

doi:10.3788/gzxb20184703.0316003

TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的制备及其电致变色性能研究

亢嘉琪, 杨继凯, 杨馥瑜, 陈张笑雄, 王国政, 端木庆铎

(长春理工大学 理学院, 长春 130022)

摘 要:在导电玻璃上水热生长 TiO₂ 纳米线, 随后利用电沉积技术涂覆 MoO₃ 薄膜, 制备出 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜表征证实了 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的形成. 利用电化学测试方法, 在 LiClO₄/PC 溶液中对 Li⁺ 的注入/抽出进行了研究, 采用紫外可见分光光度计对薄膜着色、退色状态的光透过率进行测试. 得到了切换时间、循环可逆性、光调制和着色效率等参数. 对其电致变色性能进行分析, 分析表明, 与单一 TiO₂ 和 MoO₃ 薄膜的电致变色性能相比, 复合薄膜的电致变色性能有明显增强. 同时研究了不同厚度 MoO₃ 薄膜对复合薄膜变色性能的影响, 研究表明沉积 6 个循环 MoO₃ 薄膜的 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜具有最佳的电致变色性能.

关键词: 薄膜; 电致变色; 电化学测试; 光透射率; TiO₂; MoO₃

中图分类号: O646; O614

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)03-0316003-9

Preparation and Electrochromic Properties of TiO₂/MoO₃ Composite Film

KANG Jia-qi, YANG Ji-kai, YANG Fu-yu, CHEN Zhang-xiao-xiong,

WANG Guo-zheng, DUAN-MU Qing-duo

(College of Science, School of Natural and Applied Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: TiO₂ nanowire arrays were generated on FTO glass by hydrothermal method, and then the TiO₂/MoO₃ composite film was prepared through electrodepositing MoO₃ coating onto TiO₂ nanowire arrays. The formation of TiO₂/MoO₃ composite films were confirmed by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Li⁺ insertion/extraction in LiClO₄/PC solution had been studied by electrochemical measurement technologies, and the optical transmittance of the samples in the colored and bleached states were used by UV-Vis NIR spectrophotometer. The parameters of switching time, reversibility, optical modulation and coloration efficiency were obtained. Then, the electrochromic properties were analyzed. The analysis showed that the electrochromic properties of the TiO₂/MoO₃ composite films were obviously enhanced for comparing with the TiO₂ nanowire and MoO₃ films. The effects of different thickness MoO₃ coating on the discoloration properties of the composite films were studied. The results showed that TiO₂/MoO₃ composite films with 6 cycles of MoO₃ thin films had the best electrochromic performance.

Key words: Thin films; Electrochromic; Electrochemical measurement; Optical transmittance; TiO₂; MoO₃

OCIS Codes: 160.4236; 310.0310; 220.4241; 000.2658

0 引言

电致变色材料在电荷插入/抽出下, 能够持续和可逆地改变其光学性能^[1], 其功耗低、着色效率高、记忆

基金项目: 国家自然科学基金(No.51502023), 吉林省科技开发项目(Nos.20150203012GX, 20160520114JH), 吉林省教育厅项目(No.20160358)资助

第一作者: 亢嘉琪(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电致变色、光电催化等. Email: 371358284@qq.com

导师(通讯作者): 杨继凯(1982-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为光电成像与器件、光催化、稀土发光材料. Email: jikaiyang0625@163.com

收稿日期: 2017-10-23; **录用日期:** 2017-12-06

<http://www.photon.ac.cn>

效果稳定,在智能节能窗、汽车防炫后视镜以及低能耗显示器等领域有广泛的应用^[2].过渡金属氧化物如 WO_3 ^[3]、 MoO_3 ^[4]、 TiO_2 ^[5] 和 V_2O_5 ^[6] 等是一些常见的电致变色材料.

MoO_3 具有良好的电致变色性能^[7],它有两个最常见的晶相:热力学稳定的正交 α 相和亚稳态单斜晶 β 相^[8].热处理温度在 350° 以上会导致 $\beta\text{-MoO}_3$ 到 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的转变^[9],而 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的主要特征之一是其内在的分层性质可以存储大量的正离子,利于离子的插入和抽出,使其电致变色性能更加优异^[10]. MoO_3 的制备方法有脉冲激光沉积^[11]、溶胶凝胶^[12]、磁控溅射^[13]、热蒸发^[14]、阳极氧化^[15]、水热法^[16] 和电化学沉积^[17] 等,其中电化学沉积技术是一种非常有吸引力的合成技术,不仅可以控制 MoO_3 薄膜的厚度,而且方法简单可控制参数^[18].David Di Yao 课题组报道过利用电化学沉积技术在导电玻璃上沉积 MoO_3 薄膜,实现了大面积均匀覆盖^[9].但是电沉积方法制备出的薄膜附着力差,导致 MoO_3 薄膜非常不牢固,稳定性差,对器件的使用和寿命有一定影响.因此找到适合 MoO_3 沉积的具有一定粗糙度的导电基底成为了研究重心.

TiO_2 ^[5] 具有资源丰富、化学稳定性好等优点.近年来 TiO_2 的一维、二维的纳米结构,如纳米棒^[19]、纳米管^[20] 和纳米线^[21] 等更是研究的热点,其中 TiO_2 纳米线因为其大的比表面积、有序的结构等受到广泛关注.但是 TiO_2 离子调节能力弱^[22],其变色效率也没有 WO_3 、 MoO_3 等优秀,并不是电致变色材料的最佳选择.所以通常与另一种变色材料复合互补,以提高其电致变色的性能.

到目前为止,关于 TiO_2 与 MoO_3 复合材料的电致变色性能研究报道较少.Nabeen K 等使用 Ti-Mo 合金板作为基材,利用阳极氧化法制备出 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 复合氧化物纳米管^[23],其变色性能比单一的 TiO_2 纳米管更加优异,可是基底是不透明的合金板,限制了器件在变色玻璃和显示器等领域的应用.Ning Li 等用水热法制备了 $\text{TiO}_2\text{@MoO}_3$ 核壳结构纳米粉末^[24],研究证明,与单一的 MoO_3 相比其光致变色性能大大提高,但是这种无基底的粉末结构增加了应用在变色器件上的难度.David Di Yao 课题组成功在 FTO 上磁控溅射 Ti 层,阳极氧化得到 TiO_2 纳米管,随后电沉积 MoO_3 薄膜并研究了其电致变色性能^[25].

为了改善 MoO_3 对导电基底附着力差的缺点,本文以低成本、方法简便的水热法在导电玻璃上制备出的 TiO_2 纳米线做为具有一定粗糙度的透明基底,然后利用电化学沉积方法在 TiO_2 纳米线上涂覆 MoO_3 纳米薄膜,从而制备出 TiO_2 纳米线涂覆 MoO_3 的复合薄膜.用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测量薄膜的光吸收/透射率.通过电化学工作站测量其循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)、计时电流(Chronoamperometry, CA)、计时电量(Chrono Coulometry, CC),并研究其电致变色性能.

1 实验

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(质量分数 99.5%)、氢氧化钠(分析纯)、浓盐酸(质量分数 36%~38%)均购自北京化工厂,钛酸丁酯(纯度 98%)、钼酸钠(纯度 99%)购自天津光复精细化工研究所,高氯酸锂(纯度 99.9%,无水级)、碳酸丙烯酯(纯度 99.9%)均购自麦克林有限公司,氮气(高纯)购自长春巨洋气体有限责任公司.实验用水均为自制的去离子水.

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)为 SNE4500M,韩国赛可有限公司;X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)为 Ultima IV,日本理学电企仪器有限公司;紫外可见分光光度计为 V-7000Series,日本 JASCO 有限公司;电化学工作站为 LK98C,天津兰力科化学电子高科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 TiO_2 纳米线的制备

导电玻璃(FTO)切成 $1\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 大小,在 NaOH 的饱和乙醇溶液中超声清洗 15 min,去离子水冲洗干净, N_2 吹干.将盐酸、去离子水、钛酸丁酯以 40:40:1 的比例混合搅拌 20 min,抽取 3 mL 混合溶液注入反应釜中,随后将 FTO 斜放入反应釜中,导电面朝下,拧紧水热釜, 150°C 下反应 6 h,待冷却至室温后取出,去离子水冲洗, N_2 吹干, 350° 度下退火 30 min.

1.2.2 MoO_3 薄膜的涂覆

使用天津兰力科 LK98C 电化学工作站,以水热生长 TiO_2 纳米线的 FTO 为工作电极, Pt 网为对电极,

Ag/AgCl 为参比电极,配置 Na₂MoO₄ 盐溶液为电解液,浓度为 0.05 mol/L,使用浓硫酸(H₂SO₄)调节 PH 值到 4.采用双电位阶跃计时电流法,阶跃电压一、二分别设定为-0.7 V 和 0 V,沉积 60 s,进行 N 个循环(N=4、6、8、10).得到具有不同厚度 MoO₃涂层的复合薄膜样品:TM₁, TM₂, TM₃和 TM₄.去离子水冲洗,N₂吹干后 350 °C 退火.

1.2.3 表面形貌和晶型结构表征

用 SNE4500M 扫描电子显微镜观察所制备薄膜样品的表面形貌,用 Ultima IV X 射线衍射仪获得样品的 XRD 表征,用 JASCO 紫外可见分光光度计 V-7000Series 测量薄膜的漫反射.

1.2.4 电致变色性能测试

使用 JASCO 紫外可见分光光度计 V-7000Series 进行透射和漫反射测量.使用 LK98C 电化学工作站进行电化学测试,通过三电极配置,TiO₂/MoO₃复合薄膜作为工作电极(工作面积为 1.5 cm²),Pt 网为对电极,Ag/AgCl 为参比电极.所使用的电解液是 1mol/L LiClO₄ 溶液,溶剂为碳酸丙烯酯,进行循环伏安(CV)、计时电流(CA)、计时电位(CC)的测量,同时为了测试样品的实时透过率,计算变色响应时间,把连接好电路的电解池放在分光光度计的样品槽里与电化学工作站同时进行测试.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射研究

图 1 为 TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的 X 射线衍射图.由于薄膜基底为 FTO,所以在三个薄膜样品的图谱中均显示了 FTO 的衍射峰.由图 1 中 TiO₂ 纳米线的 XRD 图像可以发现金红石相 TiO₂ (R) (JCPDS No.75-1748) 的衍射峰(2θ=37°,54°,63°,64°,69°);MoO₃ 薄膜的 XRD 图像的衍射峰也与 MoO₃ (JCPDS No.75-0912) 相匹配,其中 24.3°的衍射峰对应了 α 相 MoO₃ 的(110) 面,证实 MoO₃ 薄膜样品为更利于 Li⁺ 离子注入抽出且具有层状结构的 α-MoO₃.复合薄膜样品的衍射峰同时具有金红石相 TiO₂ 的衍射峰和 α-MoO₃ 的衍射峰,表明实验制备出 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜.

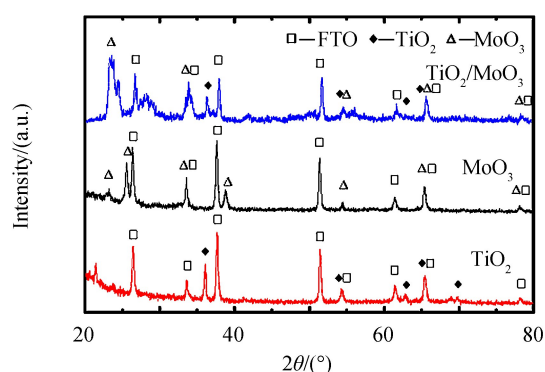
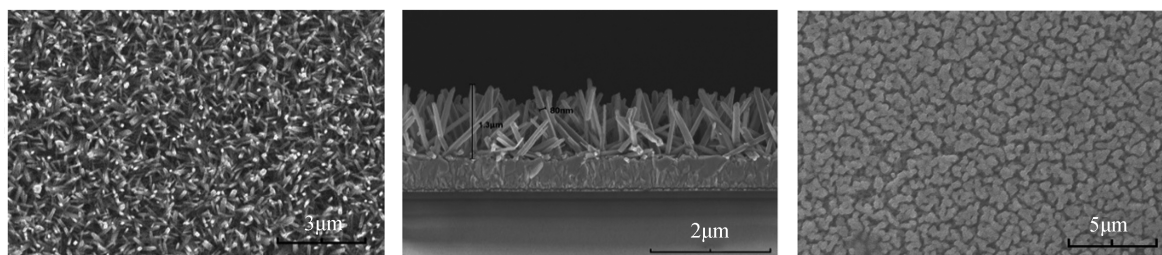


图 1 TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和 TiO₂/MoO₃ 薄膜的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of the TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin film

2.2 扫描电子显微镜研究

图 2 为 TiO₂ 纳米线和 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的 SEM 图像.图 2(a) 是 TiO₂ 纳米线的表面形态,可以看出 TiO₂ 纳米线良好无序生长在 FTO 表面;图 2(b) 是 TiO₂ 纳米线的剖面图,从剖面图中可以观测到 TiO₂ 纳米线的平均直径约为 80 nm,长度约为 1.3 μm,图 2(c)~(f) 显示的是在 TiO₂ 纳米线上沉积 4、6、8、10 不同循环 MoO₃ 层的复合薄膜的 SEM 图像,可以明显看到涂覆在 TiO₂ 纳米线表面的 MoO₃ 层,MoO₃ 均匀覆盖在 TiO₂ 纳米线的表层上,随 MoO₃ 涂覆变厚,无序 TiO₂ 纳米线间的间隙逐渐被填满.SEM 图像也证实了已成功制备出 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜,与 XRD 的测试结果一致.



(a) Top-view of TiO₂ nanowire

(b) Cross-sectional of TiO₂ nanowire

(c) Top-view of TM₁

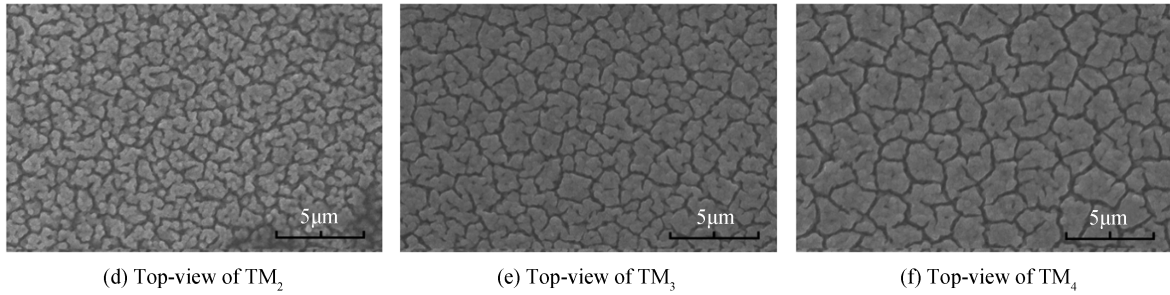


图2 TiO₂纳米线和 TiO₂纳米线上涂覆 MoO₃的复合薄膜的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of TiO₂ nanowire and MoO₃ coated TiO₂ nanowire films

2.3 漫反射测试

图 3(a)为 TiO₂纳米线和 TiO₂/MoO₃复合薄膜的漫反射光谱,从图中明显看出 TiO₂/MoO₃复合薄膜在可见光区域的反射强度比纯 TiO₂纳米线要高.由于 MoO₃薄膜涂覆在 TiO₂纳米线上,TiO₂纳米线间的间隙逐渐被填充,如图 2 SEM 图像所示,这样结果导致了复合薄膜表面趋于光滑从而使反射率升高.图 3(b)为样品的 Tauc 图,由图 3(a)根据 Kubelka-Munk 公式换算得到,可估算出 TiO₂纳米线和 TiO₂/MoO₃复合薄膜的带隙,从图中可看出,TiO₂纳米线的带隙约为 3.10 eV 左右,而 TiO₂纳米线涂覆 MoO₃薄膜后带隙约为 2.95 eV左右,这种带隙的改变,是在涂覆 MoO₃薄膜后,影响 TiO₂纳米线的间隙和表面形貌,导致了其光吸收特性的变化,进而影响了复合薄膜的光学带隙.

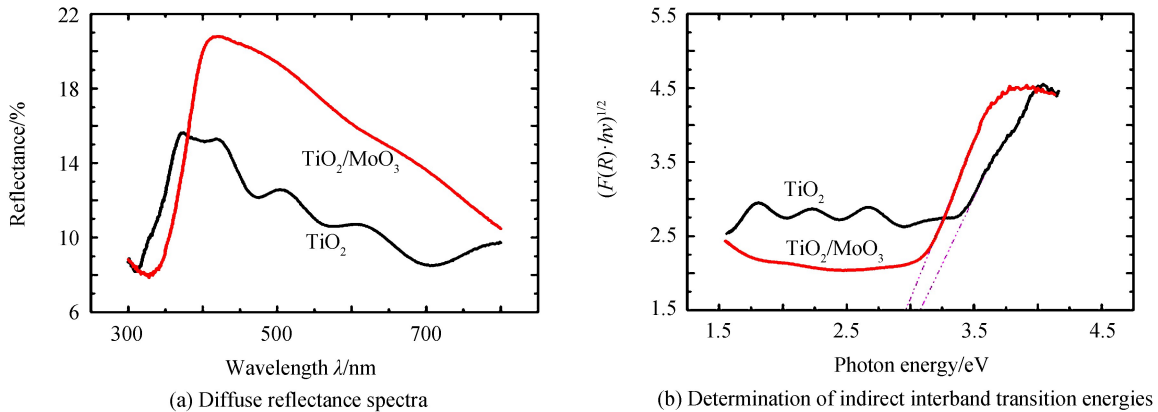
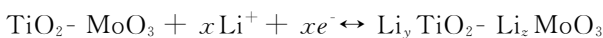


图3 TiO₂纳米线和 TiO₂/MoO₃薄膜样品的漫反射光谱和间接带隙图
Fig.3 Diffuse reflectance spectra and determination of indirect interband transition energies with TiO₂ nanowire and TiO₂/MoO₃ thin film

2.4 电化学测量

使用 1 mol/L LiClO₄/PC 作为电解液,TiO₂/MoO₃薄膜作为工作电极,Pt 网为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,对 Li⁺离子和电子同时的注入/抽出进行研究.所有的薄膜样品在经过电化学测量时,由于 Li⁺的注入/抽出都显示出着色到漂白的结果变化.在混合氧化物系统的情况下,预期的电化学反应可以被示意性地表示为



2.4.1 循环伏安测试

图 4 为单一 TiO₂纳米线、MoO₃薄膜样品和 TiO₂/MoO₃复合薄膜样品 TM₁、TM₂、TM₃、TM₄的循环伏安曲线图.所有样品在+1 V 和-1 V 的电势之间以 50 mV/s⁻¹的扫描速率进行测试.

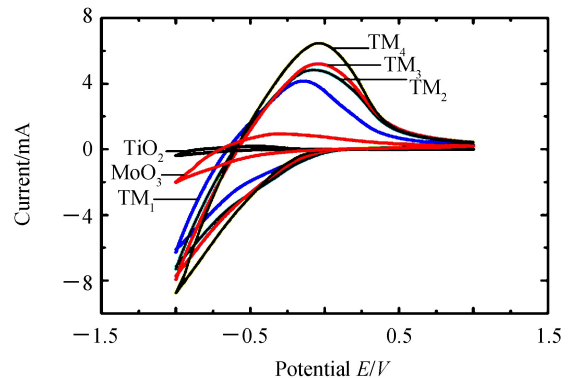


图4 TiO₂纳米线、MoO₃薄膜、TiO₂/MoO₃薄膜样品的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammogram for TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin films

在阴极扫描期间, Li⁺ 离子从电解质(1 mol/L LiClO₄/ PC)插入到薄膜样品中,同时插入 e⁻ 到膜中,将高价态的 Ti⁴⁺ 和 Mo⁶⁺ 还原为低价态 Ti³⁺ 和 Mo⁵⁺, 因此薄膜着色;而在阳极扫描期间, Li⁺ 离子和电子的抽出将 Ti³⁺ 和 Mo⁵⁺ 氧化回高价态的 Ti⁴⁺ 和 Mo⁶⁺, 导致薄膜从着色变为褪色.图 4 中 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜样品对比单一薄膜显示较大的阴极电流峰值和面积,这说明复合薄膜具有更大的 Li⁺ 插层.观察到复合薄膜与单一的 TiO₂ 纳米线和 MoO₃ 薄膜相比,具有更高的阳极峰,表明在反向电位扫描期间会有更多的电子插入.复合样品的阳极峰值对比单一材料也向正电位转移,间接反映了复合薄膜的带隙变化,图 3(b)的 Tauc 图显示的带隙值可证明这一点.为了计算扩散系数 *D*,需要使用循环伏安图中的阳极峰值电流值,使用 Randles 方程来计算复合薄膜的 Li⁺ 离子的扩散常数^[26].TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和复合薄膜 TM₁, TM₂, TM₃ 和 TM₄ 样品的扩散系数 *D* 值见表 1,复合薄膜的扩散系数 *D* 值均比单一薄膜要高,说明复合薄膜的离子迁移率更高,薄膜能容纳更多的 Li⁺ 离子和电子.

表 1 TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和 TiO₂/MoO₃ 薄膜的电化学性能参数

Table 1 Electrochemical performance parameters of TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ samples

Sample	Diffusion coefficient/ ($\times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Reversibility/%	Response time/s		ΔOD	Coloration efficiency/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)
			<i>t_c</i>	<i>t_b</i>		
	CV					
TiO ₂ NW	0.27	29.58	19.53	17.92	0.13	48.74
MoO ₃	1.44	57.75	13.62	11.53	0.29	84.44
TM1	2.13	59.21	12.65	11.25	0.74	126.26
TM2	2.86	74.87	9.84	5.37	0.86	139.55
TM3	3.32	60.88	13.53	12.65	0.73	125.90
TM4	5.13	55.40	15.46	14.06	0.71	120.59

图 5(a)和(b)分别为 MoO₃ 单一薄膜和 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜 CV 测试第 1 个周期和循环至第 100 个周期的 CV 曲线对比.可以看出 MoO₃ 薄膜的 CV 曲线发生变化,循环稳定性较差,这可能是由于 MoO₃ 对导电基底的附着力较差造成的.而 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的 CV 曲线在循环 100 次后依然保持不变,证实以 TiO₂ 纳米线为基底,大大改善了 MoO₃ 薄膜在导电基底上附着力差的缺点.

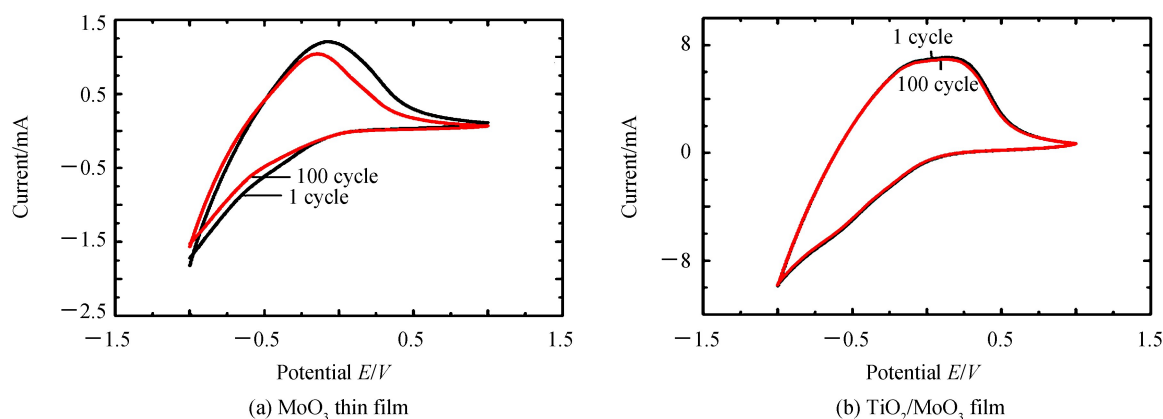


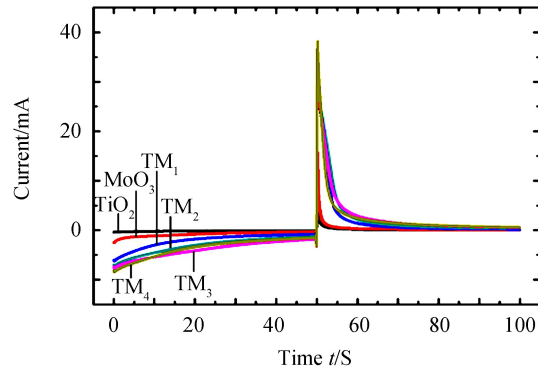
图 5 MoO₃ 薄膜、TiO₂/MoO₃ 薄膜的循环伏安测试循环第 1 圈和第 100 圈的曲线

Fig.5 Cyclic voltammogram curves at 1 cycle and 100 cycle of MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin film

2.4.2 计时电流测试

电致变色器件从一个状态切换到另一个状态的速度对于确定其应用能力非常重要.可以将电解池置于分光光度计中,同时进行 CA 测量和薄膜实时透过率测量,来确定薄膜着色和漂白所需的响应时间.

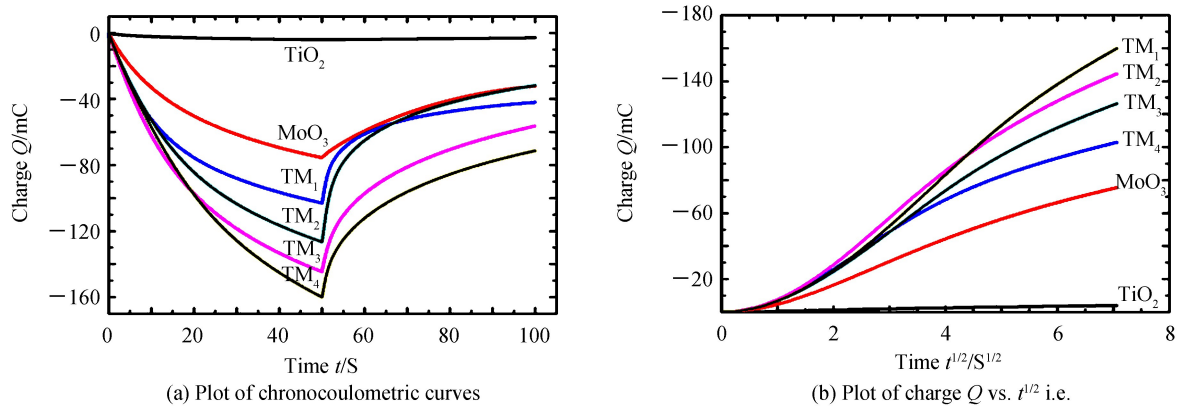
图 6 为 TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜样品在电解液中,分别在 +1.0V 和 -1.0V 下保持 50 s 的电流变化曲线图.分光光度计对样品的实时透过率进行监测,样品的响应时间定义为材料在着色态和褪色态转换时达到完全变化的 95% 时所用的时间,所有样品的响应时间都列于表 1. *t_c* 与 *t_b* 分别为薄膜的着色时间和漂白时间.可观察到,所有薄膜样品的着色时间都比漂白时间长.单一 MoO₃ 薄膜的着色和漂白响应时间分别为 13.62 s 和 11.53 s,而复合薄膜中,沉积 6 个循环 MoO₃ 的 TM₂ 样品的着色和漂白时间分别为 9.84 s 和 5.37 s,对比单一 MoO₃ 薄膜均表现出更快的响应时间.

图6 TiO₂纳米线、MoO₃薄膜和 TiO₂/MoO₃复合薄膜的计时电流曲线Fig.6 Chronoamperometric curves of TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin films

2.4.3 计时电量测试

为了研究薄膜注入和抽出过程的可逆性,通过计时库仑法进行CC测试.图7(a)显示了在1 mol/L LiClO₄/PC电解质中,分别在+1.0V和-1.0V下保持50 s时,TiO₂纳米线、MoO₃薄膜和TiO₂/MoO₃复合薄膜样品注入抽出电荷量的变化曲线.薄膜的可逆性值为抽出电荷(Q_{di})与注入电荷(Q_i)的比值,比值越高,样品的可逆性越好.所有样品的可逆性值均在表1中给出.TiO₂/MoO₃复合薄膜TM₁、TM₂、TM₃和TM₄的可逆性值均比单一薄膜要高,可以发现,沉积6个循环的样品TM₂的电致变色的可逆性值为74.87%,显示出最佳的可逆性,比单一的MoO₃薄膜的可逆性值57.75%提高了约30%.随着沉积循环的增加,8和10个循环的样品TM₃和TM₄的电致变色可逆性逐渐降低.

基于Cottrell方程对计时库仑法数据的分析,电荷与时间的线性关系可看出反应是否为扩散控制^[27].图7(b)为电荷与 $t^{1/2}$ 的关系,称为Anson图,给出了电荷对时间的线性依赖,表明所涉及的过程是扩散控制的,对于扩散系统来说,在反应期间内随着电荷变负的趋势越明显,扩散系统将越优化^[28],从图中可看出复合薄膜的扩散反应均比单一薄膜好,这与循环伏安测试计算出的扩散系数的研究结果一致.

图7 TiO₂纳米线、MoO₃薄膜和 TiO₂/MoO₃复合薄膜样品的计时电量曲线和电量Q与 $t^{1/2}$ 关系的Anson图像Fig.7 Chronocoulometric curves and charge Q vs. $t^{1/2}$ i.e. Anson plot for TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin films

2.5 光谱测试

图8(a)为TiO₂纳米线和MoO₃薄膜样品在着色和漂白状态下的透射光谱,图8(b)为TiO₂/MoO₃复合薄膜样品TM₁、TM₂、TM₃和TM₄薄膜在着色和漂白状态下的透射光谱.根据图8可计算出光密度(ΔOD)值为

$$\Delta OD = \log (T_b / T_c)$$

式中, T_b 和 T_c 分别是在某一波长下,样品的漂白和着色状态下的透射率.本文中所有样品,均选定波长 $\lambda = 630$ nm处,薄膜在着色、漂白状态下的透过率.样品的光密度值已在表1中给出.由表1可以看出,复合薄膜TM₂样品的光密度值为0.86,比TiO₂纳米线的光密度值0.13和MoO₃薄膜的光密度值0.29都有成倍提高.着色效率(CE)被定义为每单位插入电荷的光密度的变化,计算公式为

$$CE = \Delta OD / Q_i$$

式中 Q_i 是单位面积插入样品中以引起光密度变化的量,所有样品的着色效率如表 1.可看出 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的着色效率均比单一薄膜要高,其中复合薄膜样品 TM₂ 的着色效率最好,为 139.55.

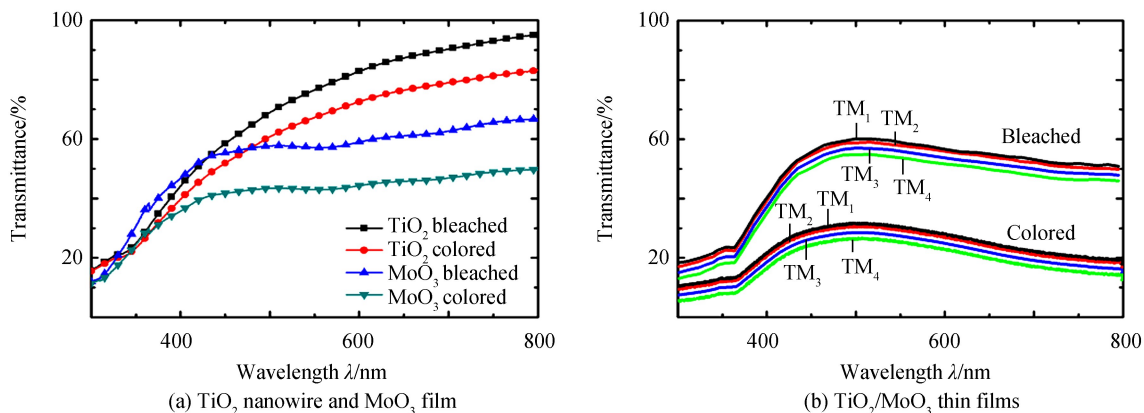


图 8 TiO₂ 纳米线、MoO₃ 薄膜和 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜在着色和漂白状态下的透过率曲线

Fig.8 Plot of optical transmittance of colored and bleached states for TiO₂ nanowire, MoO₃ film and TiO₂/MoO₃ thin films

在电致变色过程中,在施加足够负电位时注入等量的 Li⁺ 离子和电子,材料中金属离子价态的转变会引起着色现象.在本文中,这样的现象可以进一步分为两种状态:“浅”状态是指薄膜中的初始离子和电子插入状态,其中 Li⁺ 离子在薄膜的整个主体结构中自由扩散;而局部极化引起从“浅”状态到“陷阱状态”的转变^[29],其中插入的 Li⁺ 离子向附近电子极化,改变了相邻金属原子的价态从而使薄膜着色.与单一的金属氧化物相比,复合金属氧化物薄膜显示出更加优异的电致变色性能的原因可能是如下两点:1) MoO₃ 涂覆在 TiO₂ 纳米线上,将复合薄膜的带隙改变,如图 3b 带隙图谱.如图 9 TiO₂/MoO₃ 的能带结构示意图所示,由于 TiO₂ 与 MoO₃ 薄膜的复合导致了复合薄膜带隙变窄, Li⁺ 离子可以在比 TiO₂ 纳米线材料导带更低的电位下注入 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜,所以复合薄膜材料更容易地以相对较低的施加电位容纳 Li⁺ 离子和电子,这和 Di Yao D 课题组所报道的 TiO₂ 纳米管复合 MoO₃ 薄膜导致复合薄膜带隙变窄从而改善电致变色性能的结论一致^[25].因此,本文中 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜与单一薄膜相比,在较低电位下,单位时间内可注入更多的 Li⁺ 离子和电子,导致其电致变色响应时间缩短及其着色效率的提高.2) 涂覆的 MoO₃ 薄膜在经过 350℃ 退火处理,产生 α-MoO₃,这种 α-MoO₃ 由于其内在层状结构而提供了优异的 Li⁺ 离子和电子的嵌入位点,与单一薄膜相比表现出更好的载流子传输并具有低散射传导路径.

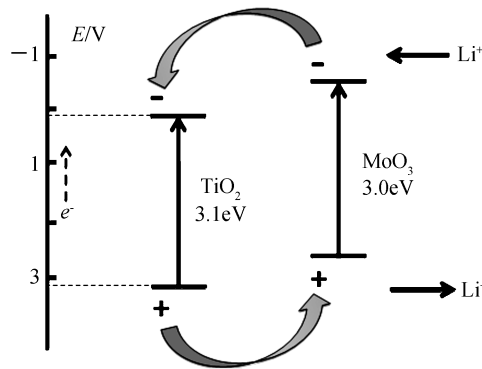


图 9 TiO₂/MoO₃ 的能带结构示意图

Fig.9 Band structure coupling of TiO₂/MoO₃

从电致变色测试分析来看,MoO₃ 沉积 6 个循环的 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜,无论是在着色和漂白的响应时间,电致变色的可逆性,都要优于其他的复合薄膜样品,MoO₃ 沉积 8、10 个循环样品的电致变色性能都逐渐变差,这是因为:1) 在施加相同电压下,越来越厚的 MoO₃ 层会阻碍 Li⁺ 离子的传输, Li⁺ 离子只能插入到浅表的 MoO₃ 层,无法接触插入到 TiO₂ 纳米线;2) 沉积的 MoO₃ 薄膜变厚,逐渐填满 TiO₂ 纳米线间的空隙,这点可以从 SEM 图片上直观地示意出来,越来越小的孔隙妨碍了电解质进入孔隙的有效扩散,因此减少了 Li⁺ 与 MoO₃ 薄膜表面的相互作用,阻碍了 Li⁺ 的注入和抽出.

3 结论

本文制备了透明的 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜.与纯 TiO₂ 纳米线和 MoO₃ 薄膜相比, TiO₂/MoO₃ 复合薄膜的电致变色性能在薄膜的稳定性、可逆性、变色响应时间、光密度和着色效率方面都更加优异.这种性能的提高

归因于复合薄膜的带隙变窄,薄膜相对容易在低电位下容纳更多的 Li^+ 离子和电子,复合的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的层状结构也利于 Li^+ 离子和电子的注入;而沉积 6 个循环 MoO_3 的 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 复合薄膜样品,在可逆性、变色响应时间、光密度和着色效率方面都比其他沉积循环的样品要优秀, MoO_3 沉积 6 个循环以上的样品会因为涂覆的薄膜变厚,从而阻碍 Li^+ 离子的注入抽出,电致变色性能在可逆性、响应时间、光密度和着色效率等方面都有所下降.

参考文献

- [1] MONK P M S, MORTIMER R J, ROSSEINSKY D R. Electrochromism: fundamentals and applications[M]. WILEY J & SONS, 2008.
- [2] ROSSEINSKY D R, MORTIMER R J. Electrochromic systems and the prospects for devices[J]. *Advanced Materials*, 2001, **13**(11): 783-793.
- [3] LEE S H, DESHPANDE R, PARILLA P A, *et al.* Crystalline WO_3 nanoparticles for highly improved electrochromic applications[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(6): 763-766.
- [4] ARVIZU M A, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Rejuvenation of degraded electrochromic MoO_3 thin films made by DC magnetron sputtering: Preliminary results[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2016, **764**(1): 012009.
- [5] SORAR I, PEHLIVAN E, NIKLASSON G A, *et al.* Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO_2 thin films: Role of deposition parameters[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, **115**: 172-180.
- [6] BENMOUSSA M, OUTZOURHIT A, BENNOUNA A, *et al.* Li^+ ions diffusion into sol-gel V_2O_5 thin films: electrochromic properties[J]. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2009, **48**(1): 10502.
- [7] CHU C W, LI S H, CHEN C W, *et al.* High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(19): 193508.
- [8] BALENDHRAN S, WALIA S, NILI H, *et al.* Two - dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(32): 3952-3970.
- [9] YAO D D, OU J Z, LATHAM K, *et al.* Electrodeposited α - and β -phase MoO_3 films and investigation of their gasochromic properties[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, **12**(4): 1865-1870.
- [10] OU J Z, CAMPBELL J L, YAO D, *et al.* In situ Raman spectroscopy of H_2 gas interaction with layered MoO_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(21): 10757-10763.
- [11] BHOSLE V, TIWARI A, NARAYAN J. Epitaxial growth and properties of MoO_x ($2 < x < 2.75$) films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**(8): 083539.
- [12] PRASAD A K, KUBINSKI D J, GOUMA P I. Comparison of sol - gel and ion beam deposited MoO_3 thin film gas sensors for selective ammonia detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, **93**(1): 25-30.
- [13] NAVAS I, VINODKUMAR R, LETHY K J, *et al.* Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by RF magnetron sputtering and subsequent annealing[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**(17): 175305.
- [14] SICILIANO T, TEPORE A, FILIPPO E, *et al.* Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**(2): 687-691.
- [15] PADMANABHAN K R. Preparation of MoO_3 films by anodization[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1974, **45**(4): 593-593.
- [16] WANG S, ZHANG Y, MA X, *et al.* Hydrothermal route to single crystalline $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts and hierarchical structures[J]. *Solid State Communications*, 2005, **136**(5): 283-287.
- [17] MCEVOY T M, STEVENSON K J, HUPP J T, *et al.* Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(10): 4316-4326.
- [18] PLOWMAN B J, BHARGAVA S K, O'MULLANE A P. Electrochemical fabrication of metallic nanostructured electrodes for electroanalytical applications[J]. *Analyst*, 2011, **136**(24): 5107-5119.
- [19] WU C G, LU M I, JHONG M F. Enhancing the electrochromic characteristics of conjugated polymer with TiO_2 nanorods[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, **46**(12): 1121-1130.
- [20] GHICOV A, ALBU S P, MACAK J M, *et al.* High-contrast electrochromic switching using transparent lift-off layers of self-organized TiO_2 nanotubes[J]. *Small*, 2008, **4**(8): 1063-1066.
- [21] CHEN J Z, KO W Y, YEN Y C, *et al.* Hydrothermally processed TiO_2 nanowire electrodes with antireflective and electrochromic properties[J]. *ACS nano*, 2012, **6**(8): 6633-6639.
- [22] SHIN J Y, JOO J H, SAMUELIS D, *et al.* Oxygen-deficient $\text{TiO}_2\text{-}\delta$ nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(3): 543-551.
- [23] SHRESTHA N K, NAH Y C, TSUCHIYA H, *et al.* Self-organized nano-tubes of $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ with enhanced electrochromic properties[J]. *Chemical Communications*, 2009 (15): 2008-2010.
- [24] LI N, LI Y, LI W, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2\text{@MoO}_3$ core-shell nanomaterial: microstructure,

- growth mechanism, and improved photochromic property[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**(6): 3341-3349.
- [25] DI YAO D, FIELD M R, O'MULLANE A P, *et al.* Electrochromic properties of TiO₂ nanotubes coated with electrodeposited MoO₃[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(21): 10353-10359.
- [26] KHARADE R R, PATIL S P, MANE R M, *et al.* Synthesis and electrochromic application of surfactants tailored WO₃ nanostructures[J]. *Optical Materials*, 2011, **34**(1): 322-326.
- [27] KHARADE R R, MALI S S, PATIL S P, *et al.* Enhanced electrochromic coloration in Ag nanoparticle decorated WO₃ thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **102**: 358-368.
- [28] KHARADE R R, MALI S S, MOHITE S S, *et al.* Hybrid physicochemical synthesis and electrochromic performance of WO₃/MoO₃ thin films[J]. *Electroanalysis*, 2014, **26**(11): 2388-2397.
- [29] BUENO P R, GABRIELLI C, PERROT H. Coloring ionic trapping states in WO₃ and Nb₂O₅ electrochromic materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(17): 5533-5539.