

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2021.04.008

Ni掺杂 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET电致变色薄膜性能研究

朱多银^{1,2}, 金志浩¹, 岳君容², 张建岭², 崔彦斌^{2*}

(1. 沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 沈阳 110142; 2. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 以 WCl_6 和 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 为钨源和镍源、PVP为表面活性剂、无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备得到非化学计量比的 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线 ($Ni-W_{18}O_{49}$), 并利用雾化沉积法将 $W_{18}O_{49}$ 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ 纳米线喷涂在柔性 ITO-PET 透明导电基底得到 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜。测试结果表明, Ni掺杂使 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜着色/褪色响应时间由 16.5 s/8.2 s 减小为 10 s/5.8 s, 着色效率由 $56 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 增至 $74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。Ni- $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜经 1 500 次充放电后容量保持率仍为 70%。Ni掺杂 $W_{18}O_{49}$ 使 W^{5+} 和氧空位含量增加, 降低电荷转移阻力, 从而改善电致变色性能。

关键词: 镍掺杂; 氧化钨; 电致变色薄膜; 溶剂热法; 柔性基底

中图分类号: TN389; TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2021)04-0289-06

Study on the Properties of Ni-doping $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET Electrochromic Films

ZHU Duoyin^{1,2}, JIN Zhihao¹, YUE Junrong², ZHANG Jianling², CUI Yanbin²

(1. College of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, CHN; 2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, CHN)

Abstract: Non-stoichiometric $W_{18}O_{49}$ nanowires and Ni-doped $W_{18}O_{49}$ nanowires ($Ni-W_{18}O_{49}$) were prepared by solvothermal method using WCl_6 and $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ as tungsten and nickel precursor, PVP as surfactant and anhydrous ethanol as solvent. $W_{18}O_{49}$ and $Ni-W_{18}O_{49}$ nanowires were sprayed on the transparent conductive substrate of ITO-PET by atomization deposition method to obtain $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET and $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET electrochromic thin films. The experimental results indicated that the coloring/bleaching response time of $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET electrochromic film decreased from 16.5 s/8.2 s to 10 s/5.8 s by Ni doping. The coloring efficiency of $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET electrochromic films increased from $56 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ to $74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ after Ni doping. Ni- $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET electrochromic films has a capacity retention of 70% after 1 500 charging-discharging cycles. Ni doped $W_{18}O_{49}$ could increase the contents of W^{5+} and oxygen vacancy, reduce the charge transferring resistance, and im-

收稿日期: 2021-03-31

作者简介: 朱多银(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为动力工程及工程热物理; (E-mail: 1327962421@qq.com)

金志浩(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事机械系统动态优化设计; (E-mail: jzh_sict_ln@sina.com)

崔彦斌(1976-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为纳米材料、催化剂、清洁能源等。 (E-mail: ybcui@ipe.ac.cn)

* 通讯作者

prove the electrochromic performance.

Key words: Ni-doping; $W_{18}O_{49}$; electrochromic film; Solvothermal method; flexible substrate

引 言

因其特殊的晶体结构和合适的能带间隙(2.5~3.5 eV),氧化钨(WO_3)在电致变色^[1-2]、光催化^[3]、传感器^[4]、超级电容器^[5]和太阳能电池^[6]等领域均有广泛的研究。电致变色是指在外加电压下材料光学属性(如透光率、吸光度和反射率)发生可逆变化,宏观上表现为不同颜色的变化。 WO_3 作为一种电致变色材料,在充放电过程中离子和电子的嵌入脱出导致 W^{6+} 和 W^{5+} 相互转变,使得材料在蓝色和无色之间变化。 $W_{18}O_{49}(WO_{2.72})$ 是唯一可作为稳定晶体分离的非化学计量比钨氧化物,呈单斜晶相,其晶体表面具有丰富的氧空位^[7]。与 WO_3 相比, $W_{18}O_{49}$ 固有的氧空位和独特的晶体孔道可提供更多活性位点供 Li^+ 、 H^+ 和 K^+ 等离子的嵌入和脱出,使离子运输速率增大^[8]。但 $W_{18}O_{49}$ 具有耐久性差、电导率低的缺点,限制了其在电致变色器件(ECDs)中的应用。

通过在 $W_{18}O_{49}$ 纳米线中掺杂其它元素(如 $Fe^{[9]}$ 、 $Ti^{[10]}$ 、 $Ce^{[11]}$ 、 $Mo^{[12]}$ 、 $Ni^{[13]}$ 等)可提高其电学和光学性能^[14],掺杂可使 $W_{18}O_{49}$ 产生大量氧空位,从而产生更多的载流子以保持电中性^[10]。此外,元素掺杂可促进电子-空穴对的分离^[15],从而提高导电性,并扩大光吸收范围。Zhong 等^[16]将 Mo 引入 $W_{18}O_{49}$ 中以增加其氧空位含量,降低电荷转移电阻,从而提高材料导电性能。Mo 掺杂可使 $W_{18}O_{49}$ 在析氢反应中的起始电位降低至 23 mV,并使 $W_{18}O_{49}$ 具有较好的析氢循环稳定性。 $W_{18}O_{49}$ 电致变色性能主要与 W^{5+} 含量相关^[17],元素掺杂可使 $W_{18}O_{49}$ 中 W^{5+} 含量增加,从而提高其电致变色性能。如 Kunyapat 等^[11]制备 Ce 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 电致变色薄膜,Ce 掺杂后 W^{5+}/W^{6+} 原子比由 0.102 增至 0.207,电致变色薄膜着色效率由 $62 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 增至 $67.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。Ni 的掺杂可以降低极化电压,提高薄膜稳定性^[17],Meng 等^[13]对 Ni 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 导电性和稳定性进行讨论,但未对其电致变色性能进行研究报道。

文中采用溶剂热法制备 Ni 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线,并利用雾化沉积方法将 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线分散液喷涂在 ITO-PET 柔性透明导电基底,制得

$W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜。实验结果表明 Ni 掺杂并不影响 $W_{18}O_{49}$ 纳米线生长,Ni 掺杂可使 $W_{18}O_{49}$ 中 W^{5+} 含量增加 6.8%。 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜着色/褪色响应时间分别为 16.5 s/8.2 s 和 10 s/5.8 s,着色效率分别为 $56 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 和 $74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。1500 次充放电循环实验后,Ni 掺杂使得电致变色薄膜容量保持率由 40% ($W_{18}O_{49}$) 增至 70% (Ni- $W_{18}O_{49}$)。

1 实 验

取 0.05 g 氯化钨(WCl_6 , AR,阿拉丁有限责任公司)、0.005 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, AR,阿拉丁有限责任公司)和 0.005 g 氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, AR,阿拉丁有限责任公司)于锥形瓶 A,取 0.05 g WCl_6 和 0.005 g PVP 于锥形瓶 B,分别加入 40 mL 无水乙醇(阿拉丁有限责任公司)后密封,磁力搅拌至无色,放入 100 mL 聚四氟乙烯高温反应釜中于 180 °C 保持 24 h,自然降至室温后将其超声分散 3 h,作为 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线分散溶液。利用雾化沉积设备(型号:ETN-QWCM,艾特纳(大连)科技有限公司)将分散后的 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线溶液喷涂到氧化钢锡-聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO-PET)柔性透明导电薄膜(方阻 30~35 Ω/sq ,透光率 >86%,珠海凯为光电科技有限公司),流量为 40 mL/h,进气压力为 0.4 MPa。为使电致变色薄膜厚度均一,循环喷涂 25 次,最后将样品置于 60 °C 电热恒温鼓风干燥箱内干燥。

用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科分析仪器公司)、JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本电子)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific 公司)、JEM-2100F 高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM,日本电子株式会社)、CHI760 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、UV1900PC 紫外-可见光分光光度计(上海奥析科学仪器有限公司)对制备的纳米线电致变色薄膜的元素价态、晶体结构、表面形貌和电化学性能进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 $W_{18}O_{49}$ 及 Ni- $W_{18}O_{49}$ 晶体结构及价态分析

图1为 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 XRD 谱图。 2θ 为 23.1° 和 47.4° 处的衍射峰(图1(a))分别对应单斜晶 $W_{18}O_{49}$ 纳米线(010)和(020)面^[8],与 $W_{18}O_{49}$ 纳米线标准 XRD 图谱(JCPDS No. 71-2450)一致。与(020)面衍射峰相比,(010)面衍射峰较强且峰形较尖锐,表明 $W_{18}O_{49}$ 纳米线结晶度较高。当 Ni 掺杂量为 2.5% 时, $W_{18}O_{49}$ (010)面衍射峰位出现偏移(0.05° ,图1(b)),同时 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 XRD 谱图中未出现

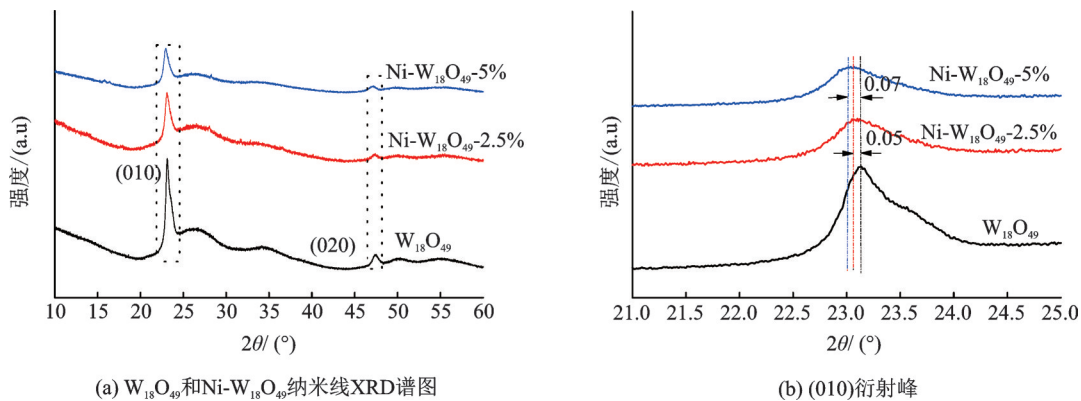


图1 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra

图2为 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 XPS 谱图。由 XPS 全谱图(图2(a))可看出 Ni- $W_{18}O_{49}$ 中出现 Ni 2p 峰,表明 $W_{18}O_{49}$ 纳米线中成功掺杂 Ni, Ni- $W_{18}O_{49}$ 的 Ni 2p 谱图(图2(b))中结合能 854.9 eV 和 872.3 eV 处的特征峰分别对应于 Ni 2p_{3/2}和 Ni 2p_{1/2}^[19]。图2(c)和 2(d)分别为 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线的 W 4f 谱图,图2(c)中结合能 35.65 eV、37.76 eV 和 41.3 eV 处的特征峰分别对应于 W 4f_{7/2}、W 4f_{5/2}和 W 4f_{3/2}。其中,结合能 35.65 eV 和 37.76 eV 处的特征峰对应于 W⁶⁺。峰位拟合后结合能 34.6 eV 和 36.7 eV 处的特征峰对应于 W⁵⁺, W⁵⁺的存在表明 $W_{18}O_{49}$ 具有部分氧空位。图2(d)中结合能 36.25 eV、38.38 eV 和 41.9 eV 处的特征峰分别对应于 W 4f_{7/2}、W 4f_{5/2}和 W 4f_{3/2}, 35.85 eV 和 37.15 eV 处的特征峰对应于 W⁵⁺^[13,20]。由峰面积计算可得 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线中 W⁵⁺含量分别为 5.4% 和 12.2%, $W_{18}O_{49}$ 纳米线中 W⁵⁺含量的增加表明其表面氧空位浓度增加^[21]。Ni 掺杂后 W 4f 峰向高结合能方向移动, XPS 峰位发生偏移表明费米能级发生变化,这可能是表面氧空位增加导致的结果^[22-23]。氧空位增加可为电

NiO 的衍射峰,表明 Ni 均匀掺杂到 $W_{18}O_{49}$ 晶格中。由图1(b)看出,随着 Ni 掺杂量的增大,(010)衍射峰进一步偏移。Meng 等发现由于 Ni 原子(1.24 Å)与 W 原子(1.41 Å)半径相近, Ni 掺杂时原子可嵌入 $W_{18}O_{49}$ 晶格间隙取代 W 原子,当 Ni 掺杂量大于 2.25% 时, $W_{18}O_{49}$ 晶体出现结构变形^[13]。原子过量掺杂会降低 $W_{18}O_{49}$ 晶体结构稳定性,改变原始键长,进而影响电子转移^[18]。在实验中发现当 Ni 掺杂量达到 5% 时, $W_{18}O_{49}$ 电致变色薄膜透光率及循环稳定性降低。因此,文中均采用掺杂 2.5% Ni 对 $W_{18}O_{49}$ 电致变色性能进行研究。

荷提供更多活性位点,并可以提高载流子密度,促进电极材料中电荷运输和反应动力学^[24],使得 $W_{18}O_{49}$ 在电致变色过程中响应时间缩短。

2.2 $W_{18}O_{49}$ 及 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线形貌分析

图3为 $W_{18}O_{49}$ 和 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 SEM 和 HR-TEM 照片。由图3(a)看出采用溶剂热法可成功制备 $W_{18}O_{49}$ 纳米线,纳米线交错堆叠并出现大量间隙。发生电致变色反应时可为 Li⁺嵌入/脱出提供更多通道,从而使 $W_{18}O_{49}$ 纳米线具有更加优异的电致变色性能。 $W_{18}O_{49}$ 纳米线 HRTEM 照片(图3(b)、图3(c))表明 $W_{18}O_{49}$ 纳米线直径为 10 nm,晶格间距为 0.378 nm,与标准 $W_{18}O_{49}$ 单斜晶(010)面对应,表明 $W_{18}O_{49}$ 纳米线主要沿(010)面生长^[25]。图3(d)为 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 SEM 照片,插图为对应 EDS 谱图。由图可看出 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线与 $W_{18}O_{49}$ 纳米线(图3(a))形貌相同,表明掺杂 Ni 并不影响 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的生长。EDS 谱图中 Ni 元素的出现,表明 Ni 成功掺杂于 $W_{18}O_{49}$ 纳米线中。由 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线 HRTEM 照片(图3(e)、(f))可看出 Ni- $W_{18}O_{49}$ 纳米线直径为 9.5 nm,

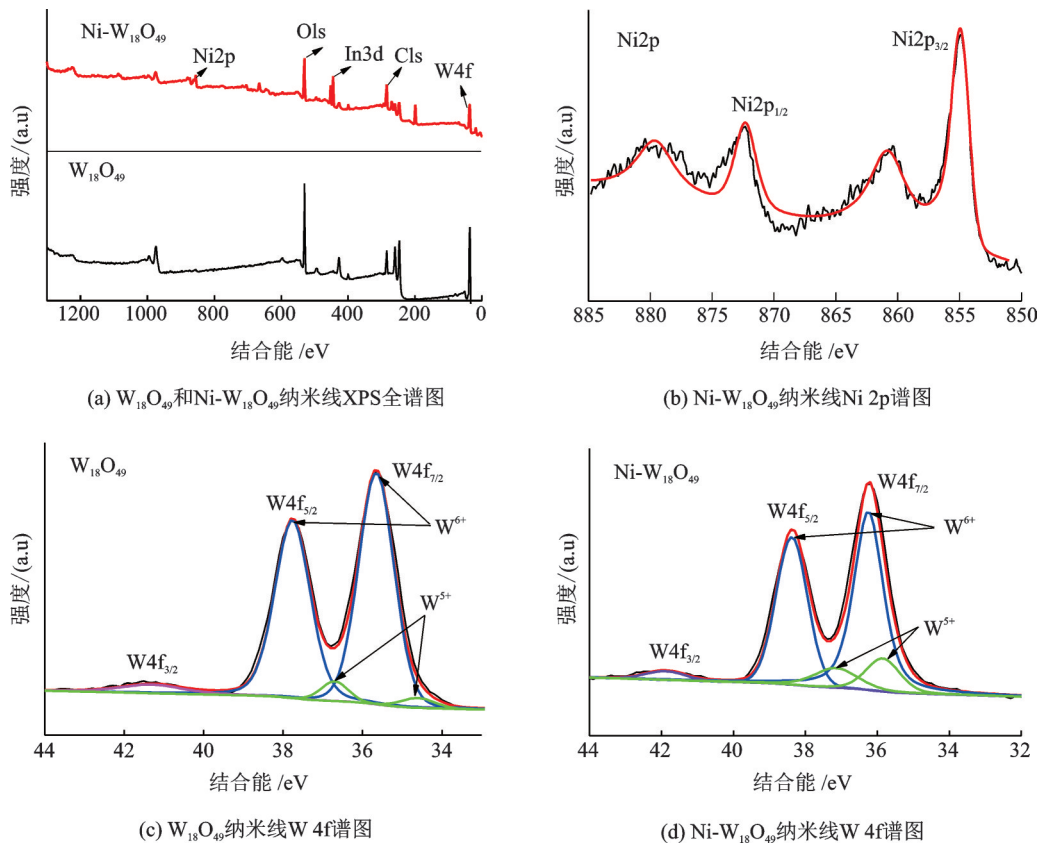


图 2 XPS 谱图
Fig.2 XPS spectra

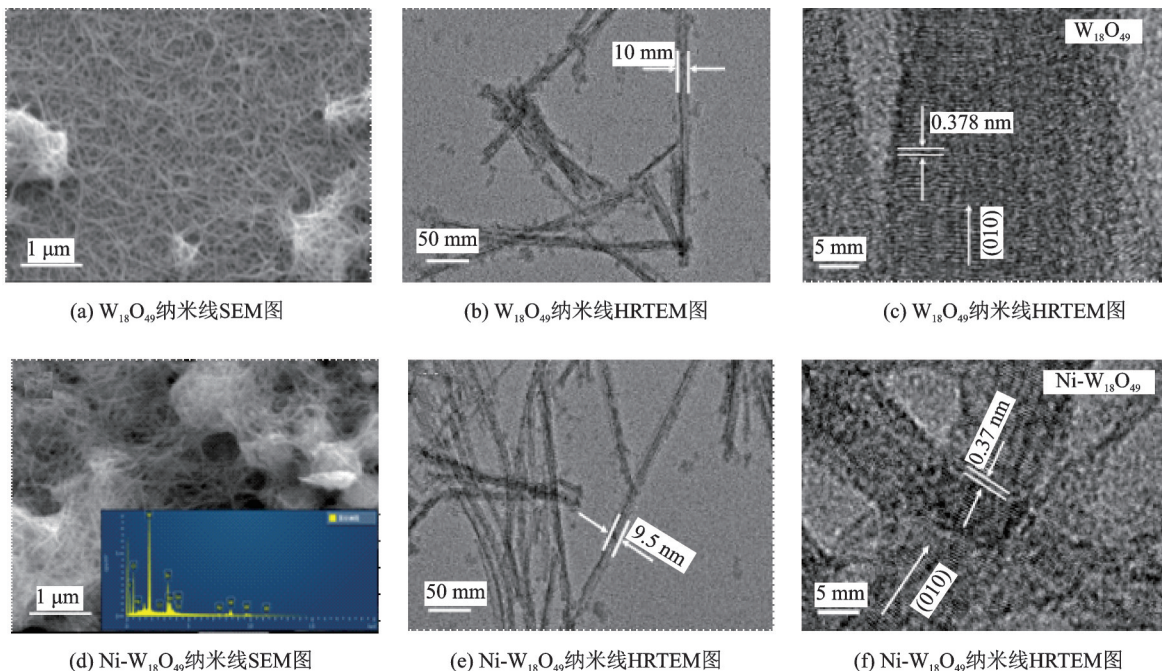


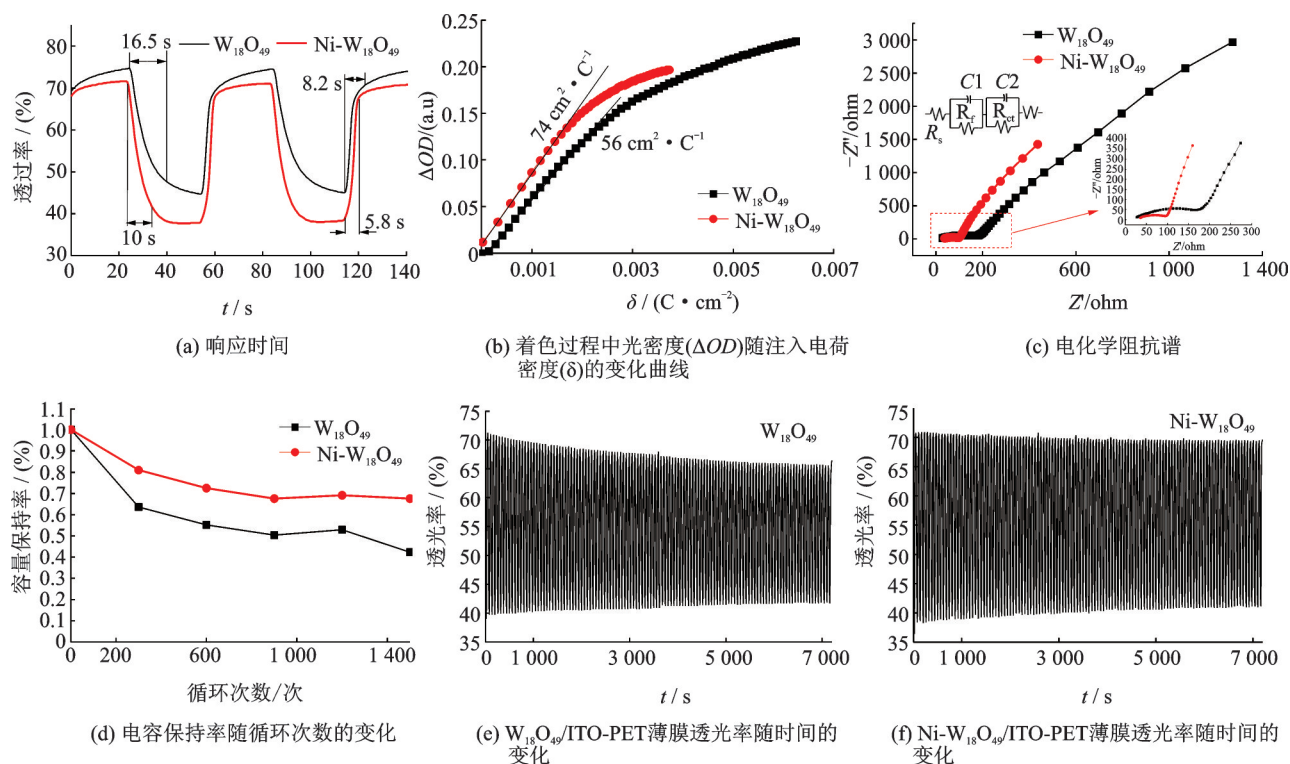
图 3 $W_{18}O_{49}$ 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ 纳米线SEM及HRTEM图

Fig.3 SEM and HRTEM images of $W_{18}O_{49}$ and $Ni-W_{18}O_{49}$ nanowires

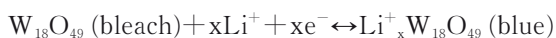
晶格间距为 0.37 nm,表明 Ni 掺杂后 $W_{18}O_{49}$ 纳米线晶格间距发生微小畸变,这可能是 Ni 原子取代 $W_{18}O_{49}$ 晶格中的 W 原子所导致的结果。

2.3 $W_{18}O_{49}/ITO-PET$ 及 $Ni-W_{18}O_{49}/ITO-PET$ 电致变色薄膜电化学性能

图 4 为 $W_{18}O_{49}/ITO-PET$ 和 $Ni-W_{18}O_{49}/ITO-$

图4 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 及 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜电化学性能Fig 4 Electrochemical properties of $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET and $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET electrochromic film

PET 电致变色薄膜电化学性能测试,测试均采用三电极体系,以 1 mol/L $LiClO_4/PC$ (高氯酸锂/碳酸丙烯酯)为电解液, $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 薄膜为工作电极,铂片为对电极, $Ag/Ag-Cl$ 为参比电极。电致变色薄膜着色和褪色过程中发生如下反应^[8]:



响应时间 (t) 和着色效率 (CE) 是评价材料电致变色性能的两个重要指标,响应时间是指电致变色材料在特定波长下(文中选用 700 nm)进行无色和有色转变所需时间,以电致变色材料达到最大调光范围的 90% 所需时间计算^[26]。由 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜响应时间曲线(图 4(a))可看出 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 着色/褪色响应时间分别为 16.5 s/8.2 s, $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 薄膜着色/褪色响应时间分别为 10 s/5.8 s。表明 Ni 掺杂后 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜着色和褪色响应时间均缩短,这是由于 Ni 原子和 W 原子半径不同引起与应变能有关的结构变形,使 $W_{18}O_{49}$ 多边形隧道结构更疏松^[17],有利于 Li^+ 嵌入脱出,从而电致变色反应达到最大或最小透光率所需时间缩短。着色效率为着色过程中注入电荷密度(δ)所引起电致变色材料光密度(ΔOD)的变化,如式(1)^[27]:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q/A} \quad (1)$$

其中, $\Delta OD = \log(T_b/T_c)$, Q 为注入电荷量, A 为电致变色薄膜面积。图 4(b) 为 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜在着色过程中光密度随注入电荷密度的变化曲线,曲线斜率为薄膜的着色效率, Ni 掺杂后 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜的着色效率从 $56 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 提高至 $74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,这是由于疏松结构使 Li^+ 更深入 $W_{18}O_{49}$ 纳米线结构内部,更多 W^{6+} 和 W^{5+} 参与反应。较高的着色效率表明在一定的电荷密度下, $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜的透光率变化范围更大。

图 4(c) 为 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜电化学阻抗谱图(EIS),由 Nyquist 图中高频区曲线可得,由于电解液/电极界面上电子扩散所导致的电荷转移电阻 (R_{ct}),曲线圆弧半径越小,表明电荷转移电阻越小^[28]。通过拟合等效电路可得 $W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 和 $Ni-W_{18}O_{49}$ /ITO-PET 电致变色薄膜 R_{ct} 分别为 95.5Ω 和 20.8Ω ,表明 Ni 掺杂可有效降低电极材料的电荷转移电阻。通过充放电循环实验(扫描速率为 100 mV/s,扫描范围为 $-1 \text{ V} \sim 0.6 \text{ V}$)对电致变色薄膜充放电循环稳定性进行评价,图 4(d) 为 1 500 次充放电实验过程中电致变色薄膜电容保持率随循环次数的变化曲

线。1 500 次循环后 Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电容保持率下降 30% 并趋于稳定状态,而 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电容保持率下降 60% 并仍有较为明显的下降趋势。表明 Ni 掺杂可使 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜循环稳定性提高。图 4(e)、图 4(f)为采用双电位阶跃循环(负电位为 -1 V,正电位为 0.6 V)测量 W₁₈O₄₉/ITO-PET 和 Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜透光率随着色/褪色循环时间(7 200 s)的变化曲线。由图 4(e)可看出 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜最大透光率从 71% 降低到 65%,而 Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜最大透光率并无明显减小(图 4(f)),表明 Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜具有良好的循环稳定性。Ni 掺杂导致 W₁₈O₄₉ 氧空位增加,氧空位可以有效降低 Li⁺嵌入/脱出过程中的能垒,有利于缓解晶格应变^[29],进而可提高 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜的循环稳定性。

3 结 论

采用溶剂热法制备得到非化学计量比 W₁₈O₄₉ 和 Ni 掺杂 W₁₈O₄₉ 纳米线(Ni-W₁₈O₄₉),并利用雾化沉积法将 W₁₈O₄₉ 和 Ni-W₁₈O₄₉ 纳米线喷涂在柔性 ITO-PET 透明导电基底,从而得到 W₁₈O₄₉/ITO-PET 和 Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜。实验结果表明 Ni 掺杂对 W₁₈O₄₉ 纳米线生长并无影响,但 Ni 的嵌入会导致 W₁₈O₄₉ 纳米线晶格发生微小畸变。与 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜相比,Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜着色/褪色响应时间分别由 16.5 s/8.2 s 缩短至 10 s/5.8 s,着色效率由 56 cm²·C⁻¹ 提高至 74 cm²·C⁻¹。Ni-W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜经 1 500 次充放电后容量保持率仍为 70%,且经 7 200 s 着色/褪色循环后其最大透光率几乎没有减小,表明 Ni 掺杂可显著提高 W₁₈O₄₉/ITO-PET 电致变色薄膜的循环稳定性。

参 考 文 献

[1] 秦玉香,刘 梅,化得燕. Ti 掺杂 W₁₈O₄₉ 纳米线的电子结构与 NO₂ 敏感性能的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(20): 277-284.

[2] Nguyen T D, Yeo L P, Mandler D, et al. Electrodeposition of amorphous WO₃ on SnO₂-TiO₂ inverse opal nano-framework for highly transparent, effective and stable electrochromic smart window[J]. RSC Advances, 2019, 9(29): 16730-16737.

[3] Thilagavathi T, Venugopal D, Marnadu R, et al. An investigation on microstructural, morphological, optical, photoluminescence and photocatalytic activity of WO₃ for photocatalysis ap-

plications: An effect of annealing[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 1: 1-14.

[4] Buyukkose S. Highly selective and sensitive WO₃ nanoflakes based ammonia sensor[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 110: 104969.

[5] Tian Y, Cong S, Su W, et al. Synergy of W₁₈O₄₉ and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 2150-2156.

[6] Karimi E, Dabbagh G R, Ghorashi S M B, et al. Electrical simulation of the function of tungsten oxide in polymeric solar cells[J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 126335.

[7] Mao Y H, Yang X W, Gong W B, et al. A dopant replacement-driven molten salt method toward the synthesis of sub-5-nm-sized ultrathin nanowires[J]. Small, 2020, 16(23): 2001098.

[8] Lu C H, Hon M H, Kuan C Y, et al. A complementary electrochromic device based on W₁₈O₄₉ nanowire arrays and Prussian blue thin films[J]. Rsc. Advances, 2016, 6(3): 1913-1918.

[9] Chen P, Qin M, Liu Y, et al. Superior optical properties of Fe³⁺-W₁₈O₄₉ nanoparticles prepared by solution combustion synthesis[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(2): 1196-1201.

[10] Su C Y, Lin H C, Lin C K. Fabrication and optical properties of Ti-doped W₁₈O₄₉ nanorods using a modified plasma-arc gas-condensation technique[J]. Journal of Vacuum Science & Technology. B, Microelectronics and Nanometer Structures: Processing, Measurement, and Phenomena: An Official Journal of the American Vacuum Society, 2009, 27(5): 2170-2174.

[11] Kunyapat T, Xu F, Neate N. Ce-doped bundled ultrafine diameter tungsten oxide nanowires with enhanced electrochromic performance[J]. Nanoscale, 2018, 10(10): 4718-4726.

[12] Bhavani P, Kumar D P, Jeong S. Multidirectional-charge-transfer urchin-type Mo-doped W₁₈O₄₉ nanostructures on CdS nanorods for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(7): 1880-1891.

[13] Meng T, Kou Z, Amiin I S, et al. Electronic structure control of Tungsten Oxide activated by Ni for ultrahigh performance supercapacitors[J]. Small, 2018, 14(20): 1800381.

[14] Lin H C, Su C Y, Yu Y H, et al. Non-catalytic and substrate-free method to titania-doped W₁₈O₄₉ nanorods: Growth, characterizations, and electro-optical properties [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(1): 1-10.

[15] Cheng F, Li X W. Effects of In Situ Co or Ni doping on the photoelectrochemical performance of hematite nanorod arrays [J]. Applied Sciences, 2020, 10(10): 3567.

[16] Zhong X, Sun Y, Chen X, et al. Mo doping induced more active sites in urchin-like W₁₈O₄₉ nanostructure with remarkably enhanced performance for hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(32): 5778-5786.

[17] 黄佳木,徐爱娇,穆尉鹏. Ni 掺杂 WO_x 薄膜的电致变色性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 177-180.

[18] Wang H, Xu S, Tsai C, et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials[J]. Science, 2016, 354(6315): 1031-1036. (下转第 314 页)