

# 光学学报

## 电解质浓度对氧化钨薄膜电致变色性能的影响规律及作用机理

黄树灿, 李睿聪, 唐岩, 陈胜海, 周兴龙, 林子聪, 唐秀凤, 关雄聪\*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020

**摘要** 电解质为电致变色器件的变色提供离子,是器件中不可缺少的一部分。然而,目前对电解质层的研究主要集中在复合电解质和极限浓度,少有探究电解质浓度对电致变色性能的影响规律和机理,尤其是循环稳定性。因此,本文系统研究了高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)电解质浓度(0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L)对氧化钨(WO<sub>3</sub>)薄膜循环前后电致变色性能的影响,并对其循环稳定性的作用机理。结果表明,当LiClO<sub>4</sub>浓度为1.0 mol/L时,WO<sub>3</sub>薄膜表现出最短的着色/褪色时间,初始电荷储存量高达25.2 mC·cm<sup>-2</sup>,6000圈伏安(CV)循环后,衰退率仅为25.4%,表现出最佳的循环稳定性。该研究详细介绍了电解质浓度对WO<sub>3</sub>薄膜电致变色性能及其循环稳定性的影响规律及作用机理,对WO<sub>3</sub>基电致变色器件的设计和制备具有重要的指导意义。

**关键词** 电致变色性能; 氧化钨; 电解质浓度; 循环稳定性

**中图分类号** O484

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS231325

### 1 引言

电致变色(EC)是指材料的光学性能在外加电场作用下产生稳定、可逆的颜色变化的现象,在外观性能上则表现为颜色及透明度的可逆变化<sup>[1]</sup>。Deb在1969年提出氧化钨(WO<sub>3</sub>)具有电致变色性能<sup>[2]</sup>,自此掀起了一系列关于氧化物电致变色性能研究的热潮,除了WO<sub>3</sub>,还包括NiO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等<sup>[3]</sup>。但在各种可用的氧化物材料中,WO<sub>3</sub>因具有响应速度快、着色效率高优点,成为人们研究最多的一种材料,也是大规模电致变色装置的最佳候选材料之一<sup>[4-5]</sup>。

WO<sub>3</sub>基电致变色器件主要由基底透明导电层、离子储存层、WO<sub>3</sub>电致变色层和电解质层四部分组成:基底透明导电层不仅要提供电子传输,还需具备极高的光学透过率;离子储存层储存参与电致变色反应的离子,并起到平衡电荷的作用<sup>[6]</sup>;WO<sub>3</sub>电致变色层是电致变色器件的核心层,显示其颜色变化;电解质层是器件变色所需离子的提供源,是器件不可缺少的一部分。因此,对于WO<sub>3</sub>基电致变色器件而言,电解质层的研究具有重要的理论价值和巨大的应用前景。关于电解质浓度的研究最早可追溯到1985年,McKinnon和Dahn<sup>[7]</sup>提出通过改变六氟砷酸锂(LiAsF<sub>6</sub>)在碳酸丙烯

酯(PC)中的浓度,从而避免PC与Li<sup>+</sup>共沉淀到二硫化锆(ZrS<sub>2</sub>)层状材料中,使材料的电化学性能得到提升。2000年,Agnihotry等<sup>[8]</sup>在二(三氟甲基磺酰)亚胺锂[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]电解质溶液中,掺杂质量分数为25%的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),从而使WO<sub>3</sub>基电致变色器件的调制率提升到50%以上。2010年,Pehlivan等<sup>[9]</sup>制备了聚醚酰亚胺-双三氟甲基磺酸亚酰胺锂混合电解质(PEI-LiTFSI),通过调控该有机与无机的复合型电解质的比例和浓度,使其离子电导率得到提升,因此优化了器件的电致变色性能。2021年,Liu等<sup>[10]</sup>探究了极限浓度的双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)水基电解质对有机聚合物薄膜电致变色性能的影响,发现超高浓度(15.0 mol/L以上)的锂离子电解质,通过改变锂离子的初级溶剂化鞘层,提升其在电解质中的扩散系数,从而大幅度提升薄膜的稳定性、记忆效应和响应时间。随后,Wang等<sup>[11]</sup>对比了单一的锂离子、铝离子以及两种离子混合的电解质对WO<sub>3</sub>/电解质/NiO<sub>x</sub>准固态器件的调制率、循环稳定性等性能的影响,结果表明,混合电解质相比单一电解质可以明显提高电致变色器件的循环稳定性。从上可以看出,研究人员对于电解质层的研究兴趣,主要集中在复合电解质和极限浓度两个方面,而关于电解质浓度对电致变色性能的影响规律及作用机理方面的研究较

收稿日期: 2023-07-27; 修回日期: 2023-08-29; 录用日期: 2023-09-06; 网络首发日期: 2023-09-22

基金项目: 2022年大学生创新创业训练计划(202211349014)、2022年广东省攀登计划(pdjh2022a0524,pdjh2022a0522)

通信作者: \*guanxc002719@163.com

少。但值得注意的是,2021年,Appiah等<sup>[12]</sup>研究了不同浓度的LiClO<sub>4</sub>-PC电解质对WO<sub>3</sub>薄膜电致变色性能的影响,发现通过改变电解质液相中的离子电导率,可以影响WO<sub>3</sub>薄膜的响应时间和着色效率。但是他们对薄膜其他电致变色性能的详细研究非常有限,尤其对循环稳定性方面没有开展相关研究,而循环稳定性是决定器件走向实际应用的重要指标。此外,电解质浓度对WO<sub>3</sub>薄膜电致变色性能的影响规律及对其循环稳定性的作用机理,还尚未明确。

因此,本文通过对比WO<sub>3</sub>薄膜在不同LiClO<sub>4</sub>浓度(0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L)电解质中的电致变色性能及循环稳定性,探究了电解质浓度对WO<sub>3</sub>薄膜电致变色性能的影响规律,并进一步探究了电解质浓度对薄膜循环稳定性的作用机理。

## 2 实验

### 2.1 WO<sub>3</sub>薄膜制备

采用射频(RF)磁控溅射方法制备WO<sub>3</sub>薄膜,先将氧化铟锡(ITO)透明导电玻璃(厚度约为185 nm,方块电阻为6 Ω/sq)裁成30 mm×20 mm的尺寸,并依次在丙酮、乙醇、去离子水超声波清洗器中各清洗15 min,然后置于干燥箱内在恒温80 °C的环境中烘干。在北京泰科诺科技JCP500型高真空磁控溅射仪内,采用纯度为99.99%的金属钨为靶材,以清洁好的ITO玻璃为基底。靶材与基底的距离约为10 cm,待腔室内的真空度抽至6.0×10<sup>-4</sup> Pa时,设置Ar流量为16 sccm、O<sub>2</sub>流量为6 sccm、工作气压为1.4 Pa和工作功率为80 W。保持基盘全程以10 r/min的速度转动,溅射1.6 h获得厚度约为500 nm的WO<sub>3</sub>薄膜。

### 2.2 WO<sub>3</sub>薄膜表征与性能测试

采用发射电子扫描显微镜(Zeiss-Sigma 500),电子束加速电压设置为15 kV,对经过喷金处理后的WO<sub>3</sub>薄膜进行微观形貌检测。采用X射线衍射仪(Philips-X'Pert),使用Cu靶Ka辐射作为X射线源,入射X射线波长为1.54 nm,管电压为40 kV,扫描范围为10°~80°,对WO<sub>3</sub>薄膜的晶体结构进行测试。采用台阶仪(Bruker-DektakXT)测量WO<sub>3</sub>薄膜的厚度。采用CHI760E电化学工作站对WO<sub>3</sub>薄膜进行计时电流和循环伏安测试,获得WO<sub>3</sub>薄膜响应时间、循环稳定性和扩散系数等数据。进行电化学测试时,工作电极为WO<sub>3</sub>薄膜,参比电极为Ag/AgCl,对电极为金属Pt板,电解质为LiClO<sub>4</sub>-PC溶液(浓度分别为0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L)。采用近紫外-可见分光光度计(Shimadzu-UV 3150),在测试波长范围为200~800 nm间获得WO<sub>3</sub>薄膜的透过率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 WO<sub>3</sub>薄膜表征

图1(a)和1(b)为使用扫描电子显微镜(SEM)在

50kX倍率下检测到的WO<sub>3</sub>薄膜表面微观形貌。可看出薄膜表面呈现出特殊的纳米山峰状结构,且峰状凸起之间存在间隙花纹。从截面图可以看出纳米山峰状结构的高度为20~30 nm,且连续密集分布。该结构有利于提高薄膜的比表面,可增加离子反应位点,从而有助于提供优异电致变色性能。另外,根据台阶仪测试发现,WO<sub>3</sub>薄膜的厚度约为500 nm,该结果与图1(b)WO<sub>3</sub>薄膜的截面图厚度基本一致。图1(c)为WO<sub>3</sub>薄膜X射线衍射(XRD)的基本表征。在2θ角为20°~30°的区间,可以观察到一个宽峰,该峰揭示了其非晶态特征。此外,通过与ITO基底的XRD图谱对比可发现,WO<sub>3</sub>薄膜中标注的四个衍射峰均来自于ITO基底。证明通过磁控溅射方法,制备得到了具有特殊纳米表面结构且厚度均匀的非晶态初始WO<sub>3</sub>薄膜。

### 3.2 电解质浓度对WO<sub>3</sub>薄膜初始电致变色性能的影响

薄膜的着色态透过率与褪色态透过率之间的差值称为光学调制率。目前,研究人员通常使用人眼最敏感的波长550.0 nm处或氦氖激光器波长632.8 nm处的透过率差值来分析薄膜的光学调制率<sup>[13]</sup>。图2是在不同电解质浓度下,使用3.0 V的工作电压,注入与抽出的时间均为5 min,实现离子完全注入和抽出的情况下,WO<sub>3</sub>薄膜在λ=550 nm处的光学调制率。在电解质浓度分别为0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L下,薄膜初始的光学调制率分别为84.0%、82.9%、83.8%、82.6%。可以发现不同电解质浓度对薄膜的初始光学调制率性能的影响较小,基本稳定在82%左右。

通过计时安培法,将实现90%的电流密度变化所需的时间定义为响应时间<sup>[14]</sup>。图3是在-0.8 V下进行着色、在0.8 V下进行褪色、着色和褪色的时间为80 s的条件下,得到的WO<sub>3</sub>薄膜的电流-时间(CA)曲线。从图3可以看出,在不同电解质浓度(0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L)下,薄膜的初始着色时间分别为35.1、26.3、21.6、38.3 s,初始褪色时间分别为13.7、8.9、7.7、16.7 s。对比可得,在电解质浓度为1.0 mol/L时,薄膜表现出优异的响应时间性能。

图4是不同电解质浓度下WO<sub>3</sub>薄膜的循环伏安(CV)曲线。在扫描速率为100 mV/s的条件下,对在电解质浓度分别为0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L的溶液中的薄膜进行了6000圈CV循环测试。电化学站窗口电压为-0.8~0.8 V。当电压为-0.8~0.0 V时,薄膜由透明变为深蓝;当电压为0.0~0.8 V时,薄膜由深蓝变为透明。通过以下公式对曲线进行积分,可算出薄膜的电荷储存量<sup>[15]</sup>:

$$Q = \frac{\int IdV}{v}, \quad (1)$$

式中:Q代表电荷储存量(mC·cm<sup>-2</sup>);I为瞬时电流(mA);V为瞬时电压(V);v为扫描速率(V·s<sup>-1</sup>)。通过计算,发现不同电解质浓度下薄膜的第1圈电荷储存

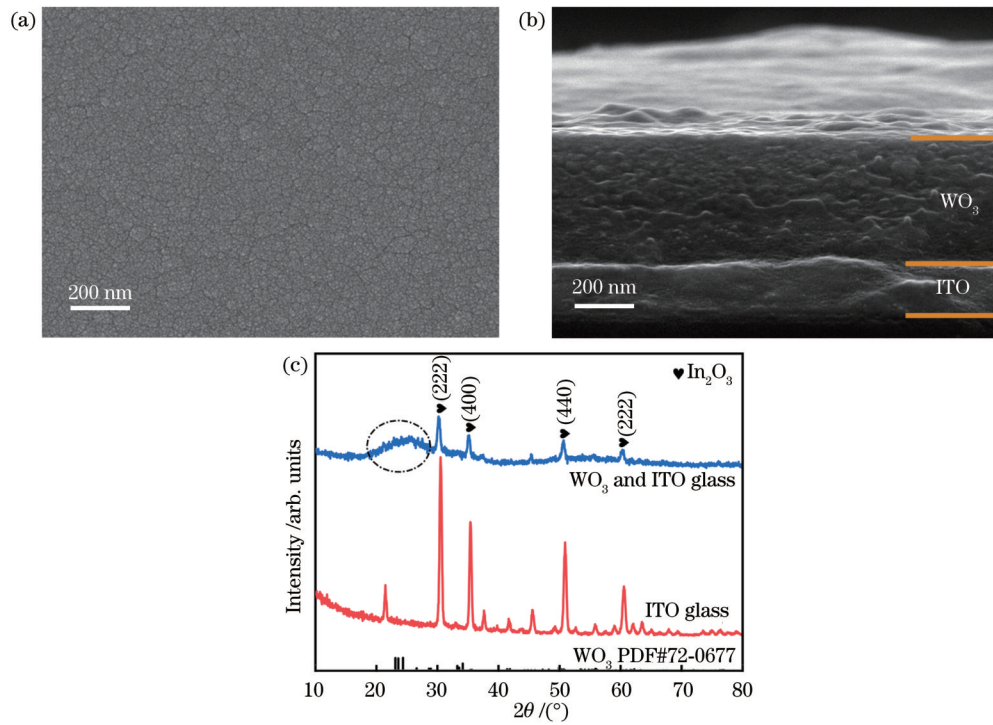


图1 沉积在ITO玻璃衬底上500 nm厚的WO<sub>3</sub>薄膜。(a) SEM表面形貌;(b) SEM截面形貌;(c) XRD谱

Fig. 1 500 nm thick WO<sub>3</sub> film deposited on ITO glass substrate. (a) Scanning electron microscope (SEM) surface morphology; (b) SEM cross-sectional morphology; (c) XRD spectra

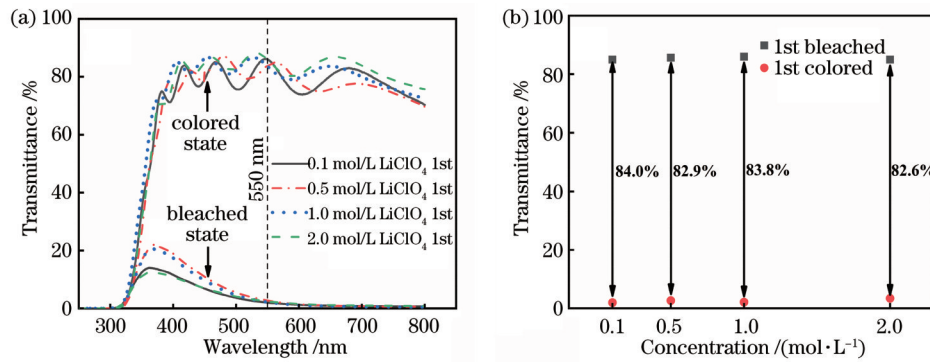


图2 不同电解质浓度下WO<sub>3</sub>薄膜的初始光学性能。(a) 透过率曲线;(b) 在λ=550 nm处的调制率对比

Fig. 2 Initial optical properties of WO<sub>3</sub> films under different electrolyte concentrations. (a) Transmittance spectra; (b) modulation rate comparison at λ=550 nm

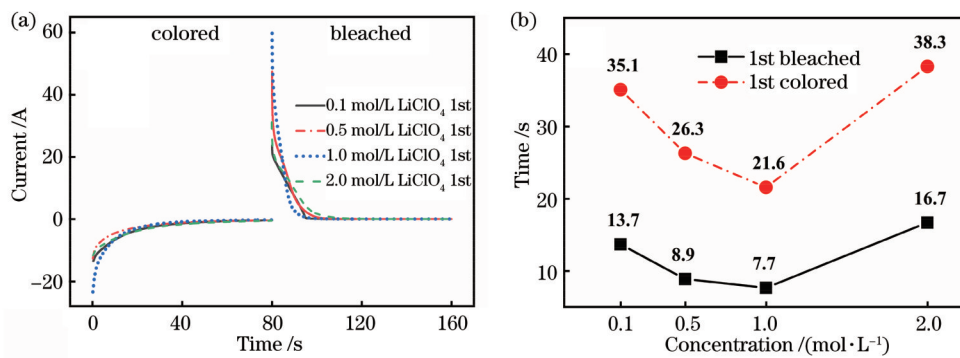


图3 不同电解质浓度下WO<sub>3</sub>薄膜的初始响应时间。(a) CA曲线;(b) 响应时间及对比

Fig. 3 Initial response time of WO<sub>3</sub> films under different electrolyte concentrations. (a) CA curves; (b) response time and comparison

量分别为 17.1、18.5、25.2、20.7  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。显然电解质浓度为 1.0 M 的薄膜具有最高的电荷储存量, 比其

他浓度 (0.1、0.5、2.0 mol/L) 下的  $\text{WO}_3$  薄膜高 4.5  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  以上。

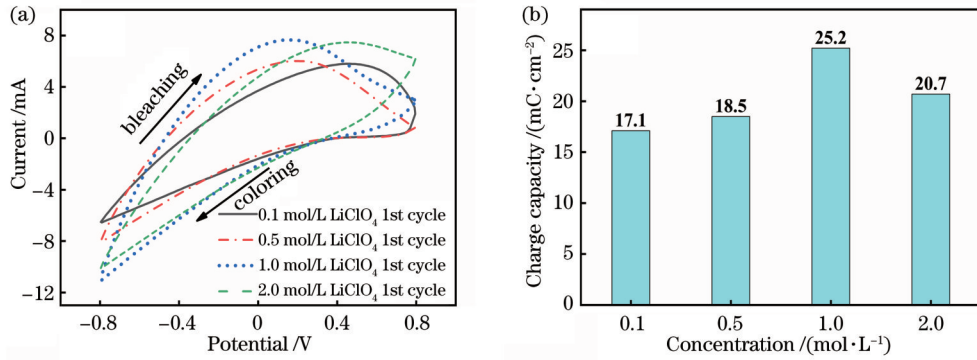


图 4 不同电解质浓度下  $\text{WO}_3$  薄膜的初始 CV 循环曲线。(a) CV 循环曲线; (b) 电荷储存量

Fig. 4 Initial CV cycle curves of  $\text{WO}_3$  films under different electrolyte concentrations. (a) CV cycle curves; (b) charge capacity

### 3.3 电解质浓度对 $\text{WO}_3$ 薄膜循环稳定性的影响

从图 5 可以看出, 在经过 6000 圈循环后, 电解质浓度为 0.1 mol/L 和 1.0 mol/L 的  $\text{WO}_3$  薄膜表现出较好的调制率, 分别为 70.8% 和 67.2%。而电解质浓度为 0.5 mol/L 和 2.0 mol/L 的  $\text{WO}_3$  薄膜的调制率相对较差, 分别为 64.1% 和 65.7%。此外, 与薄膜初始的光学调制率相比, 经过 6000 圈循环后, 薄膜的光学调制率均有所下降。这主要是因为, 在褪色过程中锂离子嵌入薄膜后无法全部脱出, 从而导致无法完全褪色<sup>[16]</sup>。在电致变色性能的指标中, 着色效率也是关键参数之

一<sup>[17]</sup>, 通常根据 Beer-Lambert 定律<sup>[18]</sup>计算:

$$C_E = \frac{\Delta O_D}{Q}, \quad (2)$$

$$\Delta O_D = \lg\left(\frac{T_b}{T_c}\right), \quad (3)$$

式中:  $T_b$  和  $T_c$  分别为薄膜褪色和着色的透射率;  $Q$  是指注入的电荷量。通过计算得到不同电解质浓度下薄膜的着色效率分别为 80.8、72.5、59.8、62.7  $\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ 。该结果显示, 随着电解质浓度的升高, 薄膜着色效率呈现下降的趋势。

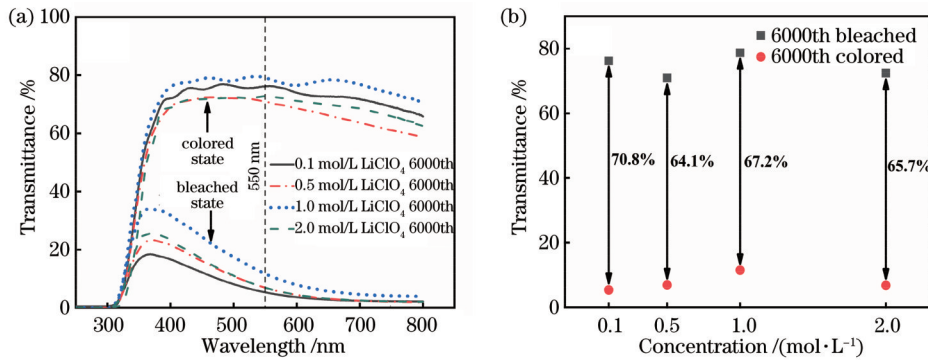


图 5 不同电解质浓度下  $\text{WO}_3$  薄膜 6000 圈 CV 循环后的光学性能。(a) 透过率曲线; (b) 在  $\lambda=550\text{ nm}$  处的调制率对比

Fig. 5 Optical properties of  $\text{WO}_3$  films after 6000 CV cycles under different electrolyte concentrations. (a) Transmittance curves; (b) modulation rate comparison at  $\lambda=550\text{ nm}$

图 6(b) 为在不同电解质浓度 (0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L) 下, 薄膜经过 6000 圈 CV 循环后的响应时间。可看出薄膜的着色时间分别为 26.5、13.5、11.1、30.1 s, 褪色时间分别为 9.4、5.8、5.2、12.2 s。可见经过循环 6000 圈后, 电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜依旧拥有最优异的响应时间。此外, 在计时电流测试中, 该薄膜单位面积注入电流为 23.4 mA, 远超其他电解质浓度下的薄膜。这表明电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜具有更多锂离子注入和抽出的通道和更大的离子和电子存储空间, 这使其拥有更快的响应时间<sup>[19]</sup>。同

时, 从图 6(a) 可以看出,  $\text{WO}_3$  薄膜的抽出电流大于注入电流, 且抽出电流下降趋势更快。说明  $\text{WO}_3$  薄膜离子的抽出比注入更为容易, 这会造成其褪色响应时间小于着色响应时间<sup>[20]</sup>。

电荷储存量和锂离子堆积效应是评估薄膜循环稳定性的重要指标<sup>[21]</sup>。通过式 (1), 可计算出图 7(a) 中不同电解质浓度下的薄膜经 6000 圈循环后的电荷储存量, 分别约为 12.7、12.0、18.8、13.5  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结果显示, 电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜仍然具有最高的电荷储存量。图 7(c) 是不同电解质浓度下的薄

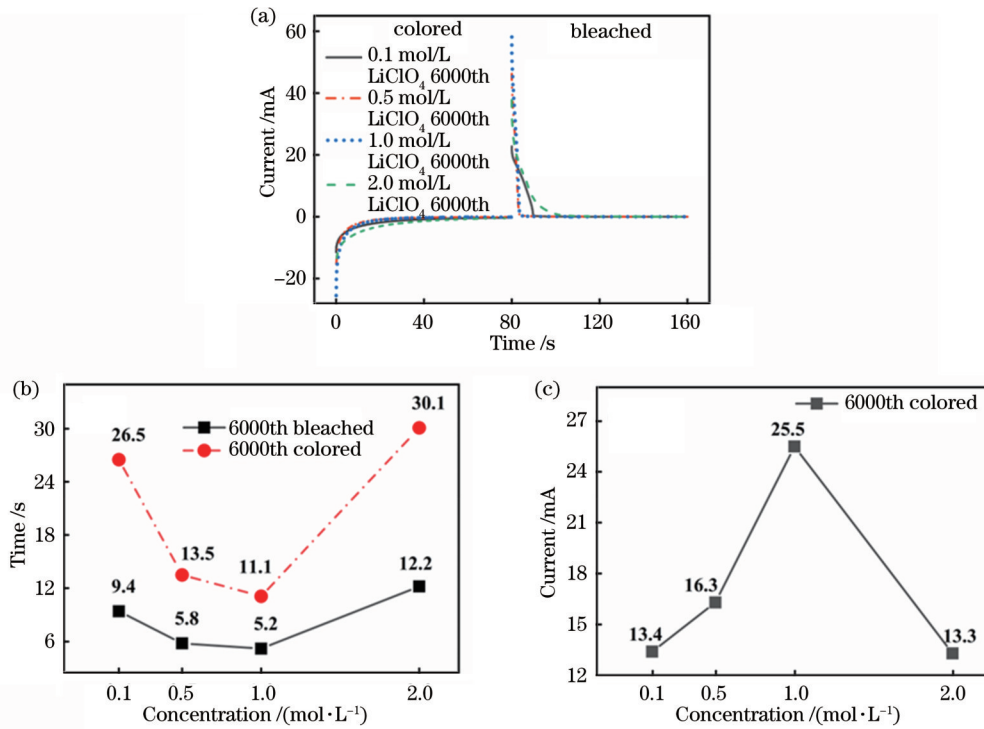


图 6 不同电解质浓度下  $\text{WO}_3$  薄膜 6000 圈 CV 循环后的响应时间。(a) CA 曲线; (b) 响应时间对比; (c) 注入电流

Fig. 6 Response time of  $\text{WO}_3$  films after 6000 CV cycles under different electrolyte concentrations. (a) CA curves; (b) response time comparison; (c) injection current

膜经 6000 圈循环后,抽出和注入的电荷容量及抽出电荷容量与注入电荷容量的比值。可以发现,电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜的比值最大,约为 58%。这表明其他电解质浓度(0.1、0.5、2.0 mol/L)下的薄膜存在更为严重的锂离子堆积效应,导致薄膜中可供离子嵌入和脱出的位点减少<sup>[4]</sup>。这也与后文中提到电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜具有最快扩散系数的结果相符合。因为离子扩散速度越快,离子在薄膜中传输就更容易,所以离子的堆积量就会较少。此外,与初始薄膜的电荷储存量相比,所有薄膜的电荷储存量均有下降。这是由于部分离子的不可逆脱嵌会导致薄膜离子储存量降低。通过计算不同电解质浓度下薄膜循环前后电荷储存量的变化,便可得到薄膜在经历离子反复注入和抽出后的衰退率,分别约为 25.7%、35.2%、25.4%、34.8%。电解质浓度为 0.1 mol/L 和 1.0 mol/L 的薄膜表现出良好的衰退率。图 7(d) 给出了电荷容量衰退率随电解质浓度的变化,出现折线形状的主要原因可归结于:在绝大多数电解质系统中,离子活动的最大值几乎是出现在 1.0 mol/L 附近<sup>[22]</sup>。从图 8(e) 也可以看出,电解质浓度为 1.0 mol/L 时,其拥有最快的扩散系数。这表明离子更容易注入和抽出,经过多次循环后对薄膜的损伤较小,所以其表现出较好的电荷容量和电荷衰退率。而当电解质浓度为 0.1 mol/L 时,虽然其扩散系数较小,但是溶液中的锂离子含量也较少,所以经过多次循环后其对薄膜的损伤也较小,也表现出良好的电荷容量和电荷衰退率<sup>[23]</sup>。

综上所述,电解质浓度为 1.0 mol/L 的薄膜具优异的循环稳定性。

离子扩散系数与材料的微观结构存在密切关系,目前已有文献指出离子扩散系数与离子堆积效应和响应时间存在相关性<sup>[24-25]</sup>。由图 8(a)~8(d) 可以看出,随着扫描速率的增加,氧化峰与还原峰的峰值电流在不断增大。这是因为当扫描速率较低时,离子有充足时间与电极反应,因此电荷累积较少;而当扫描速率较高时,离子只能与电极表面少量位点反应,因此电荷累积较多。此现象最终导致电极表面出现强的电化学极化效应,进而使得氧化峰和还原峰的电位(电流)发生移动<sup>[26]</sup>。根据 Randles-Sevcik 公式<sup>[27]</sup>,可计算出扩散系数:

$$I_p = 2.72 \times 10^5 \times A \times n^{2/3} \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2}, \quad (4)$$

式中:  $I_p$  为峰值电流密度 ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ );  $n$  为反应过程中转移电子数;  $A$  为工作电极面积 ( $\text{cm}^2$ );  $D$  为离子扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $C_0$  为电解质浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $v$  为扫描速率 ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ )。根据式(4) 计算可得,在氧化过程中,不同浓度(0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L) 的电解质下薄膜的离子扩散系数分别为  $8.28 \times 10^{-11}$ 、 $5.99 \times 10^{-10}$ 、 $1.04 \times 10^{-9}$ 、 $1.67 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 还原过程中的离子扩散系数分别为  $6.68 \times 10^{-11}$ 、 $4.18 \times 10^{-10}$ 、 $8.12 \times 10^{-10}$ 、 $1.43 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。可以看出,1.0 mol/L 浓度下,薄膜表现出优异的离子扩散系数,氧化和还原过程的扩散系数与其他浓度(0.1、0.5、2.0 mol/L) 相比,最多相差一个量级以上。此外,前文的响应时间结果,也从侧面证明

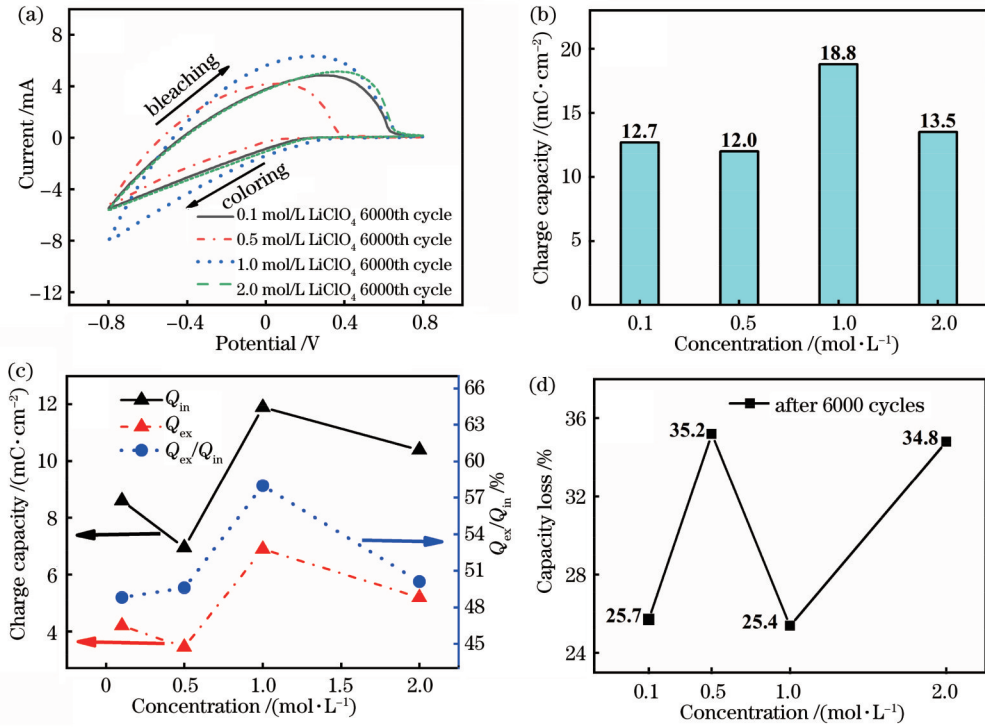


图 7 不同电解质浓度下 WO<sub>3</sub> 薄膜 6000 圈 CV 循环后的电化学性能。(a) CV 循环曲线;(b) 电荷储存量;(c) 抽出和注入电荷及其比值;(d) 电荷容量衰退率

Fig. 7 Electrochemical properties of WO<sub>3</sub> films after 6000 CV cycles under different electrolyte concentrations. (a) CV cycle curves; (b) charge capacity; (c) extracting and injecting charges and their ratios; (d) capacity loss

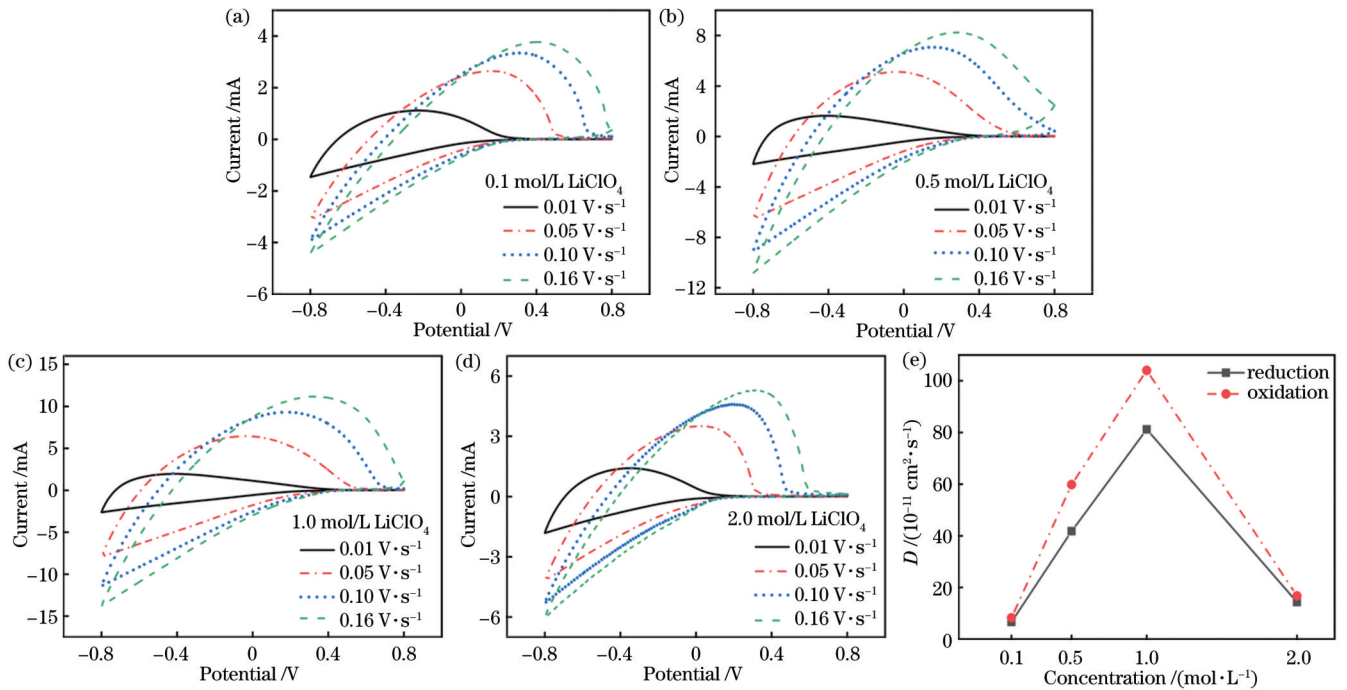


图 8 不同电解质浓度下 WO<sub>3</sub> 薄膜不同扫描速度的 CV 曲线。(a) 0.1 mol/L;(b) 0.5 mol/L;(c) 1.0 mol/L;(d) 2.0 mol/L;(e) 离子扩散系数

Fig. 8 CV curves of WO<sub>3</sub> films at different scan rates under different electrolyte concentrations. (a) 0.1 mol/L; (b) 0.5 mol/L; (c) 1.0 mol/L; (d) 2.0 mol/L; (e) ion diffusion coefficients

了当电解质浓度为 1.0 mol/L 时,离子在内部传输的速率最快。这说明 1.0 mol/L 浓度的电解质体系能明

显改善薄膜的离子传输速率,使锂离子更容易在薄膜内部传输,有利于减少循环过程中锂离子堆积效应和

对内部结构的破坏<sup>[17]</sup>。

从图 9 可以看出,经过 6000 圈循环后各浓度的 WO<sub>3</sub> 薄膜表面的特殊纳米峰状结构都有不同程度的减少,表现出相对致密和光滑的结构。但仍然可发现电解质浓度为 1.0 mol/L 的 WO<sub>3</sub> 薄膜表面保留了明显的峰状凸起和间隙结构,在所有浓度的薄膜中具有最优的结构完整性。电化学反应首先从薄膜表面开始<sup>[28]</sup>,显然这些纳米结构是有利于 WO<sub>3</sub> 薄膜与电解质

之间的有效接触的,从而提高离子的扩散速度,而相对致密和光滑的结构不利于离子的扩散。这也从一定程度上解释了电解质浓度为 1.0 mol/L 的 WO<sub>3</sub> 薄膜为什么拥有最快的扩散系数,进而使其拥有最快的响应时间和优异的循环稳定性。同时,根据图 9 的横截面可以看出,不同电解质浓度下的 WO<sub>3</sub> 薄膜的厚度都约为 500 nm,厚度基本相似。其中,采用的 ITO 导电玻璃膜层厚度为 185 nm。

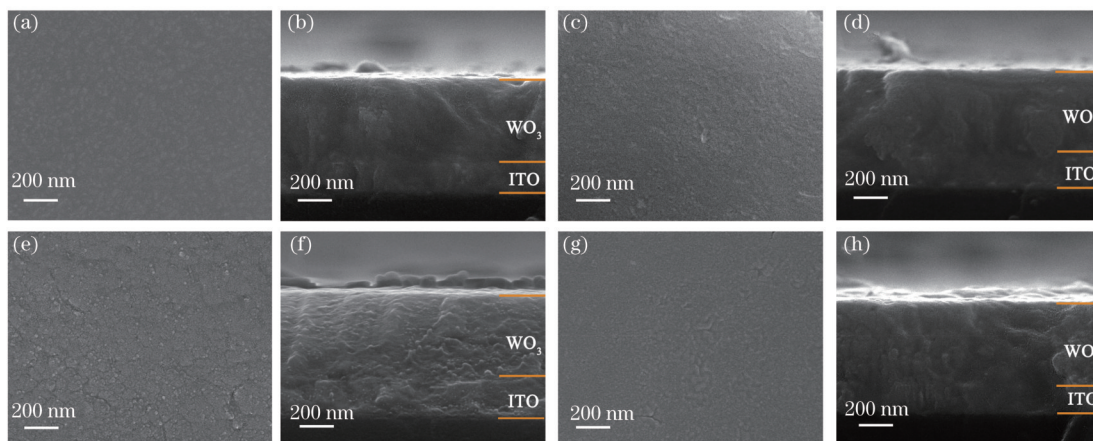


图 9 不同电解质浓度下 WO<sub>3</sub> 薄膜 6000 圈 CV 循环后的表面和截面形貌。(a)、(b) 0.1 mol/L; (c)、(d) 0.5 mol/L; (e)、(f) 1.0 mol/L; (g)、(h) 2.0 mol/L

Fig. 9 Surface and cross-sectional morphologies of WO<sub>3</sub> films after 6000 CV cycles under different electrolyte concentrations. (a), (b) 0.1 mol/L; (c), (d) 0.5 mol/L; (e), (f) 1.0 mol/L; (g), (h) 2.0 mol/L

## 4 结 论

本文系统研究了 LiClO<sub>4</sub> 电解质浓度 (0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L) 对 WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色性能及循环稳定性的影响规律。结果表明: LiClO<sub>4</sub> 电解质浓度对 WO<sub>3</sub> 薄膜光学调制率的影响不大; 但当 LiClO<sub>4</sub> 浓度为 1.0 mol/L 时, WO<sub>3</sub> 薄膜表现出最快的响应时间和最佳的循环稳定性, 初始电荷储存量为 25.2 mC·cm<sup>-2</sup>, 6000 圈 CV 循环后, 电荷储存量仍高达 18.8 mC·cm<sup>-2</sup>, 衰退率仅为 25.4%。且 SEM 结果也表明了 WO<sub>3</sub> 薄膜在该浓度下循环 6000 圈后具有最优的结构完整性。综上所述, 当 LiClO<sub>4</sub> 电解质浓度为 1.0 mol/L 时, WO<sub>3</sub> 薄膜展现出了最优的电致变色性能, 尤其是循环稳定性。这可能是由于当 LiClO<sub>4</sub> 浓度为 1.0 mol/L 时, 锂离子在 WO<sub>3</sub> 薄膜中的扩散系数明显高于其他浓度下的, 所以明显减弱了 WO<sub>3</sub> 薄膜在长期循环过程中的锂离子堆积效应。本文研究结果对电致变色器件的机理研究和应用开发具有重要参考价值。

### 参 考 文 献

- [1] 徐栋, 陈宏书, 王结良. 变色材料的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(3): 87-91.  
Xu D, Chen H S, Wang J L. Research progress in chromic materials[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(3): 87-91.
- [2] 张征林, 王怡红, 王宏, 等. 电致变色材料及应用[J]. 电子元件

与材料, 1999(1): 34-38.

- Zhang Z L, Wang Y H, Wang H, et al. Electrochromic materials and their applications[J]. Electronic Components and Materials, 1999(1): 34-38
- [3] 刘玮, 郝雨楠. 智能窗发展现状研究[J]. 门窗, 2017(8): 12-14.  
Liu W, Hao Y N. Research on the development status of smart windows[J]. Doors & Windows, 2017(8): 12-14.
- [4] Runnerstrom E L, Llordés A, Lounis S D, et al. Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2014, 50(73): 10555-10572.
- [5] Nakagawa H, Watanabe K, Harada Y, et al. Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1455-1461.
- [6] 喻晓剑, 彭志宏. 超细三氧化钨粉体的研究现状及应用前景[J]. 金属材料与冶金工程, 2011, 39(3): 52-57.  
Yu X J, Peng Z H. Research present status and application prospect of superfine tungsten trioxide powder[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2011, 39(3): 52-57.
- [7] McKinnon W R, Dahn J R. How to reduce the intercalation of propylene carbonate in Li<sub>2</sub>ZrS<sub>2</sub> and other layered compounds[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(2): 364-366.
- [8] Agnihotry S A, Sekhon S S. Li<sup>+</sup> conducting gel electrolyte for electrochromic windows[J]. Solid State Ionics, 2000, 136/137: 573-576.
- [9] Pehlivan İ B, Marsal R, Niklasson G A, et al. PEI-LiTFSI electrolytes for electrochromic devices: characterization by differential scanning calorimetry and viscosity measurements[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(12): 2399-2404.
- [10] Liu Y M, Shen N, Xing X, et al. Highly-concentrated electrolyte incorporating Li-ion solvation sheath interphase for encapsulation-free organic electrochromic devices[J].

- Electrochimica Acta, 2021, 390: 138870.
- [11] Wang M Y, Yu H, Wang X, et al. High-performance of quasi-solid-state complementary electrochromic devices based on  $\text{Al}^{3+}/\text{Li}^{+}$  dual-ion electrolyte[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111196.
- [12] Appiah W A, Dzakpasu C B, Lee H, et al. Effect of electrolyte concentration on electrochromic performance of sputtered tungsten oxide film: experiments and simulation[J]. Electrochimica Acta, 2021, 369: 137699.
- [13] 唐秀凤, 郑国祥, 陈国新, 等.  $\text{WO}_3$ 基电致变色器件的制备及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(1): 167-172.  
Tang X F, Zheng G X, Chen G X, et al. Study on preparation and properties of  $\text{WO}_3$ -based electrochromic device[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(1): 167-172.
- [14] Li X N, Li Z J, He W T, et al. Enhanced electrochromic properties of nanostructured  $\text{WO}_3$  film by combination of chemical and physical methods[J]. Coatings, 2021, 11(8): 959-964.
- [15] Tang X F, Chen G X, Liao H Z, et al. Unveiling mechanical degradation for a monolithic electrochromic device: glass/ITO/ $\text{WO}_3$ /LiClO<sub>4</sub> (PEO)/TiO<sub>2</sub>/ITO/glass[J]. Electrochimica Acta, 2020, 329: 135182.
- [16] 罗自良, 王顺花, 毛佳伟, 等. 氧化镍电致变色薄膜及其器件的制备与性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(5): 66-73.  
Luo Z L, Wang S H, Mao J W, et al. Preparation and properties of nickel oxide electrochromic thin film and its devices [J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52(5): 66-73.
- [17] 付喜锦. 基于  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  纳米线的以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{H}^{+}$  为插入离子的电化学反应研究[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(2): 261-266.  
Fu X J. The electrochemical behavior research of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  and  $\text{H}^{+}$  as inserted ions based on  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  nanowire[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2017, 34(2): 261-266.
- [18] 张俊. 三氧化钨基电致变色薄膜与器件研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.  
Zhang J. Study on tungsten trioxide-based electrochromic films and devices[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [19] Zhao Q, Fang Y S, Qiao K, et al. Printing of  $\text{WO}_3$ /ITO nanocomposite electrochromic smart windows[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 194: 95-102.
- [20] 夏翥杰, 张治国, 王红莉, 等.  $\text{WO}_3$ 薄膜制备及其电致变色性能研究[J]. 真空, 2020, 57(2): 47-52.  
Xia Z J, Zhang Z G, Wang H L, et al. Preparation and electrochromic properties of  $\text{WO}_3$  thin films[J]. Vacuum, 2020, 57(2): 47-52.
- [21] He J Z, You L Y, Mei J G. Self-bleaching behaviors in black-to-transmissive electrochromic polymer thin films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(39): 34122-34130.
- [22] Hu Y S, Lu Y X. The mystery of electrolyte concentration: from superhigh to ultralow[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(11): 3633-3636.
- [23] 周开岭, 汪浩, 张倩倩, 等.  $\text{WO}_3$ 电致变色薄膜离子传输动力过程及其循环稳定性[J]. 无机材料学报, 2021, 36(2): 152-160.  
Zhou K L, Wang H, Zhang Q Q, et al. Dynamic process of ions transport and cyclic stability of  $\text{WO}_3$  electrochromic film[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(2): 152-160.
- [24] Straka M, Korenko M, Lisý F, et al. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(8): 798-803.
- [25] Zeng Q, McNally A, Keyes T E, et al. Redox induced switching dynamics of a three colour electrochromic metallopolymer film[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(24): 7033-7038.
- [26] 吉军义. 结晶度对三氧化钨薄膜电致变色性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
Ji J Y. Effect of crystallinity on electrochromic properties of tungsten trioxide thin films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [27] Arvizu M A, Qu H Y, Niklasson G A, et al. Electrochemical pretreatment of electrochromic  $\text{WO}_3$  films gives greatly improved cycling durability[J]. Thin Solid Films, 2018, 653: 1-3.
- [28] Tian Y Y, Zhang W K, Cong S, et al. Unconventional aluminum ion intercalation/deintercalation for fast switching and highly stable electrochromism[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(36): 5833-5839.

## Influence Law and Mechanism of Electrolyte Concentration on Electrochromic Performance of Tungsten Oxide Films

Huang Shucan, Li Ruicong, Tang Yan, Chen Shenghai, Zhou Xinglong, Lin Zicong,  
Tang Xiufeng, Guan Xiongcong\*

School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, Guangdong, China

### Abstract

**Objective** As the main ion supplier of the electrochromic process, the electrolyte layer is one of the most important components for electrochromic devices. Currently, researchers mainly focus on composite electrolyte and limit concentration. There are few studies about the relationship between electrolyte concentration and electrochromic performance, especially cycle stability. Therefore, we aim to investigate the electrochromic performance of tungsten oxide films before and after the cyclic voltammetry-based cycling test in electrolytes with varied lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) concentrations (0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 mol/L). The results show that the film using the 1.0 mol/L electrolyte possesses the shortest coloring and fading time. The charge capacity is as high as  $25.2 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and the decay rate of film at 1.0 mol/L electrolyte is only 25.4% after 6000 cycles. We reveal the influence of electrolyte concentration on electrochromic performance, which is of significance for the development and design of tungsten oxide-based



electrochromic devices.

**Methods** Tungsten oxide films are prepared on ITO bases by the radio frequency (RF) magnetron sputtering method. The thicknesses of the films are measured by a step meter (Bruker-DektakXT), and the scanning electron microscopy (SEM) images are conducted on Zeiss-Sigma 500 at a voltage of 15 kV. The crystalline structure of tungsten oxide films is examined on an X-ray diffractometer (Philips-X'Pert) by Cu K $\alpha$  radiation. The LiClO $_4$  is dissolved in propylene carbonate (PC) solution to prepare LiClO $_4$ -PC electrolytes with varied LiClO $_4$  concentrations (0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 mol/L). The response time, cycle performance, and diffusion coefficient of the tungsten oxide film are evaluated by chronoamperometry and cyclic voltammetry tests at a CHI760E electrochemical workstation. The modulation rate is characterized by ultraviolet-visible spectrophotometry (Shimadzu-UV3150).

**Results and Discussions** The prepared amorphous tungsten oxide films exhibit a nano-size peak-like surface structure at a constant thickness of about 500 nm (Fig. 1). The electrochromic properties and cyclic stability of these tungsten oxide films at different concentrations of LiClO $_4$ -PC electrolyte (0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 mol/L) are evaluated. After 6000 CV cycles, the films in 0.1 mol/L and 1.0 mol/L electrolytes demonstrate a higher optical modulation rate (Figs. 2 and 5). In terms of response time, the film in 1.0 mol/L electrolyte shows the shortest coloring and bleaching time both before and after the cyclic voltammetry test (Figs. 3 and 6). Additionally, the film in the 1.0 mol/L electrolyte exhibits an initial charge capacity of 25.2 mC $\cdot$ cm $^{-2}$  (Fig. 4). After 6000 CV cycles, its charge capacity is still as high as 18.8 mC $\cdot$ cm $^{-2}$  with the lowest decay rate of 25.4%, which is superior to the films in the electrolytes at other concentrations (Fig. 7). Meanwhile, the film in the 1.0 mol/L electrolyte shows the weakest ion stacking effect and the highest ion diffusion coefficients (Figs. 7 and 8). The SEM results also demonstrate that it has the best integrity after 6000 CV cycles (Fig. 9).

**Conclusions** We explore the influence of electrolyte concentration on the electrochromic performance of tungsten oxide films. The results reveal that there is no significant difference in the optical modulation rate at various LiClO $_4$  electrolyte concentrations. However, the film using the 1.0 mol/L electrolyte possesses the shortest response time and the best cyclic stability. Its charge capacity decreases from 25.2 to 18.8 mC $\cdot$ cm $^{-2}$  after 6000 CV cycles, with a lower decay rate of 25.4%. The best film integrity of the tungsten oxide after 6000 CV cycles further proves the improved cyclic stability of the 1.0 mol/L electrolyte. In conclusion, in 1.0 mol/L LiClO $_4$ -PC electrolyte, the tungsten oxide film shows optimal electrochromic performance, especially long-term cyclic stability. This could be attributed to the fact that the diffusion coefficients of lithium ions of the tungsten oxide film in the 1.0 mol/L electrolyte are significantly higher than those of other concentrations, weakening the lithium ion stacking effect. The proposed concentration-performance relationship of tungsten oxide films is significant for the mechanistic study and future development of electrochromic devices.

**Key words** electrochromic performance; tungsten oxide; electrolyte concentration; cycle stability