散速率提高。为了精确计算不同离子的扩散系数, 我们分别测试了三种水系电解液中的循环伏安曲线(图 4)。结果表明, 在 AlCl₃ 水系电解液中, WO₃ 薄膜的 CV 曲线下面积显著增大, 说明具有最大的电荷容量和电化学反应活性。我们进一步根据不同扫描速度下 CV 曲线的峰值电流(I_p)与扫描速度平方根曲线(图 4(d)), 计算了电解液中离子的扩散系数(D_0), 计算公式为 Randles-Sevcik 方程:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 AC_0 D_0^{1/2} n^{3/2} V^{1/2}, \quad (3)$$

其中 A 为电极面积, C_0 为电解液浓度, n 为反应中电子转移量(这里 $n=1$)。可以求出在 LiCl 电解液中, Li⁺ 扩散系数为 $9.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 而在 ZnCl₂ 电解液中, Zn²⁺ 扩散系数显著降低了约一个数量级, 仅为 $9.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 在 AlCl₃ 电解液中实现了最高的离子扩散系数, 达到 $2.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 是 Zn²⁺ 和 Li⁺ 的 22.6 倍和 2.2 倍。这是由于 Al³⁺ 的离子半径较小, 有利于实现快速的离子迁移和电化学反应动力学。

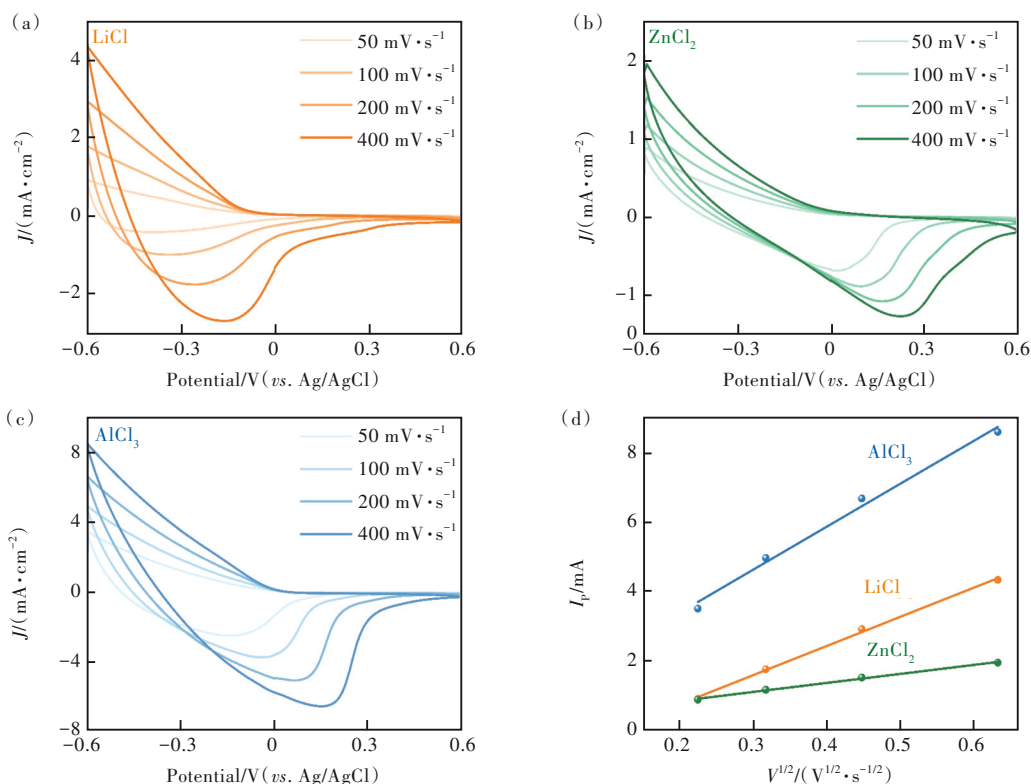


图 4 ITO/WO₃ 薄膜在不同扫描速度下分别于 LiCl 水系电解液(a)、ZnCl₂ 水系电解液(b)、AlCl₃ 水系电解液(c)中的 CV 曲线和峰值电流 I_p 随扫描速度平方根的变化曲线(d)。

Fig.4 CV curves of ITO/WO₃ films in LiCl aqueous solution(a), ZnCl₂ aqueous solution(b), AlCl₃ aqueous solution(c) at different scanning speeds and variation curve of peak current(I_p) with square root of scanning speed(d).

电极反应动力学过程也对薄膜的循环稳定性影响很大。我们评估了 WO_3 薄膜在三种水系电解液中的电化学循环稳定性。我们对电极施加连续的电位阶跃 ($\pm 0.5 \text{ V}$, 20 s), 并记录了 700 nm 波长处原位透过率随阶跃圈数的变化 (图 5)。可以看出, WO_3 薄膜的循环稳定性差异非常大。其中, 在 LiCl 水系电解液中循环稳定性极差, 连续扫描 20 圈薄膜基本失活。这可能是由于多次扫描使薄膜发生了离子俘获, 导致参与反应的有效分子质量显著降低^[23]。相比之下, ZnCl_2 水系电解液中, WO_3 的循环稳定性有所提升, 但在连续循环 250 圈后, 对比度衰减为初始值的 50%, 着色和褪

色的响应时间也有所增加。同时, 我们注意到随着扫描圈数的增加, ZnCl_2 电解液中 WO_3 的褪色透过率逐渐降低, 这说明膜内发生了严重的离子俘获现象 (嵌入的离子不能被全部脱出), 这是电致变色性能衰减的根本。我们推测, 较大的离子半径及其与宿主材料强的静电相互作用是造成 Zn^{2+} 俘获的重要原因。我们的测试结果也显示了具有较大离子半径的 Zn^{2+} 在无定形 WO_3 膜层中的扩散系数极低, 使其不能在相对致密的无定形薄膜中快速、有效地迁移, 从而大大增加了离子俘获的概率。尽管 Zn^{2+} 对无定形 WO_3 薄膜来说不是最佳选择, 但其凭借低成本、水溶性等优势, 在具有合适

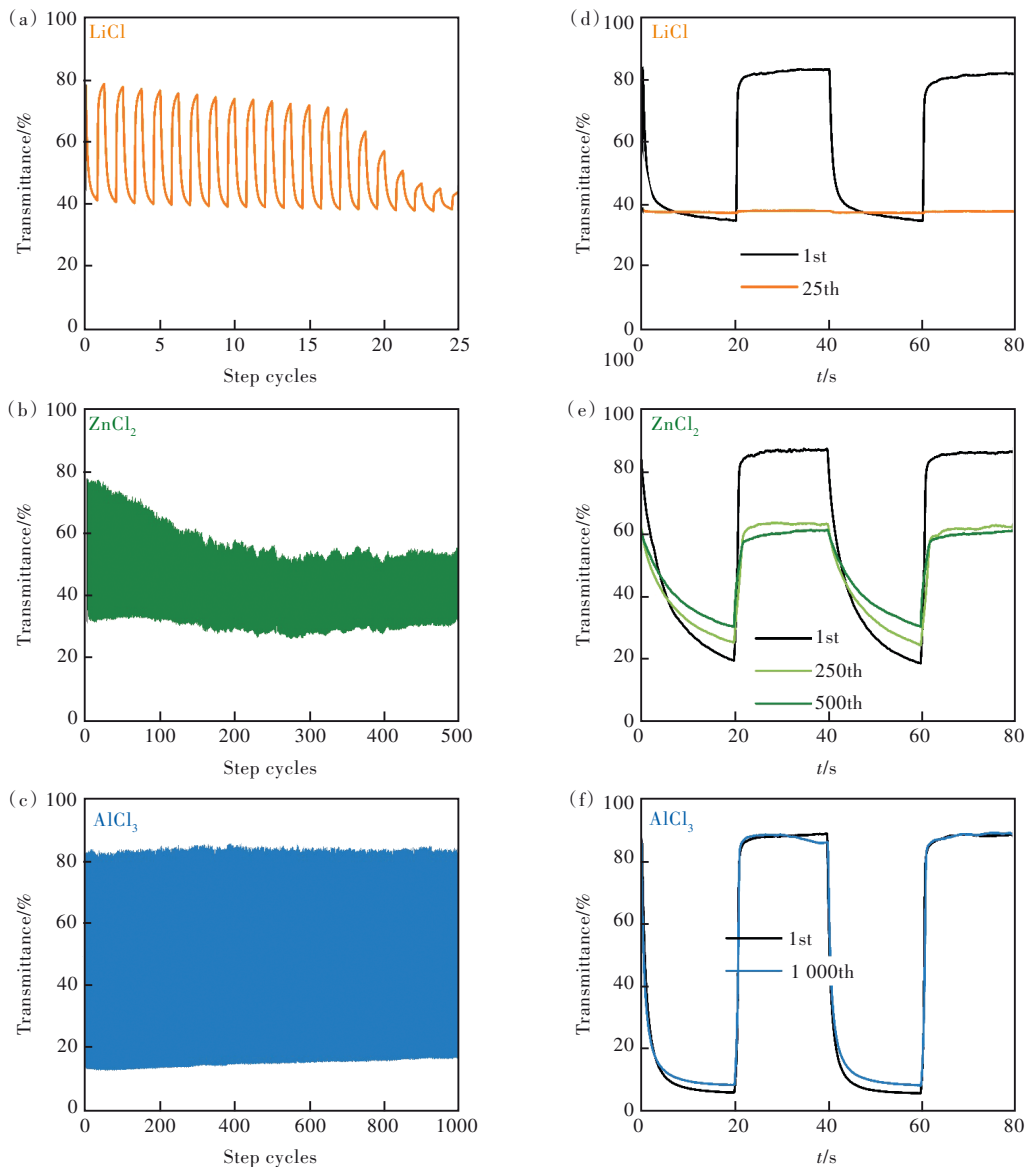


图 5 ITO/ WO_3 薄膜在不同电解质中透过率随循环圈数的变化曲线 ((a)、(b)、(c)) 及原位透过率-时间曲线 ((d)、(e)、(f))。

Fig.5 Variation curve of transmittance with the number of cycles ((a), (b), (c)) and *in situ* transmittance-time curves ((d), (e), (f)) of ITO/ WO_3 films in different electrolytes.

尺寸的多孔结构电致变色材料(如普鲁士蓝、SVO等)中发挥作用。图5(e)~(f)清晰地表明所制备的无定性WO₃薄膜在AlCl₃电解液中的电化学循环稳定性极好,连续循环1000圈以后,其光学对比度仅衰减了2.8%,响应时间也与初始态基本一致。快速的响应时间、更强的光学调制能力和高着色效率都表明,在AlCl₃水系电解液中,WO₃薄膜的电荷利用率较高。此外,Al³⁺的半径最小,大大提升了电极反应和离子迁移动力学,降低了离子俘获效应,这也有助于提升WO₃薄膜的电化学稳定性。

通过上述对电致变色性能及离子扩散动力学机理的研究,我们不难看出Li⁺和Zn²⁺水系电解液中无定形WO₃电致变色性质在对比度、稳定性、响应速度等关键指标方面均存在不同程度的不足。而Al³⁺作为无定形WO₃电致变色薄膜的嵌入/脱出离子,展现出更加优异的综合电致变色性质。这些结果将为深入研究电致变色材料的工作机制、推动电致变色技术更广泛的应用提供简单有

效的指导。

4 结 论

本文研究了含有Li⁺、Zn²⁺、Al³⁺的三种水系电解质对无定形WO₃电致变色性能的影响。结果表明,Al³⁺作为嵌入/脱出离子时,具有更优异的电致变色综合性能,包括更短的响应时间(着色响应时间2.8 s,褪色响应时间1.1 s)、更大的光学对比度(83.4%)、更好的稳定性(1000次循环对比度衰减2.8%)以及更出色的着色效率(74.7 cm²·C⁻¹)。其性能改善的本质在于Al³⁺电解液中,可实现更加高效的离子传输动力学。这些发现将有助于更深入地理解电致变色材料的工作机制,为综合性能优异的电致变色材料及器件构筑提供简单有效的指导。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230050>.

参 考 文 献:

- [1] GRANQVIST C G, ARVIZU M A, PEHLIVAN I B, *et al.* Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: a critical review [J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 259: 1170-1182.
- [2] GRANQVIST C G. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 564: 1-38.
- [3] CAI G F, EH A L S, JI L, *et al.* Recent advances in electrochromic smart fenestration [J]. *Adv. Sustainable Syst.*, 2017, 1(12): 1700074.
- [4] GU C, JIA A B, ZHANG Y M, *et al.* Emerging electrochromic materials and devices for future displays [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(18): 14679-14721.
- [5] YU H T, SHAO S, YAN L J, *et al.* Side-chain engineering of green color electrochromic polymer materials: toward adaptive camouflage application [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(12): 2269-2273.
- [6] WEN R T, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO₃ thin films [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(10): 996-1001.
- [7] DONG W J, LV Y, ZHANG N, *et al.* Trifunctional NiO-Ag-NiO electrodes for ITO-free electrochromic supercapacitors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(33): 8408-8414.
- [8] CAO S, ZHANG S L, ZHANG T R, *et al.* A visible light-near-infrared dual-band smart window with internal energy storage [J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1152-1162.
- [9] THAKUR V K, DING G Q, MA J, *et al.* Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(30): 4071-4096.
- [10] WAGEMAKER M, KENTGENS A P M, MULDER F M. Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated TiO₂ anatase [J]. *Nature*, 2002, 418(6896): 397-399.
- [11] YAO Y J, ZHAO Q, WEI W, *et al.* WO₃ quantum-dots electrochromism [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104350-1-8.
- [12] YOO S J, LIM J W, SUNG Y E, *et al.* Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(17): 173126-1-3.
- [13] LI F, MA D Y, QIAN J H, *et al.* One-step hydrothermal growth and electrochromic properties of highly stable prussian

- green film and device [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, 192: 103-108.
- [14] DING Y L, WANG M Y, MEI Z Y, *et al.* Different ion-based electrolytes for electrochromic devices: a review [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2022, 248: 112039-1-5.
- [15] WU W T, WU L Q, MA H L, *et al.* Electrochromic devices constructed with water-in-salt electrolyte enabling energy-saving and prolonged optical memory effect [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137122-1-9.
- [16] TIAN Y Y, ZHANG W K, CONG S, *et al.* Unconventional aluminum ion intercalation/deintercalation for fast switching and highly stable electrochromism [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(36): 5833-5839.
- [17] XIAO L L, LV Y, DONG W J, *et al.* Dual-functional WO₃ nanocolumns with broadband antireflective and high-performance flexible electrochromic properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(40): 27107-27114.
- [18] 张观广, 倪浩智, 张啸尘, 等. 旋涂法制备 WO₃ 薄膜电致变色性能 [J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 183-188.
ZHANG G G, NI H Z, ZHANG X C, *et al.* Electrochromic properties of WO₃ film by spin-coating [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(2): 183-188. (in Chinese)
- [19] WANG J H, SHAO J D, YI K, *et al.* Layer uniformity of glancing angle deposition [J]. *Vacuum*, 2005, 78(1): 107-111.
- [20] 刘岩, 吕营, 何龙桂, 等. 新型无铟透明导电-电致变色双功能 MoO₃/Ag/MoO₃ 薄膜的制备及性能研究 [J]. *发光学报*, 2016, 37(2): 187-191.
LIU Y, LYU Y, HE L G, *et al.* Preparation and properties of new type of transparent conductive and electrochromic bi-functional indium-free MoO₃/Ag/MoO₃ thin films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(2): 187-191. (in Chinese)
- [21] GUO J J, WANG M, DIAO X G, *et al.* Prominent electrochromism achieved using aluminum ion insertion/extraction in amorphous WO₃ films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(33): 19037-19043.
- [22] LI H L, LV Y, ZHANG X, *et al.* High-performance ITO-free electrochromic films based on bi-functional stacked WO₃/Ag/WO₃ structures [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, 136: 86-91.
- [23] WEN R T, MALMGREN S, GRANQVIST C G, *et al.* Degradation dynamics for electrochromic WO₃ films under extended charge insertion and extraction: unveiling physicochemical mechanisms [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(14): 12872-12877.



邢开笑(1998-),女,河南南阳人,硕士研究生,2020年于四川大学获得学士学位,主要从事电致变色智能光学材料、器件及应用的研究。

E-mail: xingkaixiao20@mails.ucas.ac.cn



刘星元(1970-),男,黑龙江伊春人,博士,研究员,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事微腔光电子器件物理的研究。

E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn



吕营(1986-),女,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2013年于吉林大学获得博士学位,主要从事电致变色智能光学材料、器件及应用的研究。

E-mail: lvying@ciomp.ac.cn