文章编号: 1000-324X(2021)02-0152-09 **DOI:** 10.15541/jim20200144

WO_3 电致变色薄膜离子传输动力过程及其循环稳定性

周开岭, 汪 浩, 张倩倩, 刘晶冰, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 电致变色 WO_3 的离子传输动力学过程对其变色性能和循环稳定性具有重要的影响。离子传输过程涉及到 WO_3 电极的结构变形、相转变等复杂过程, 导致通过传统的电化学阻抗谱很难进行有效研究。计时电位法是通过施加电流, 测量电极材料响应电位的一种电化学表征方法。与其它电化学表征方法(阻抗谱法和伏安法)相比, 该技术能够直接探测溶液–电极系统中不同状态下的电压分布, 并经常被用于研究电极系统中的物质传输动力学行为, 例如电极表面附近的质子吸附和传输现象。本工作采用计时电位技术研究和调控 WO_3 薄膜中的离子传输行为, 结果表明: 大的 Li^+离子插入通量可拓宽 WO_3/电解质界面处离子的传输通道, 有助于离子传输动力和光响应速度的提升。然而, 反复的离子插入/抽出行为会通过“离子球磨效应”减小 WO_3/电解质界面处 WO_3 晶粒的尺寸, 使得 WO_3 薄膜的致密性增强, 阻碍离子传输和电解质渗透, 导致插入的 Li^+及反应产生的 Li_xWO_3 在 WO_3 结构中不可逆积累, 薄膜的光学调制幅度和电致变色活性明显下降。该工作为电极材料中离子传输动力学分析和离子传输行为控制提供了一种有效的方法。

关 键 词: WO_3 电致变色材料; 计时电位法; Li^+插入通量; 离子传输动力过程

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Dynamic Process of Ions Transport and Cyclic Stability of WO_3 Electrochromic Film

ZHOU Kailing, WANG Hao, ZHANG Qianqian, LIU Jingbing, YAN Hui

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The dynamic process of ions transport in electrochromic WO_3 film is usually studied by electrochemical impedance spectroscopy. However, the detailed features are hidden since the ions insertion into WO_3 is a very complex process including structural deformation and phase transformations. Chronopotentiometry is an electrochemical characterization method that measures the response potential of a system under an imposed current. Compared to other dynamic characterization methods (impedance spectroscopy and CV), it allows direct access to the voltage contributions in different states of the solution-electrode system and has frequently been used to investigate kinetic effects such as adsorption and transport phenomena near electrode surface. In this study, chronopotentiometry is creatively applied to study ion transport kinetics and control ions insertion behavior in electrochromic WO_3 film. The results suggest that a large ions insertion flux at the interface of WO_3/electrolyte could broaden ions transport channels due to the fierce lattice expansion during Li^+ ions insertion process, which

收稿日期: 2020-03-23; **收到修改稿日期:** 2020-07-09; **网络出版日期:** 2020-09-09

基金项目: 北京市教委科技发展计划(KZ201710005009)
Scientific and Technological Development Project of the Beijing Education Committee (KZ201710005009)

作者简介: 周开岭(1990–), 男, 博士研究生. E-mail: zkling@emails.bjut.edu.cn
ZHOU Kailing(1990–), male, PhD candidate. E-mail: zkling@emails.bjut.edu.cn

通信作者: 汪 浩, 教授. E-mail: haowang@bjut.edu.cn
WANG Hao, professor. E-mail: haowang@bjut.edu.cn

further improves the ions transportation kinetics and gifts a fast switching speed of optical performance. However, the repeating ions insertion/extraction behaviors at the interface of WO_3/electrolyte for the long-term cycle process can reduce the size of WO_3 grains as a "ball mill effect". Especially, a large ions transport flux can aggravate the "ball mill effect". Consequently, the structure of the WO_3 film becomes very dense, which is unfavorable for ions transport and electrolyte permeation. This dense structure also leads to an irreversible accumulation of Li^+ ions and Li_xWO_3 in the WO_3 host structure, resulting in a decay of optical modulation ability and electrochromic activity. This work offers an efficient method to analyze ion transport kinetics in intercalation materials and a new understanding of the relationship between ion transport behavior and cyclic stability of electrochromic materials.

Key words: WO_3 electrochromic materials; chronopotentiometry; Li^+ insertion flux; ions transport dynamic process

三氧化钨(WO_3)电致变色材料已被广泛应用于汽车后视镜、智能窗户、显示器等光响应设备[1-4], 其变色行为是基于 Li^+的注入而产生的。在 Li^+的注入过程中, WO_3 结构会发生可逆的物理化学变化, 同时伴随着光响应和离子存储行为[5]。WO_3 薄膜在 Li^+注入过程又被划分为两个主要方面[6]: 1) 热力学过程, 包括插入的 Li^+的量, 响应电极的电位和光吸收; 2) 动力学过程, 包括电极在外部扰动下达到结构平衡状态的时间行为。通常, Li^+在 WO_3 中传输的动力学过程主要有两个方面[7]: 1) 克服 WO_3/电解质之间的界面势垒; 2) 引起电致变色反应的离子在 WO_3 薄膜结构内部的扩散行为。采用电化学交流阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试技术可以建立电流和电压之间的关系, 在阻抗谱低频区, 拟合的直线斜率与离子在 WO_3 薄膜结构内部中的扩散动力相对应; 在高频区, 得到的半圆形曲线的半径对应于 Li^+离子在电解质/WO_3 界面处的插入阻力大小[8]。WO_3 结构中离子的插入行为涉及到一系列复杂的过程, 包括由结构应变产生的体积变形[9]、电化学反应引起的相变[10-11]及电极材料的电导率变化等[12-13]。具体地说, WO_3 属于绝缘体, 在着色过程中 Li^+反应生成导电的 Li_xWO_3。在褪色过程中, 离子被抽出, Li_xWO_3 被分解生成 WO_3, 这使得仅仅通过电化学交流阻抗测试技术对 WO_3 离子插入行为进行分析是不充分的。特别是 Li^+的插入行为会引起 WO_3 晶格膨胀, 产生压应力和体积变形[14], 较大的应力将影响电极结构的稳定性和离子的传输动力, 缩短电致变色膜的循环使用寿命和降低光学响应速度。通过制备不同纳米结构的 WO_3 薄膜, 能够得到较快响应速度的电致变色器件[15-16], 然而其稳定性仍然较差, 且其衰减机理不清楚, 需要进一步研究。

计时电位法是通过施加电流测量电极材料响应电位的一种电化学表征方法[17]。与其它电化学表征方法(阻抗谱和伏安法)相比, 该技术能够直接探测溶液–电极系统中不同状态下的电压分布[18], 并经常被用于研究电极系统中的物质传输动力学行为, 例如电极表面附近的质子吸附和传输现象[19-21]。电荷量等于电流时间(I-t)曲线的积分[22], 在离子注入过程中, 通过计时电位法设置不同的电流密度(I)和相应的时间(t), 可以简便地控制 WO_3 中的离子注入量。通过计时电位法固定离子的插入量, 改变离子的插入条件来探索离子的传输速率及其相应的动力学参数。在本研究中, 该技术被创造性地用于 WO_3 电致变色薄膜的离子传输行为研究。研究发现: Li^+在 WO_3/电解质界面处的传输行为能够拓宽 WO_3 的离子传输通道, 有利于提升 WO_3 结构的离子传输动力。而反复的离子传输行为会减小 WO_3 表面纳米颗粒的尺寸, 在 WO_3 表面产生致密层, 不利于离子的可逆性注入/抽出。最终, WO_3 膜表现出较差的光学调制能力和反应活性。本研究将为离子插层材料的离子行为分析提供一种有效的方法和思路, 且对电致变色材料的循环衰减机理提供新的认识。

1　实验方法

1.1　电致变色 WO_3 薄膜的制备

采用氧化铟锡(ITO)涂层的玻璃基板作为沉积 WO_3 薄膜的导电衬底, ITO 玻璃基板的尺寸为 5 cm×5 cm, 面电阻为 12 Ω/□。沉积 WO_3 前, ITO 基板分别采用去离子水和酒精进行超声清洗 20 min, 在空气中干燥。随后, 使用直流磁控溅射工艺将 WO_3 沉积在 ITO 基板上, 沉积的 WO_3 薄膜厚度大约为 250 nm。钨靶材直径约为 100 mm, Ar/O_2 气体流量比为(9 $mL\cdot min^{-1}$)/(27 $mL\cdot min^{-1}$)。溅射过程中, 总压力保持在 2.2 Pa, 功率 280 W, 溅射时间 20 min。

1.2　表征

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU-70)对

WO_3 薄膜的表面微观结构进行观察。通过 Princeton VersaSTAT 4 工作站的三电极系统进行电化学测试，WO_3 电极作为工作电极，Pt 薄片用作对电极，氯化银电极(Ag/AgCl)用作参比电极。将高氯酸锂溶解在碳酸亚丙酯中配置得到 1 mol/L $LiClO_4$ 电解质。在 2、10 和 20 mA·cm^{-2} 的恒定电流密度下，分别将着色时间设置为 10、2 和 1 s，从而实现电荷密度为 20.00 mC·cm^{-2} 的插入离子电荷量控制。为了展示计时电位法在离子输运动力学过程分析中的作用，在离子抽出过程，采用–1 V 的电位作用足够的时间以确保 WO_3 主体结构中的可逆离子可以被完全抽取。本研究将普林斯顿电化学工作站与紫外–可见–近红外光谱仪(Shimadzu UV-3101PC)相结合，将电化学工作站的三电极夹头引入到本实验自主制备的光谱测量仪器的样品室中。在电化学反应过程中，将光谱仪测试系统设置成透过率–时间模式，原位记录反应过程中透过率随时间的变化关系。

2 结果与讨论

电极材料离子注入行为主要包括两个方面：离子传输速率和离子量，其中离子传输速率与离子传输动力学有关[13]。通过计时电位法固定离子的插入量，改变离子的插入条件来探索离子的传输速率及相应的动力学参数。在离子注入过程中，通过计时电位法设置不同的电流密度(I)和相应的时间(t)，可以简便地控制 WO_3 中的离子注入量。如图 1(a)所示，在 2、10 和 20 mA·cm^{-2} 的恒定电流密度下(标记为 WO_3-2，WO_3-10 和 WO_3-20)，作用时间设置为 10、2 和 1 s，则离子量都等于 20.00 mC·cm^{-2} (图 1(a))。电流密度代表单位时间通过电极的电荷数($I = Q/t$)，因此，上述电流可以写成 2、10 和 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}。在离子抽出过程中，通过计时电流法技术施加–1 V 的恒压电位以确保插入的离子能够被完全抽出。图 1(b)表明，在–1 V 的作用下，注入相同电荷量的 WO_3 在不同的离子注入行为作用下，表现出明显不同的离子抽出电流和响应速度。其中，WO_3-20 显示出较大的响应离子抽出通量(14 mC·cm^{-2}·s^{-1})和更快的响应时间(2.3 s)，表明其具有更宽的离子传输通道和更快的离子传输速率。显然，宽的离子通道源自大的离子注入通量引起的 WO_3 主体结构变化。此外，较大的离子插入通量将引起更大的负响应电势值，如图 1(c)所示，WO_3-2，WO_3-10 和 WO_3-20 的响应电位分别为–0.61、–1.94 和–2.54 V。电荷传导电阻(R)等于响应电位(U)与电流密度(I)之比的绝对值。对于 WO_3-2、WO_3-10 和

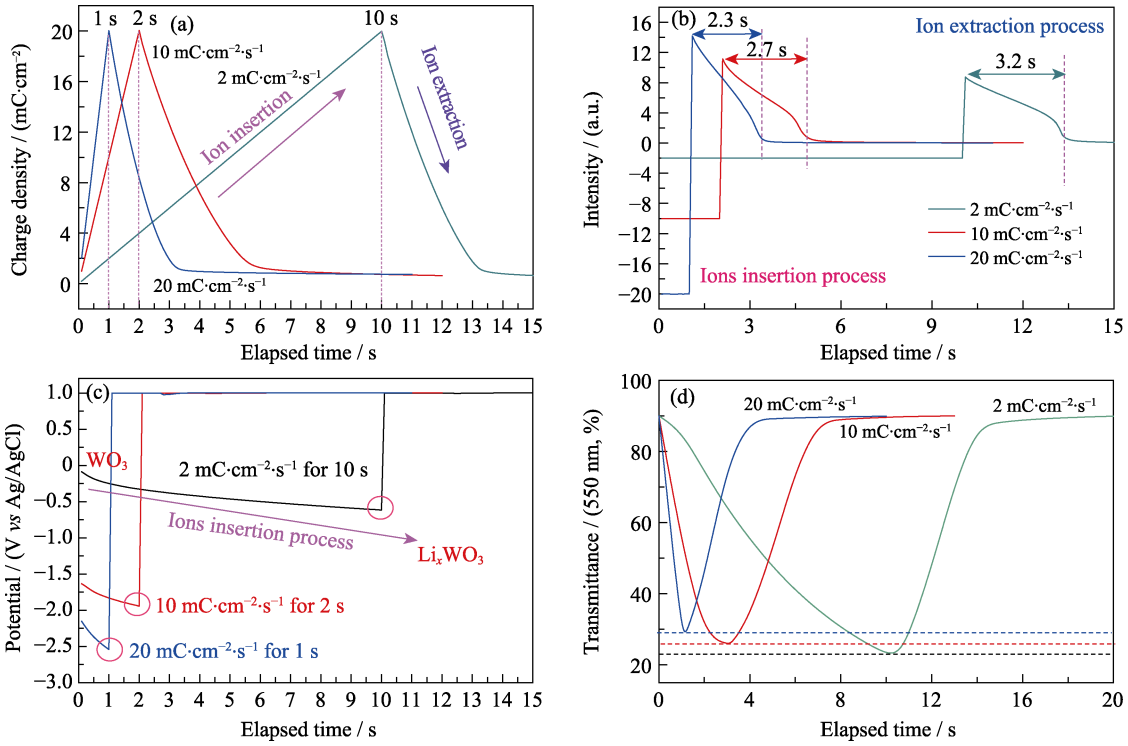

图 1 WO_3 薄膜在 2、10 和 20 mC·cm^{-2}·s^{-1} 的不同离子插入通量下的电荷–时间曲线(a)，离子抽出过程响应电流–时间曲线(b)，离子注入过程响应电位–时间曲线(c)和原位透射率曲线(d)

Fig. 1 Charge-time curves (a), response current-time curves (b), response potential-time curves (c), and *in-situ* transmittance curves (d) of WO_3 films under different ions insertion flux with 2, 10 and 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}

WO_3-20, 计算得出 R 分别为 0.31, 0.19 和 0.12 Ω, 这表明较大的离子插入通量有助于提高 WO_3 薄膜中离子插入的传输动力, 这与上面分析的拓宽离子传输通道是一致的。

本研究原位记录了 WO_3 膜在电化学测试过程中光学透过率随时间的变化关系, 如图 1(d)所示。通常, 电致变色薄膜的透过率和光调制能力主要由离子的注入量决定[23-24]。然而, 本研究通过固定离子数量研究发现, 离子传输通量对 WO_3 薄膜的光学性能也有重要的影响作用, 如图 1(d)所示, WO_3-2、WO_3-10 和 WO_3-20 的着色透过率分别为 23.1%、25.8%和 28.0%。其着色效率(CE)通常根据以下公式计算[25]:

$$\mathrm{CE}(\lambda)=\frac{\Delta\mathrm{OD}}{Q} \tag{1}$$

$$\Delta\mathrm{OD}(\lambda)=\lg\frac{T_\mathrm{b}}{T_\mathrm{c}} \tag{2}$$

其中, ΔOD 由着色(T_c)和漂白(T_b)态的透过率决定, Q 是插入的离子电荷密度, 计算得到 WO_3-2、WO_3-10 和 WO_3-20 的 CE 分别为 30.6、27.0 和 24.6 $cm^2\cdot C^{-1}$。理想的电致变色器件应具有最大的 CE, 即由少量插入的离子引起的大的光调制能力[26]。显然, 对于 WO_3-20, 低的 CE 24.6 $cm^2\cdot C^{-1}$ 表明在大的离子传输通量下, 部分插入的离子不参与电致变色反应, 致色效率较低, 其光调制幅度较小。在相同数量的离子注入下, 大通量的离子注入方式产生了光学调制能力相对减小的现象, 主要原因可归结于在大的离子流通量下, 部分注入的离子参与了副反应或者被 WO_3 薄膜中的一些缺陷位点捕获[27-30]。

通过多循环的离子注入/抽出过程, 研究离子传输行为对 WO_3 薄膜循环稳定性的影响。在不同的测试条件下, WO_3-2、WO_3-10 和 WO_3-20 表现出不同的离子抽出电流和稳定性。如图 2(a)所示, WO_3-2 电极的离子抽出电流密度在最初的 1000 个循环之间表现出不断激活的变化趋势, 并在 1000 至 5000 个循环之间保持稳定, 这表明 WO_3-2 具有高的循环稳定性。当离子通量增加到 10 $mC\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 时, WO_3-10 的循环稳定性明显降低, 如图 2(b)所示, 峰值电流密度在第 1000 个循环达到最大值, 然后在 5000 个循环后降低了 17%。当离子通量达到 20 $mC\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 时, 如图 2(c)所示, 在 5000 个循环后, WO_3-20 的峰值电流密度显示出 28%的衰减率。图 2(d)提供了 WO_3-2、WO_3-10 和 WO_3-20 离子抽出过程中电流密度的对比。离子抽出电流随着离子插入通量的增加而增加, 而循环稳定性随之降低。在相同的离子注入量的条件下, 经过一段时间的循环

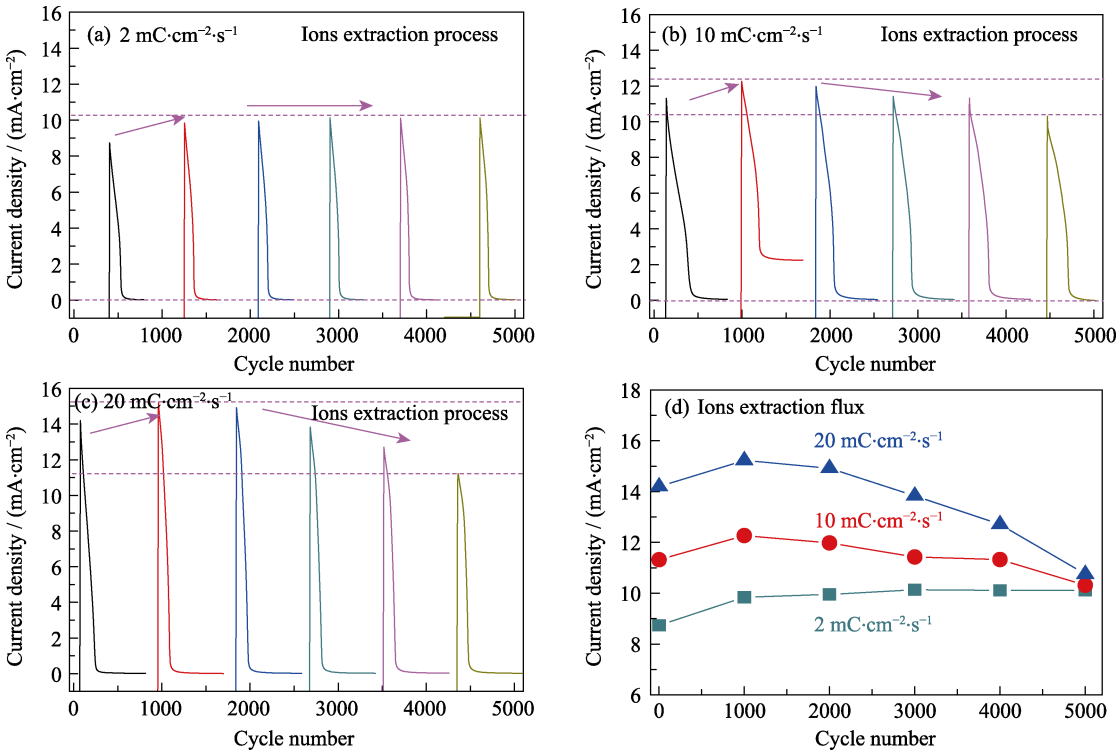

图 2　在不同的离子插入通量(a)2, (b)10 和(c)20 $mC\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 下离子抽出电流随循环的演变关系和循环过程中离子抽出电流密度对比(d)

Fig. 2　Evolution of current-time curves of WO_3 film by fixing at 20.00 $mC\cdot cm^{-2}$ under different ions insertion flux with (a) 2, (b) 10, and (c) 20 $mC\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$, and contrast of current density evolution (d)

后, WO_3-20 的变化趋势表明, 反复的离子插入/抽出行为会引起结构的变化, 短期内离子通道变宽, 但长期会促使结构稳定性下降, 结构的变化源自于大的离子插入通量下主体结构中的应力变化[31]。

为了探索结构应力变化对 WO_3 薄膜电致变色循环稳定性的影响机制, 根据电流-时间曲线的积分, 计算和分析了抽出离子量随循环的演变关系。如图 3(a)所示, WO_3-2 显示出最大的抽出离子量。通常, 良好的电致变色材料要求尽可能地避免插入的离子在薄膜中不可逆地积累, 以获得高稳定性。电致变色薄膜中的不可逆离子也被称为俘获离子(Q_{trap}), 其计算公式如下[32]:

$$Q_{ui} = \int_1^m \{(1-R)\times Q_{in}\}\mathrm{d}n \tag{3}$$

其中, Q_{ui} 代表在 m 个循环中不可逆离子的累积量。可逆性 R 等于抽出离子(Q_{ex})与注入离子量(Q_{in})之比。在本研究中, Q_{in} 固定为 20 mC·cm^{-2}。因此, Q_{trap} 与抽出离子 Q_{ex} 的数量成反比。如图 3(d)所示, 在所有循环中, WO_3-20 具有最大数量的捕获离子, 而不可逆的离子被认为是腐蚀 WO_3 薄膜循环稳定性的主要因素[33]。产生 WO_3 薄膜不可逆的离子主要归因于两个因素: 1) WO_3 薄膜固有的结构缺陷, 例如 W=O 键及其衍生的陷键 W–O–[29,34-35]; 2) 反复的离子插入/抽出过程中体积应力变化引起的结构破坏[13,36]。这里 WO_3-2、WO_3-10 和 WO_3-20 具有相同的物理化学特征。很显然, 随着离子插入通量的增加, WO_3 膜中捕获离子的量逐渐增加, 这应归因于反复的离子插入/抽出行为引起的结构变化。

通过记录离子插入过程中的响应电势, 可以直接呈现结构变化对 WO_3 膜的循环稳定性的影响机制。如图 4 所示, 在不同测试参数条件下, WO_3 薄膜显示出不同的响应电位。其中 WO_3-2 电位变化不明显, 说明在 5000 个循环内, WO_3-2 具有稳定的结构特征和离子传输动力。将离子插入通量增加到 10 mC·cm^{-2}·s^{-1}, 经过 5000 个循环之后, WO_3-10 响应电势下降了 31% (从–1.94 到–2.55 V), 表明离子扩散动力显著下降, 阻力明显增加。进一步增加离子插入通量到 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}, WO_3-20 响应电位从–2.54 V 下降到–3.78 V (下降 49%), 表明在高离子扩散通量下, WO_3 薄膜结构中离子传输的阻力增加了 0.5 倍, 如图 4(c)所示。离子输运阻力的增加进一步证实 WO_3 主体结构在反复的离子输运行为下的结构变化。以上结果表明: 短期内离子传输通量能够拓宽离子传输通道, 改善 WO_3 膜的离子传输动力。然而经过长期循环, 这种离子行为会引发严重的结构破坏, 薄膜循环稳定性严重降低, 不利于离子传输。

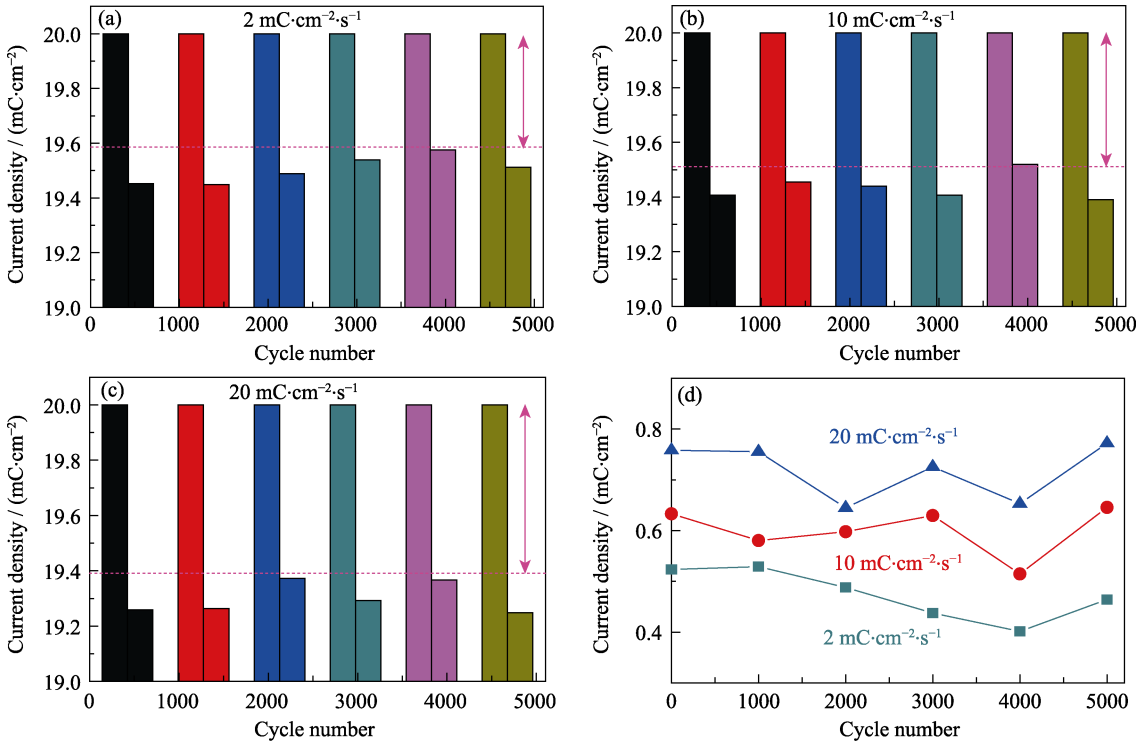

图 3 在不同的离子插入通量下(a)2, (b)10 和(c)20 mC·cm^{-2}·s^{-1} WO_3 膜的抽出电荷密度演变, 以及循环过程中薄膜捕获的离子电荷密度的演变(d)

Fig. 3 Evolution of the extracted charge density of WO_3 film under different ions insertion flux with (a) 2, (b) 10 and (c) 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}, and evolution of trapped ions density upon cycling (d)

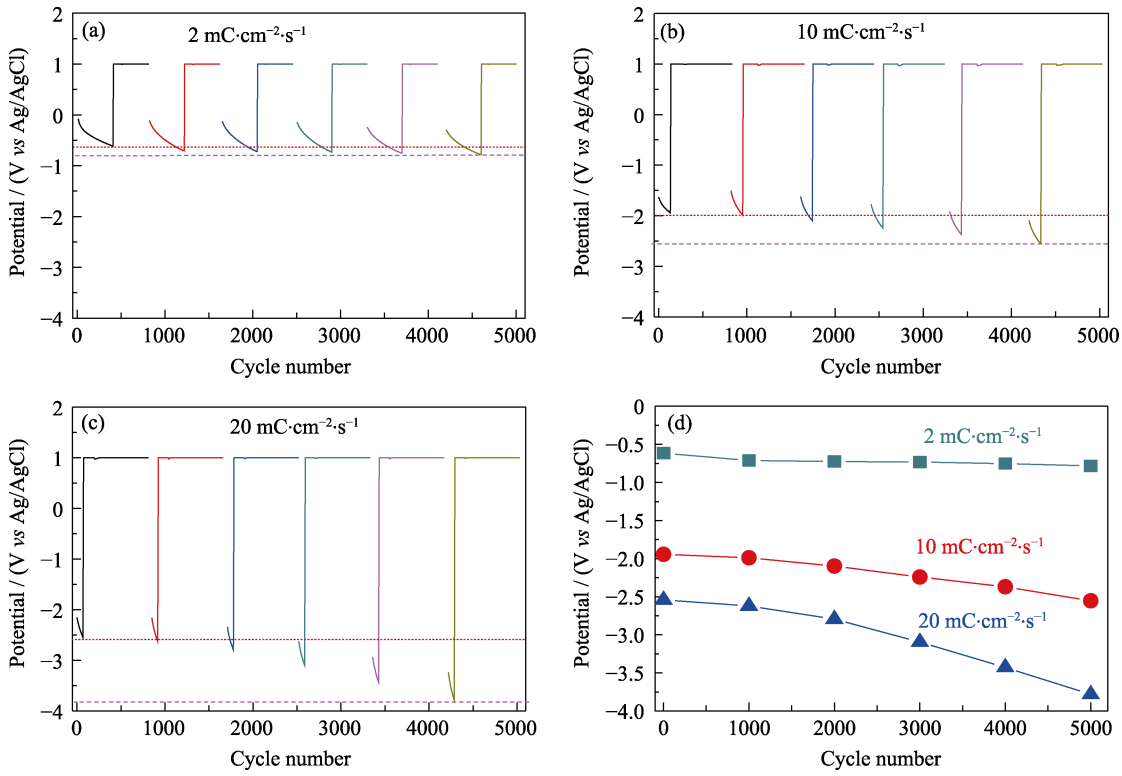

图 4　在(a)2, (b)10 和(c)20 mC·cm^{-2}·s^{-1} 离子插入通量下 WO_3 膜的电势–时间曲线的演变, 以及电位衰减的对比(d)

Fig. 4　Evolution of potential-time curves of WO_3 film under different ions insertion flux with (a) 2, (b) 10 and (c) 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}, and contrast of potentials decay (d)

离子和电子的双注入/抽出模型被认为是 WO_3 薄膜的电致变色响应的机理[37], 其着色反应对应于离子插入过程, 反应方程为: $WO_3+x(Li^++e^-)\rightarrow Li_xWO_3$, 产生的 Li_xWO_3 被视为着色物质。薄膜中 Li_xWO_3 的含量决定了着色态的透射率。在离子抽出过程中, 薄膜的颜色由着色态到漂白状态转变, 对应于 $Li_xWO_3\rightarrow WO_3+x(Li^++e^-)$。漂白态的透射率取决于离子抽出过程薄膜中残留的 Li_xWO_3。如图 5(a)所示, 在电化学测量过程中原位记录了 WO_3 薄膜的透光率, 伴随离子插入过程的透射率向下的曲线对应于着色反应。由离子抽出过程引起的透射率向上曲线对应于漂白过程。如图 5(b)所示, 在多循环离子的插入/抽出过程中, WO_3-2 在 5000 个循环中着色和漂白态透射率均显示出高稳定性。这表明在 WO_3 主体结构中没有明显的 Li_xWO_3 积累, 所有插入的离子几乎都可以从薄膜中抽取出来。将离子插入通量增加到 10 mC·cm^{-2}·s^{-1}, WO_3-10 在 2000 个循环后在漂白状态下表现出明显的衰减, 如图 5(c)所示。这表明一部分生成的 Li_xWO_3 在 WO_3 主体结构中发生了不可逆的积累。当插入通量为 20 mC·cm^{-2}·s^{-1} 时, 这种趋势被进一步放大, 如图 5(d)所示。上述结果证实了在高的离子传输通量作用下, WO_3-20 膜的结构逐渐转变为不利于离子传输的特性。需要说明的是, 电致变色材料的光响应速度主要依赖于三个因素: 1)离子传输的驱动力大小(电场); 2)可逆离子传输的数量; 3)变色材料结构对离子传输的阻碍性。电致变色光调制幅度主要取决于变色材料中可逆的离子传输数量。本研究中, 如图 1(b)所示, 大的 Li 离子插入通量通过引起的大的体积应变来拓展离子传输通道, 进而提高响应速度。但在长期的循环过程中, 大的体积应变会破坏薄膜的结构, 导致薄膜致密性增加, 离子传输变得非常困难, 引起部分插入的离子无法抽出, 从而导致光调制能力变小, 如图 5(d)所示。这两者是电极材料应力变化对电极结构影响的两种不同程度及表现形式, 其临界点可以通过光学调整幅度衰减前后进行判断。

为探究离子传输行为对薄膜结构破坏的直接原因, 本研究通过扫描电子显微镜(SEM)对 WO_3 薄膜在不同状态下的的微观纳米结构进行观察。如图 6(a)所示, 最初的 WO_3 由规则的团聚颗粒组成, 其表面显示出有序且均匀的纳米颗粒特征。经过 5000 次循环后, WO_3-2 的 SEM 照片显示出与初始 WO_3 表面类似的形态特征, 如图 6(b)所示。但是 WO_3-10 在经过 5000 次循环后, 其表面上出现一些

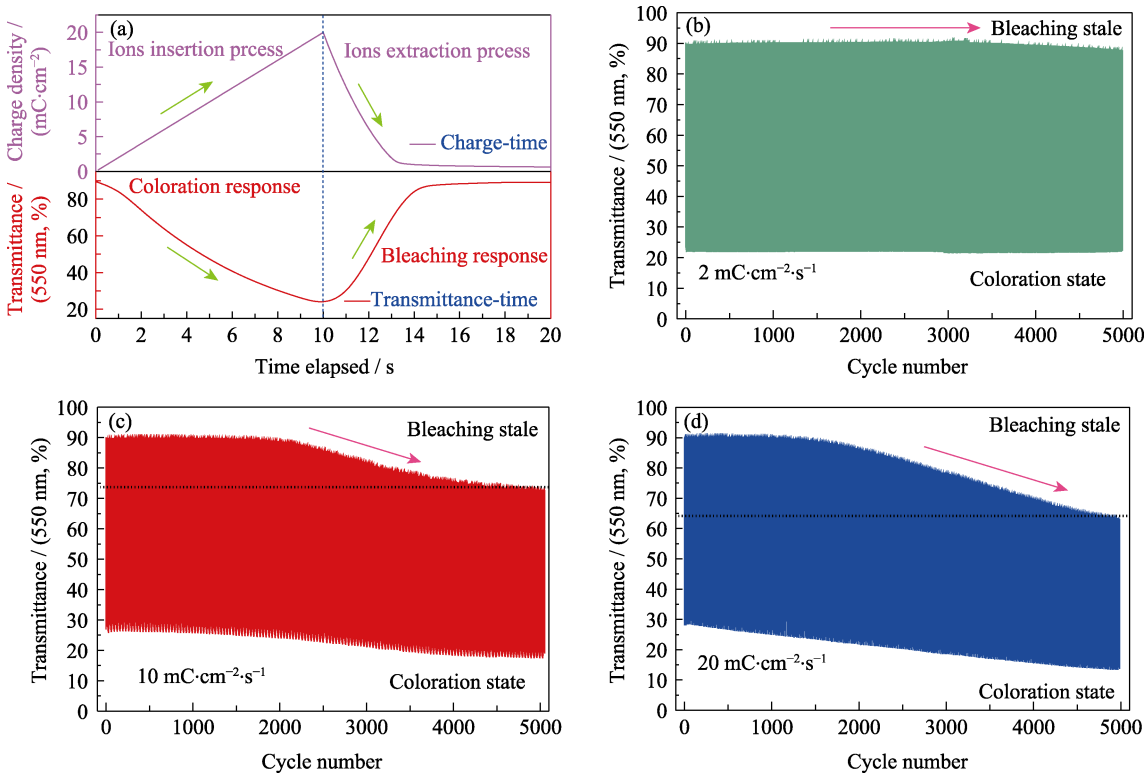

图 5 原位记录 WO_3 在 λ=550 nm 的透过率演变(a)，在不同离子插入通量下(b)2，(c)10 和(d)20 mC·cm^{-2}·s^{-1}，WO_3 膜的透过率随循环的变化关系

Fig. 5 *In situ* record of the transmittance of WO_3 film at λ=550 nm during the electrochemical test (a) and the transmittance evolution of WO_3 film under different ions insertion flux with (b) 2, (c) 10, and (d) 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}

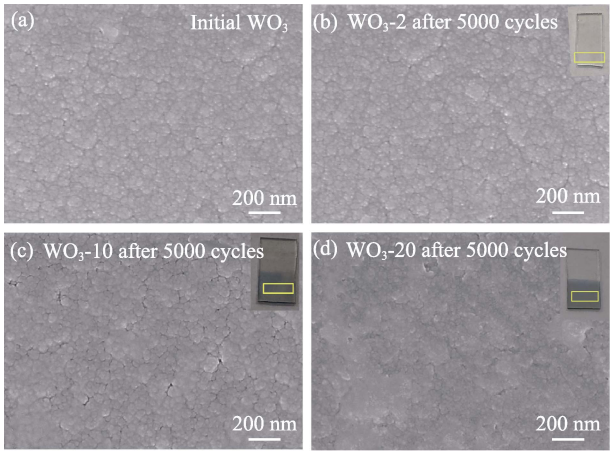

图 6 不同状态下 WO_3 薄膜的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of WO_3 film with different conditions

(a) WO_3 film at the initial state; (b) WO_3-2 film after 5000 cycles; (c) WO_3-10 film after 5000 cycles; (d) WO_3-20 film after 5000 cycles. The corresponding photographs are inserted

由应力变化引起的裂纹，并且晶粒的轮廓变得不清楚，展现了应力变化引起的结构腐蚀。进一步增加离子插入通量到 20 mC·cm^{-2}·s^{-1}，薄膜表面的纳米团簇颗粒消失，细化的纳米粉体颗粒出现在 WO_3 表面，致密性增强。结果表明，反复的离子注入/抽出行为减小了 WO_3 表面的颗粒尺寸，称之为“离子球磨效应”。毫无疑问，致密的结构不利于离子传输和电解质的渗透。离子的传输动力学将严重下降，并且插入的离子无法从薄膜中完全抽出，这将进一步导致 Li_xWO_3 的积累和薄膜透过率的下降，从而引起漂白状态的明显衰减，如上述图 5(d)所示。其 5000 次循环之后的褪色态数码如图 6(d)的插图所示，有蓝色残留，进而验证了大的离子注入通量下，结构破坏导致部分注入的离子无法被抽出，形成不可逆的致色离子。

WO_3 膜在反复的离子插入/抽出过程下的结构演变的机理示意图如图 7 所示，最初的 WO_3 拥有有序的离子传输纳米通道，并且在团聚的晶粒之间存在大量的纳米孔，有利于 Li^+离子电解质的渗透。在较大的离子插入通量下，由于晶格膨胀，离子传输通道变宽，离子传输动力得到提升。然而，经过长期循环之后，反复的离子插入/抽出行为引起的球磨效应减小了 WO_3 晶粒的尺寸，WO_3 膜的纳米结构变得致密，致密的 WO_3 表面不利于离子传输和电解质渗透，将导致插入的 Li^+在 WO_3 薄膜中不可逆地积累，并在 WO_3 主体结构中生成不可逆的 Li_xWO_3。最终，导致 WO_3 的光学调控能力和电致变色性能活性严重衰减。

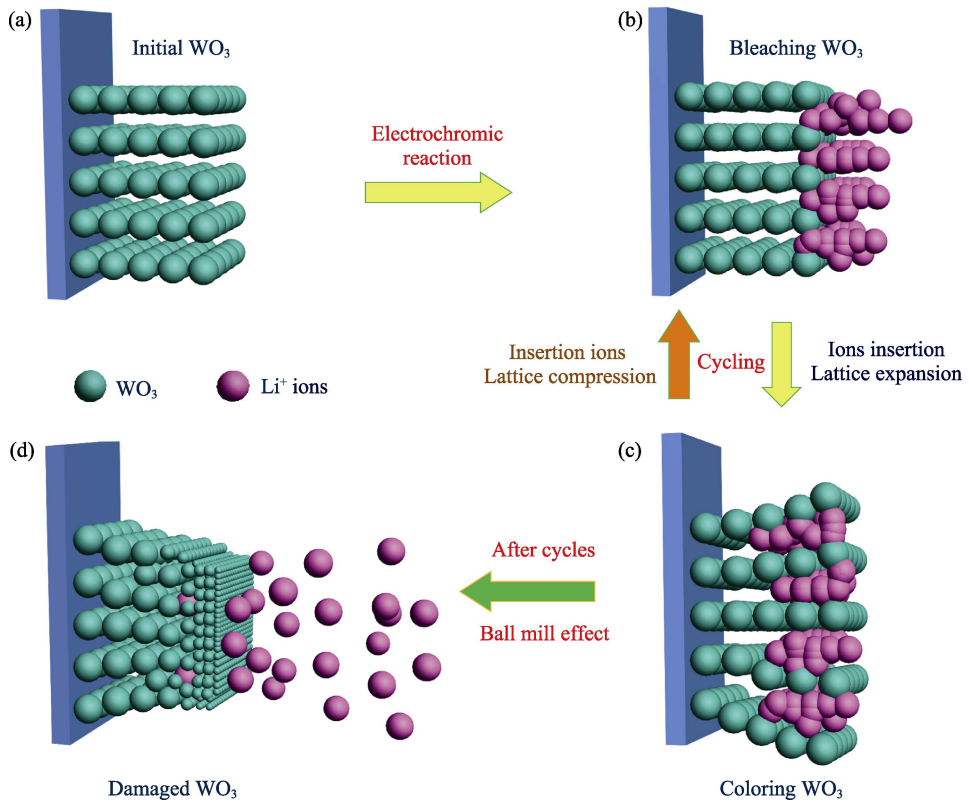

图 7　WO_3 薄膜在重复离子插入/抽出过程下的结构演变的机理示意图

Fig. 7　Schematic diagram of the structural evolution of WO_3 film under repeating ions insertion/extraction process

3　结论

在本研究中，计时电位技术被创造性地应用于探究电致变色 WO_3 膜中的离子传输动力过程和控制离子的插入行为。本研究直接证实了 WO_3 薄膜在离子插入过程中的结构变化和相变。由于强烈的晶格膨胀，大的离子插入通量拓宽了 WO_3/电解质界面处的离子传输通道，改善了随后的离子传输动力，提升了薄膜的变色响应速度。然而，经过多次循环之后，反复的离子插入/抽出行为通过“离子球磨效应”引起纳米颗粒尺寸减小。细小的纳米颗粒在 WO_3 薄膜的表面构建了致密结构层，阻碍了离子在电解质和薄膜之间的有效传输，导致了 Li^+不可逆抽出，进一步引起了 Li_xWO_3 在 WO_3 薄膜结构中分解不完全。最终，循环后的 WO_3 薄膜展现出漂白态和光调制能力的明显下降。本研究提供了一种分析离子插层材料中离子迁移动力过程的有效方法，为电致变色材料的循环稳定性影响机理提供了新的认识。

参考文献:

[1] PENG M, DONG Y Z, SONG L X, *et al*. Structure and electrochromic properties of titanium-doped WO_3 thin film by sputtering. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(3):** 287–292.

[2] JIA H, XIANG C X, JIN P S. Advances in inorganic all-solid-state electrochromic materials and devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(5):** 511–524.

[3] WANG J, KHOO E, LEE P S, *et al*. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO_3 nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112(37):** 14306–14312.

[4] ZHAO Q, FANG Y, QIAO K, *et al*. Printing of WO_3/ITO nanocomposite electrochromic smart windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **194:** 95–102.

[5] LU S J, ZHAO B W, WANG H, *et al*. Electrochromic properties of PEG-modified tungsten oxide thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(2):** 185–190.

[6] GARCIA-BELMONTE G, BUENO P R, FABREGAT-SANTIAGO F, *et al*. Relaxation processes in the coloration of amorphous WO_3 thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96(1):** 853–859.

[7] HO C, RAISTRICK I, HUGGINS R. Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 1980, **127(2):** 343–350.

[8] MACDONALD J R. Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, **223(1/2):** 25–50.

[9] INABA H, IWAKU M, TATSUMA T, *et al*. Electrochemical intercalation of cations into an amorphous WO_3 film and accompanying changes in mass and surface properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, **387(1/2):** 71–77.

[10] AU B, CHAN K, PANG W, *et al*. In effect of bias voltage on the electrochromic properties of WO_3 films. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, **1349:** 012040.

[11] BATHE S R, ILLA M S, NARAYAN R, *et al*. Electrochromism in polymer-electrolyte-enabled nanostructured WO_3: active layer

thickness and morphology on device performance. *ChemNanoMat*, 2018, **4(2):** 203–212.

[12] BATHE S R, PATIL P. Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO_3 thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91(12):** 1097–1101.

[13] ZHOU K, WANG H, ZHANG Y, *et al*. Understand the degradation mechanism of electrochromic WO_3 films by double-step chronoamperometry and chronocoulometry techniques combined with *in situ* spectroelectrochemical study. *Electroanalysis*, 2017, **29(6):** 1573–1585.

[14] DAUTREMONT-SMITH W, GREEN M, KANG K S. Optical and electrical properties of thin films of WO_3 electrochemically coloured. *Electrochimica Acta*, 1977, **22(7):** 751–759.

[15] BAECK S H, CHOI K S, JARAMILLO T F, *et al*. Enhancement of photocatalytic and electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous WO_3 thin films. *Advanced Materials*, 2003, **15(15):** 1269–1273.

[16] DEEPA M, SRIVASTAVA A, SOOD K, *et al*. Nanostructured mesoporous tungsten oxide films with fast kinetics for electrochromic smart windows. *Nanotechnology*, 2006, **17(10):** 2625.

[17] KROL J J, STRATHMANN H, WESSLING M. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 1999, **162(1/2):** 155–164.

[18] PISMENSKAIA N, SISTAT P, HUGUET P, *et al.* Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, **228(1):** 65–76.

[19] SISTAT P, POURCELLY G. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers. *Journal of Membrane Science*, 1997, **123(1):** 121–131.

[20] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New Jersey: Wiley, 1980**:** 669–676.

[21] SAWYER D T, ROBERTS J L. Experimental Electrochemistry for Chemists. Wiley, 1974**:** 1765–1766.

[22] ZHOU K, WANG H, ZHANG Y, *et al.* An advanced technique to evaluate the electrochromic performances of NiO films by multi-cycle double-step potential chronocoulometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, **163(10):** H1033–H1040.

[23] WEN R T, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO_3 thin films. *Nature Materials*, 2015, **14(10):** 996–1001.

[24] ZHOU K, WANG H, LIU J, *et al*. The mechanism of trapped ions eroding the electrochromic performances of WO_3 thin films. *International Journal Electrochemical Science*, 2018, **13:** 7335–7346.

[25] LEE S H, DESHPANDE R, PARILLA P, *et al*. Crystalline WO_3 nanoparticles for highly improved electrochromic applications. *Advanced Materials*, 2006, **18(6):** 763–766.

[26] SCHERER M R, STEINER U. Efficient electrochromic devices made from 3D nanotubular gyroid networks. *Nano Letters*, 2012, **13(7):** 3005–3010.

[27] BISQUERT J, VIKHRENKO V S. Analysis of the kinetics of ion intercalation: two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes. *Electrochimica Acta*, 2003, **47(24):** 3977–3988.

[28] BISQUERT J. Analysis of the kinetics of ion intercalation: ion trapping approach to solid-state relaxation processes. *Electrochimica Acta*, 2002, **47(15):** 2435–2449.

[29] HASHIMOTO S, MATSUOKA H. Lifetime of electrochromism of amorphous WO_3-TiO_2 thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, **138(8):** 2403.

[30] HASHIMOTO S, MATSUOKA H, KAGECHIKA H, *et al*. Degradation of electrochromic amorphous WO_3 film in lithium-salt electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, **137(4):** 1300.

[31] HEPEL M, REDMOND H, DELA I. Electrochromic WO_x films with reduced lattice deformation stress and fast response time. *Electrochimica Acta*, 2007, **52(11):** 3541–3549.

[32] KONDALKAR V V, PATIL P B, MANE R M, *et al*. Electrochromic performance of nickel oxide thin film: synthesis *via* electrodeposition technique. *Macromolecular Symposia*, 2016, **361(1):** 47–50.

[33] WEN R T, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Sustainable rejuvenation of electrochromic WO_3 films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(51):** 28100.

[34] ZELLER H, BEYELER H. Electrochromism and local order in amorphous WO_3. *Applied Physics*, 1977, **13(3):** 231–237.

[35] GABRUSENOKS J, CIKMACH P, LUSIS A, *et al*. Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films. *Solid State Ionics*, 1984, **14(1):** 25–30.

[36] HEPEL M, REDMOND H, DELA I. Electrochromic WO_{3-x} films with reduced lattice deformation stress and fast response time. *Electrochimica Acta*, 2007, **52(11):** 3541–3549.

[37] BUENO P, FARIA R, AVELLANEDA C, *et al*. Li^+ insertion into pure and doped amorphous WO_3 films. Correlations between coloration kinetics, charge and mass accumulation. *Solid State Ionics*, 2003, **158(3/4):** 415–426.