

Ti₂Nb₁₀O₂₉ 薄膜的制备及其电致变色性能

孙佳伟, 宛心怡, 杨 婷, 马董云, 王金敏

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 电致变色材料是一类可以通过调节光和热而减少能源使用的节能环保材料, 特别是化学性质稳定的过渡金属氧化物, 作为电致变色材料得到广泛研究。近年来, 双金属氧化物由于存在两种可变价态的金属离子, 具有更好的电化学活性而逐渐受到关注。本研究采用水热法成功在透明导电基底上直接生长了 Ti₂Nb₁₀O₂₉ 薄膜, 并探究了前驱体中铌钛原子比对薄膜电致变色性能的影响。结果表明, 由铌钛原子比为 3 : 1 的前驱体制备的薄膜具有较好的电致变色性能。Ti₂Nb₁₀O₂₉ 薄膜在 -1.6 V 呈蓝灰色, 在 0.4 V 呈无色透明状; 在 300~1100 nm 的宽波长范围内, 均有较高的光调制幅度, 其褪色态的透过率接近 90%; 在波长 750 nm 处的最大光调制幅度达 69.4%; 对薄膜施加 -1.6 V、60 s 和 0.4 V、15 s 的方波电位, 测得其着色时间和褪色时间分别为 29.8 和 5.9 s; 薄膜的着色效率为 68.3 cm²·C⁻¹。本研究制备的 Ti₂Nb₁₀O₂₉ 薄膜拓展了双金属氧化物电致变色材料的种类, 具有良好的应用前景。

关键词: 电致变色; 双金属氧化物; Ti₂Nb₁₀O₂₉; 中性色; 光调制幅度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation and Electrochromic Properties of Ti₂Nb₁₀O₂₉ Films

SUN Jiawei, WAN Xinyi, YANG Ting, MA Dongyun, WANG Jinmin

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Electrochromic materials are energy-saving and environmentally friendly materials that can reduce energy use by adjusting sunlight and solar-heat. In particular, transition metal oxides with stable chemical properties have been widely studied as electrochromic materials. Recently, bimetallic oxides with two variable valence states of metal ions have received increasing attention due to their better electrochemical activity. In this study, Ti₂Nb₁₀O₂₉ films were successfully prepared on conductive glasses, and the effect of the atomic ratio of niobium to titanium in the precursor on the electrochromic properties of the thin films was investigated. The results show that the thin film prepared from precursors with an atomic ratio of niobium to titanium of 3 : 1 possesses the best electrochromic properties. It is worth noting that the thin film achieves a large optical modulation in the wavelength range of 300–1100 nm, and the transmittance in the bleached state is nearly 90%, appearing grayish blue under the action of -1.6 V, colorless state under the action of 0.4 V, and achieving a maximum optical modulation of 69.4% at the wavelength of 750 nm. After a square-wave potential of -1.6 V for 60 s and 0.4 V for 15 s, the film shows response time of 29.8 s for coloring and 5.9 s for bleaching. Coloration efficiency of the as-prepared film is 68.3 cm²·C⁻¹. The above results indicate that the successfully prepared Ti₂Nb₁₀O₂₉ thin film enriches variety of

收稿日期: 2023-03-27; 收到修改稿日期: 2023-04-07; 网络出版日期: 2023-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(62275154) National Natural Science Foundation of China (62275154)

作者简介: 孙佳伟(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 203612300@st.usst.edu.cn

SUN Jiawei (1997-), male, Master candidate. E-mail: 203612300@st.usst.edu.cn

通信作者: 王金敏, 教授. E-mail: jmwang@usst.edu.cn; 马董云, 讲师. E-mail: dyma@usst.edu.cn

WANG Jinmin, professor. E-mail: jmwang@usst.edu.cn; MA Dongyun, lecturer. E-mail: dyma@usst.edu.cn

bimetallic oxide electrochromic materials and has widely application prospect.

Key words: electrochromic; bimetallic oxide; $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$; neutral color; optical modulation

近年来, 在环境可持续发展的大背景下, 以电致变色材料为代表的环境友好型材料受到越来越多的关注^[1-5]。电致变色材料是一类可以通过调节光和热而减少能源消耗的环保材料^[6], 按照材料类别主要分为普鲁士蓝及其类似物^[7]、紫罗精类化合物^[8]、导电高分子^[9]和过渡金属氧化物^[10]等。

过渡金属氧化物以其优异的化学稳定性和变色前后鲜明的颜色对比而被广泛研究, 其中, WO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 和 MoO_3 等典型的阴极着色材料^[11-15]在外加电压下通常可以实现无色到蓝色的变化。然而单一的颜色变化使其光调制波长范围有限, 因此研究人员对已有的金属氧化物进行掺杂改性^[16-17]并尝试改进材料制备方法^[18-19]。然而复杂的制备工艺和材料改性后性能提升不明显已成为该方向发展的障碍。

过渡金属氧化物具有较好的稳定性和离子存储性能^[20], 一些结构复杂的双金属氧化物逐渐受到关注, 例如具有钨青铜结构的铌钨双金属氧化物 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$, 以其独特的三角、四方和五角隧道组成的超结构晶体, 近年来被国内外学者用于锂离子的高倍率存储和电致变色储能器件^[21-25]。而同样结构复杂的铌钛双金属氧化物 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 除了应用于锂电池的高倍率性能研究以外^[26], 在电致变色领域却鲜有报道。且已报道的作为锂离子电池电极材料的 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 多采用固相法制备, 而固相法制备材料的过程中通常需要对样品进行长时间的研磨和高温煅烧^[27]。复杂的制备过程和高能耗成为发展 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 电致变色薄膜的障碍。本研究通过水热法在氟掺杂氧化锡 (FTO) 玻璃上直接生长 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜, 无需研磨和高温煅烧, 制备工艺简单且能耗较低。所得 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的着色态为蓝灰色, 褪色态为无色透明状, 并全面评估了所制备薄膜的电致变色性能。

1 实验方法

1.1 铌钛双金属氧化物薄膜的制备

所用的 FTO 玻璃为珠海凯为光电科技有限公司的产品, 方阻为 $15 \Omega/\text{cm}^2$, 使用前先用洗洁精清洗剂洗去表面油污, 再依次用纯水、乙醇清洗, 烘干后备用。化学试剂均为分析纯, 购买自上海泰坦科技有限公司。采用水热法在 FTO 玻璃基底上直接生

长铌钛双金属氧化物薄膜。首先, 将草酸铌铵 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$) 溶于去离子水中; 然后将浓盐酸缓缓加入并搅拌, 调节 pH 至 1.0; 再加入钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 搅拌 30 min 后形成淡黄色的溶液。随后将铌钛前驱体溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯水热釜内衬中, 放入清洗过的 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的小块 FTO 玻璃, 并使其导电面斜向下放置。然后将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜中, 密封。室温下, 将反应釜放入烘箱, 升温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 4 h。反应完成后, 将反应釜冷却至室温。取出 FTO 玻璃, 清洗后在室温条件下干燥, 即可得到均匀的、无色透明的薄膜。表 1 列出了前驱体中铌源和钛源的浓度。由不同铌钛原子比 ($\text{Nb}:\text{Ti}=1:1$ 、 $\text{Nb}:\text{Ti}=1:2$ 、 $\text{Nb}:\text{Ti}=1:3$ 、 $\text{Nb}:\text{Ti}=1:4$) 的前驱体溶液所制备的样品依次标记为 TNO-1、TNO-2、TNO-3、TNO-4。

1.2 样品表征

采用荷兰 χ^{Pert} PROMPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定所制备薄膜的晶体结构, 扫描速度为 $5 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。采用德国 ZEISS GeminiSEM 300 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌。以制备的薄膜作为工作电极、 Ag/AgCl 作为参比电极、Pt 箔作为对电极、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$ 水溶液作为电解质, 采用三电极体系测试薄膜的电化学性能和电致变色性能。所有样品的电致变色性能通过 CHI 760E 电化学工作站与 HITACHI UH5700 紫外-可见-近红外分光光度计联用进行测量。

2 结果与讨论

2.1 铌钛双金属氧化物薄膜结构与形貌

如图 1 所示, XRD 谱图在 $2\theta=24.96^\circ$ 、 37.83° 、 47.65° 、 54.24° 和 61.91° 处衍射峰分别与标准卡

表 1 前驱体中铌源和钛源的浓度

Table 1 Concentrations of niobium and titanium sources in precursors

| Sample | $[\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------|--|--|
| TNO-1 | 0.0360 | 0.0360 |
| TNO-2 | 0.0360 | 0.0180 |
| TNO-3 | 0.0360 | 0.0120 |
| TNO-4 | 0.0360 | 0.0090 |

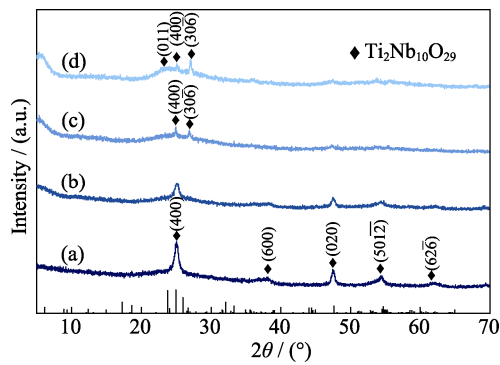


图 1 不同铌钛原子比的前驱体得到的薄膜的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the films obtained from precursors with different atomic ratios of niobium to titanium
(a) TNO-1; (b) TNO-2; TNO-3; (d) TNO-4

片中 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (JCPDS#72-0159) 的特征衍射峰相吻合^[28], 说明本实验通过水热法成功制备了 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜。TNO-1 薄膜样品的(400)晶面的衍射峰较高, 说明 TNO-1 薄膜的结晶度较高。当前驱体溶液中铌原子比增加时, 薄膜的(400)、(020)、(5012)晶面的衍射峰强度均呈现下降的趋势, 并且随着前驱体中钛原子比减少, TNO-3 和 TNO-4 薄膜在(011)和(306)晶面处出现了衍射峰, 这表明在水热反应过程中随着前驱体溶液中铌钛原子比的变化, 晶体出现了择优生长。

图 2(a~d)为不同铌钛原子比率的前驱体反应得到的 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的 FESEM 照片, 插图为大放大倍数的照片。可以看到随着铌原子比增大, 薄膜表面由无序的纳米颗粒逐渐变为由纳米颗粒组装形成的纳米片; 随着铌原子比进一步增大, 变为由纳米颗粒团聚而成的小球。这些薄膜表面平整, 没有明显的裂纹。不同的表面形貌造成薄膜表面具有不同数量和大小空隙, 其中 TNO-3 薄膜表面的空隙较多且分布均匀, 而 TNO-1 和 TNO-2 的薄膜表面由大量的纳米颗粒和少量的空隙组成, TNO-4 表面则表现为纳米颗粒团聚而成的纳米球。这表明改变前驱体中铌钛原子比会影响薄膜的晶体生长, 进而导致 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的电化学性能和电致变色性能发生改变。

2.2 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的电化学性能

采用循环伏安法(CV)对制备的四种 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜进行电化学特性表征。图 3 为 TNO-1、TNO-2、TNO-3 和 TNO-4 薄膜在扫描速率分别为 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线。由于薄膜内部电阻引起较大的极化, 随着扫描速率增大, TNO-1、TNO-3 和 TNO-4 薄膜样品的氧化峰峰值电流密度增大。而 TNO-2 薄膜在达到 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率时, 其氧化峰峰值电流密度明显减小, 且峰

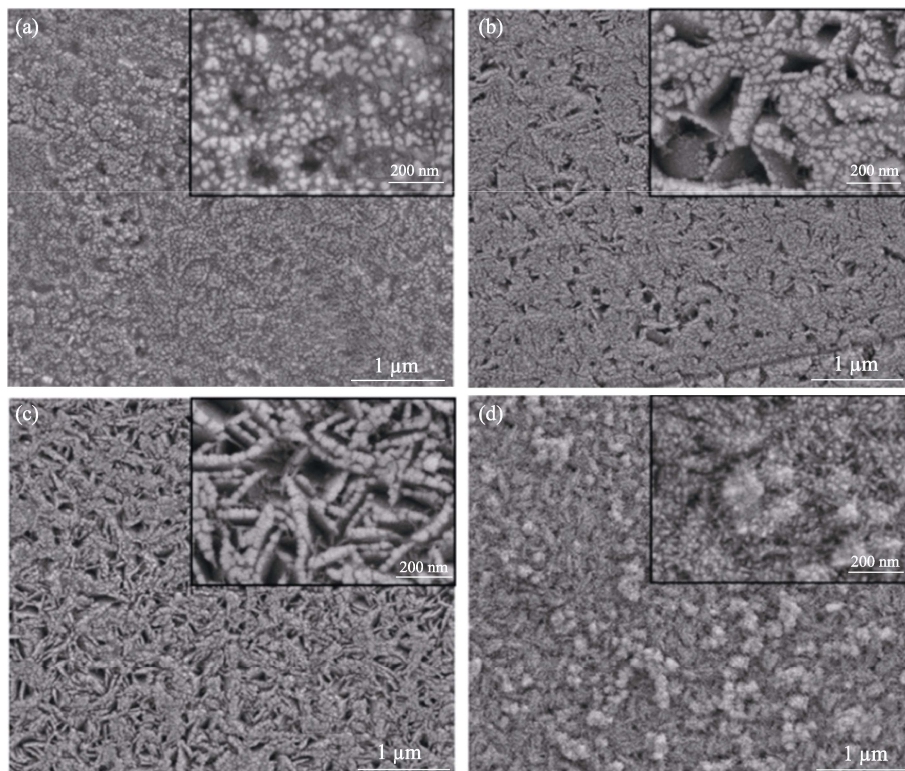


图 2 不同铌钛原子比前驱体制备的薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the films obtained from precursors with different atomic ratios of niobium to titanium
(a) TNO-1; (b) TNO-2; (c) TNO-3; (d) TNO-4

位置明显右移。这说明在较大的扫描速率下, 电解质溶液与 TNO-2 薄膜界面处锂离子快速嵌入薄膜, 但是电解质溶液中的锂离子并不能及时迁移到界面处进行补充, 导致 TNO-2 薄膜中的电化学反应未充

分进行。从图 3 中可以看出, 阳极峰值电流密度随着扫描速率增大而增加, 表明制备的薄膜具有良好的电化学活性, 其中 TNO-3 薄膜的阳极峰值电流密度与扫描速率呈现较好的线性关系(图 4)。图 5 显示

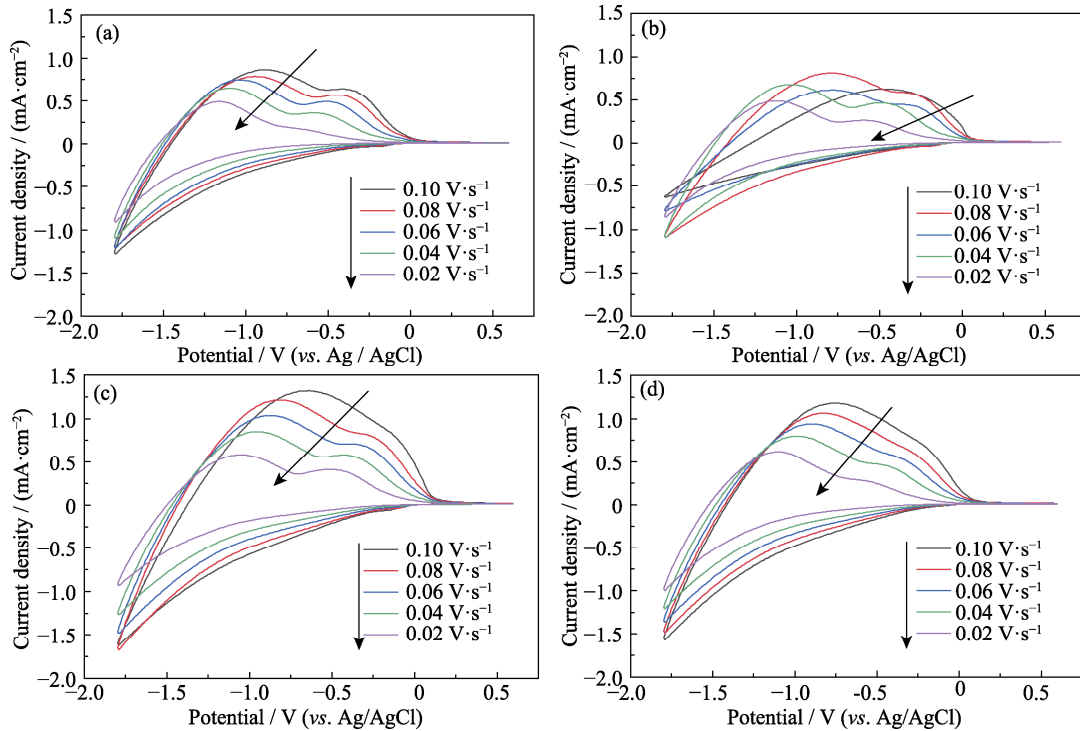


图 3 薄膜样品在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of the films at different scan rates
(a) TNO-1; (b) TNO-2; (c) TNO-3; (d) TNO-4

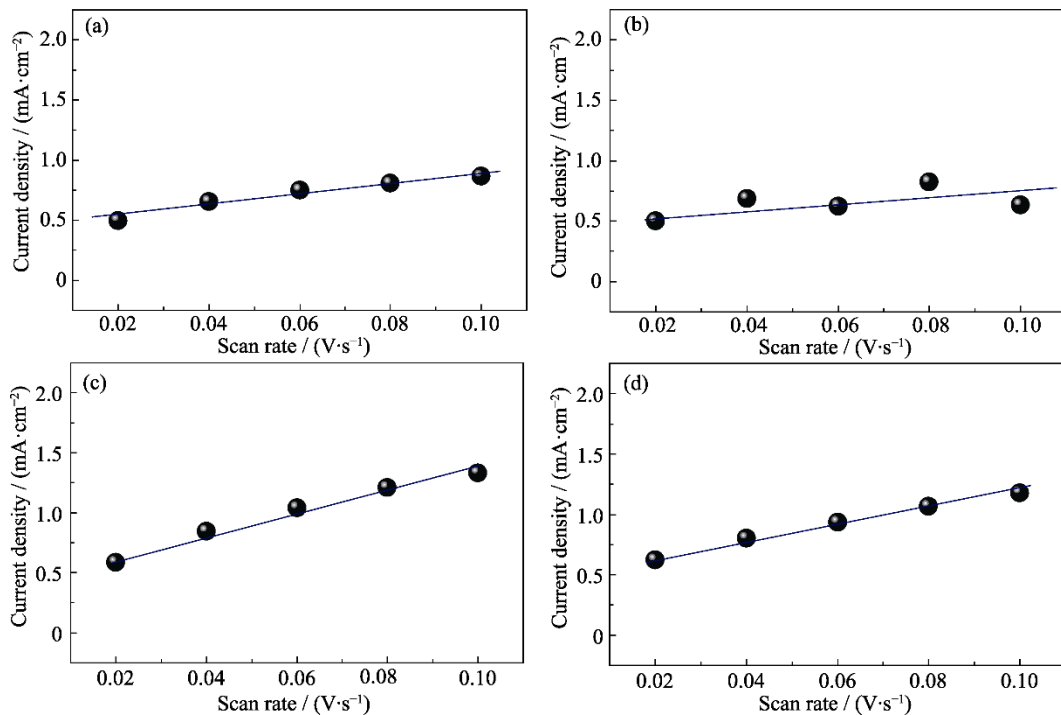


图 4 薄膜样品的阳极峰值电流密度与扫描速率的关系

Fig. 4 Relationship between anodic peak current density and scan rate of the films
(a) TNO-1; (b) TNO-2; (c) TNO-3; (d) TNO-4

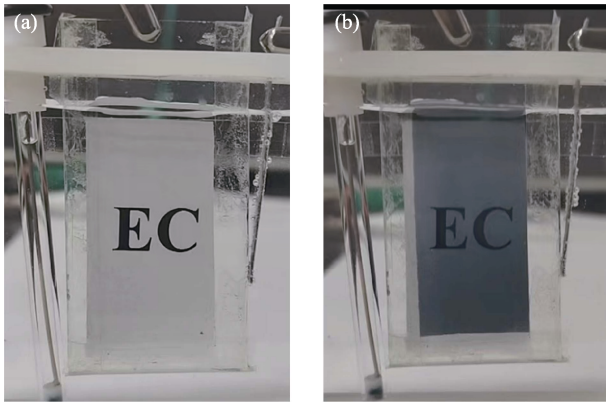


图 5 TNO-3 薄膜在不同状态下的照片

Fig. 5 Photos of different states of the TNO-3 film

(a) Bleached state; (b) Colored state

了 TNO-3 薄膜的褪色态和着色态的数码照片, 可以看出薄膜在还原态时呈蓝灰色(-1.6 V, 60 s), 在氧化态时呈无色透明状(0.4 V, 15 s)。尽管阴极峰值电流密度在图 3 中表现得并不明显, 但正如 Bathe 等^[29]所指出的, 阴极峰值电流强度不明显是离子扩散的表现, 说明锂离子容易产生嵌入和脱出。

2.3 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的电致变色性能

图 6 为 TNO-1, TNO-2, TNO-3 和 TNO-4 薄膜在褪色态和着色态下的紫外-可见-近红外透射光谱, 它们的褪色态透过率几乎相同, 而 TNO-3 薄膜的着色态透过率最低。光调制幅度(ΔT)定义为在相同波长下, 薄膜的褪色态和着色态之间的透过率变化,

可以由薄膜着色态和褪色态的透射光谱(图 6)计算得到。在波长为 750 nm 处, TNO-3 薄膜的光调制幅度最大, 达到 69.4%, 高于已报道的同类型金属氧化物的光调制幅度^[30-32]。这表明, 通过改变前驱体溶液中铌钛原子比可以显著改善 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的光调制幅度。光调制幅度是电致变色材料的一个主要性质, 依赖于材料的结构特征, 适当增加前驱体中铌原子的比率可使薄膜沿(30 $\bar{6}$)晶面择优生长, 同时也使薄膜具有较好的微观形貌, 有利于提高光子带隙的吸收, 从而提高薄膜的光调制幅度^[33]。

TNO-3 薄膜具有最大的光调制幅度, 对该薄膜的响应时间(着色时间 t_c 和褪色时间 t_b)、着色效率和循环稳定性进行了测试。 t_c 和 t_b 被定义为完成 90% 最大光调制幅度所需要的时间。通过施加 -1.6 V、60 s 和 0.4 V、15 s 的方波电位, 在波长为 750 nm 处测算了 TNO-3 薄膜的响应时间。图 7 显示了 6 个循环的透过率随时间变化的响应曲线。可知, TNO-3 薄膜的 t_c 和 t_b 分别为 29.8 和 5.9 s。

着色效率(CE)是电致变色材料的另一重要参数, 被定义为着色过程中每单位电荷密度的光密度变化(ΔOD), 可以通过以下公式计算:

$$CE = \Delta OD / \Delta Q \quad (1)$$

$$\Delta OD = \lg(T_b / T_c) \quad (2)$$

$$\Delta Q = Q / A \quad (3)$$

其中, T_b 是薄膜在褪色状态下的透过率, T_c 是薄膜在

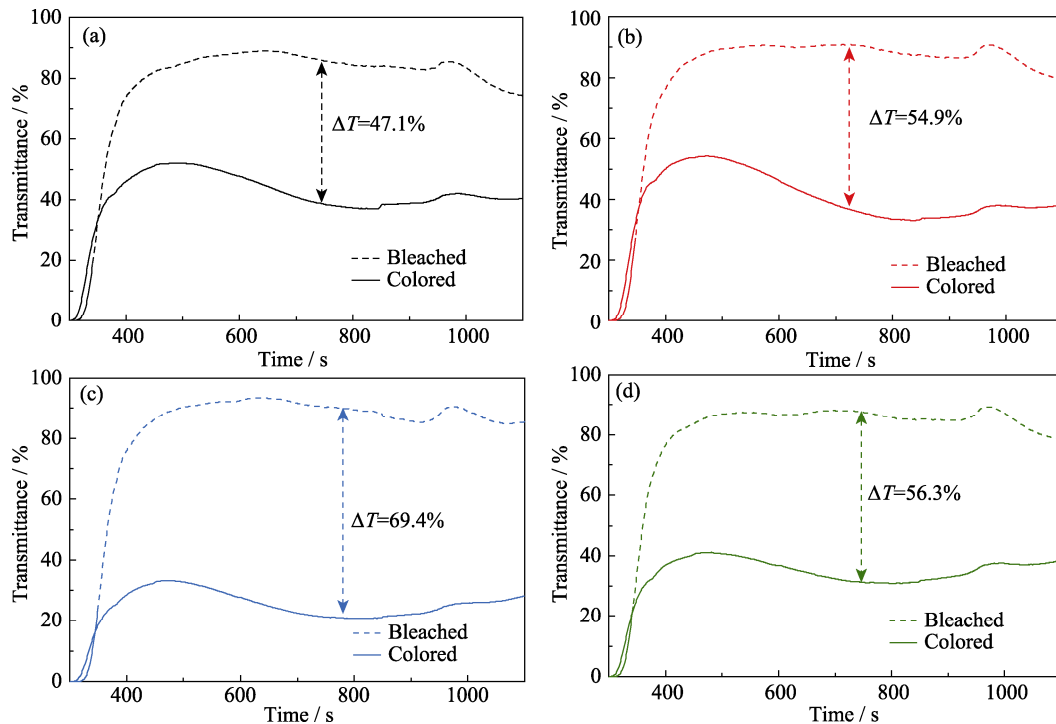


图 6 薄膜的着色态和褪色态的透射光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of the films in the colored and bleached states

(a) TNO-1; (b) TNO-2; (c) TNO-3; (d) TNO-4

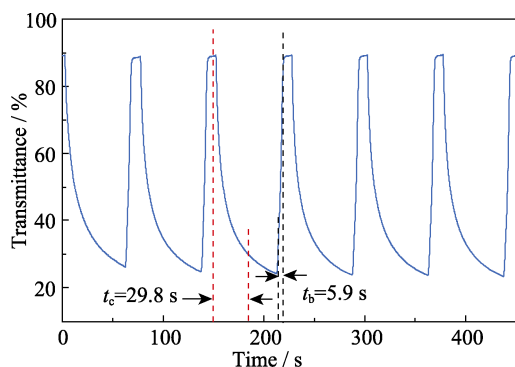


图 7 TNO-3 薄膜的原位透射光谱

Fig. 7 *In-situ* transmittance spectrum of the TNO-3 film

着色状态下的透射率, Q 是注入电荷量, A 为着色的面积。图 8 显示了在波长 750 nm 处、-1.6 V 电压下的 TNO-3 薄膜样品的光密度随电荷密度的变化曲线。CE 可由曲线拟合的线性区域的斜率得到。根据公式(1~3)可计算出 TNO-3 薄膜的着色效率为 $68.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

最后, 在波长 750 nm 下交替施加 -1.6 V、60 s 和 0.4 V、15 s, 测试 TNO-3 薄膜的循环稳定性, 结果如图 9 所示。从图中可以看出, 在开始循环时该

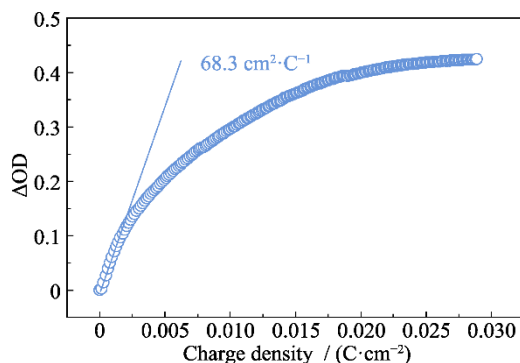


图 8 TNO-3 薄膜的光密度随电荷密度变化曲线

Fig. 8 Optical density variation with respect to the charge density of the TNO-3 film

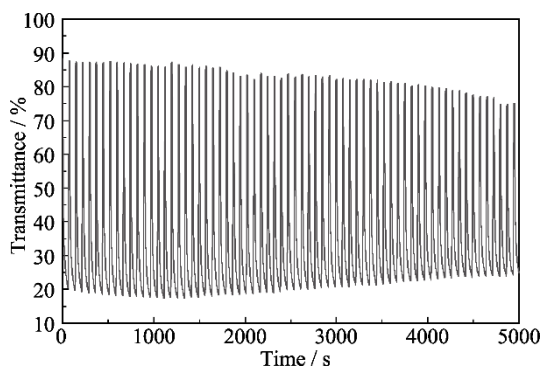


图 9 TNO-3 薄膜在 5000 s 内的原位透射光谱

Fig. 9 *In-situ* transmittance spectrum of the TNO-3 film within 5000 s

薄膜的光调制幅度为 68.9%, 持续 5000 s 的循环后其光调制幅度降为 48.7%, 保持了最初光调制幅度的 70.7%。

3 结论

本研究采用水热法在 FTO 玻璃上直接生长了 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜, 可实现无色到蓝灰色的中性色可逆变色过程。水热反应前驱体中的铌钛原子比可以通过影响 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜的晶体结构和微观形貌进而影响薄膜的电化学和电致变色性能。当水热反应前驱体中的铌钛比为 3:1 时, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 薄膜在波长 750 nm 处的最大光调制幅度为 69.4%, 着色时间为 29.8 s, 褪色时间为 5.9 s, 着色效率为 $68.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 持续循环 5000 s 后的光调制幅度保持在初始值的 70.7%。本工作所得到的研究结果对双金属氧化物电致变色材料的发展提供了重要的参考价值。

参考文献:

- [1] LIU Y Y, ZHU Y Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials. *Nature Energy*, 2019, **4**(7): 540.
- [2] SHAO Z, HUANG A, MING C, *et al.* All-solid-state proton-based tandem structures for fast-switching electrochromic devices. *Nature Electronics*, 2022, **5**(1): 45.
- [3] WANG J M, SUN X W, JIAO Z H. Application of Nanostructures in electrochromic materials and devices: recent progress. *Materials*, 2010, **3**(12): 5029.
- [4] WANG J. Electrochromism research in China. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(5): 449.
- [5] DIAO X. Rejuvenation and rapid growth on electrochromism researches. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(2): 113.
- [6] GRANQVIST C R. Electrochromic materials: out of a niche. *Nature Materials*, 2006, **5**(2): 89.
- [7] WANG J M, ZHANG L, YU L, *et al.* A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4921.
- [8] LI S L, HAN M, ZHANG Y, *et al.* X-ray and UV dual photochromism, thermochromism, electrochromism, and amine-selective chemochromism in an anderson-like Zn-7 cluster-based 7-fold interpenetrated framework. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(32): 12663.
- [9] YANG B, MA D, ZHENG E, *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **192**: 1.
- [10] MA D Y, YU H Y, WANG J M. Progress in the preparation and application of nanostructured manganese dioxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(12): 1307.
- [11] MA D Y, LI T L, XU Z P, *et al.* Electrochromic devices based on tungsten oxide films with honeycomb-like nanostructures and nanoribbons array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **177**: 51.
- [12] MJEJRI I, GROCCASSAN R, ROUGIER A. Enhanced coloration for hybrid niobium-based electrochromic devices. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(8): 4359.

- [13] LIANG Y, CAO S, WEI Q, *et al.* Reversible Zn^{2+} insertion in tungsten ion-activated titanium dioxide nanocrystals for electrochromic windows. *Nano-Micro Letters*, 2021, **13(1)**: 196.
- [14] ULRICH S, SZYSZKO C, JUNG S, *et al.* Electrochromic properties of mixed oxides based on titanium and niobium for smart window applications. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **314**: 41.
- [15] MA D, HOU L, WANG J. Molybdenum oxide electrochromic materials and devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5)**: 461.
- [16] HU X, WU L, WANG P, *et al.* Structure and electrochromic properties of titanium-doped WO_3 thin film by sputtering. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(3)**: 287.
- [17] DIAO X, WANG S, YANG J, *et al.* Preparation of lithium titanate thin film for electrochromic smart window by Sol-Gel spin coating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5)**: 471.
- [18] CAO X, JIN P, HUANG A, *et al.* Sandwich structured electrolyte of high sputtering efficiency for all-solid-state electrochromic devices by optical design. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5)**: 479.
- [19] WANG H, LI K, HOU C, *et al.* $Cu_3(HHTP)_2$ film-based ionic-liquid electrochromic electrode. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(8)**: 883.
- [20] 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.
- [21] GRIFFITH K J, WIADEREK K M, CIBIN G, *et al.* Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature*, 2018, **559(7715)**: 556.
- [22] YE W, YU H, CHENG X, *et al.* Highly efficient lithium container based on non-Wadsley-Roth structure $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ nanowires for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta*, 2018, **292**: 331.
- [23] CAI G, ZHU R, LIU S, *et al.* Tunable intracrystal cavity in tungsten bronze-like bimetallic oxides for electrochromic energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2021, **12(5)**: 2103106.
- [24] WU C, SHAO Z, ZHAI W, *et al.* Niobium tungsten oxides for electrochromic devices with long-term stability. *ACS Nano*, 2022, **16(2)**: 2621.
- [25] WU C, SHI H, ZHAO L, *et al.* High-performance aqueous Zn^{2+}/Al^{3+} electrochromic batteries based on niobium tungsten oxides. *Advanced Functional Materials*, 2023, 10.1002/adfm.202214886.
- [26] LIU X, LIU M, HU Y, *et al.* Mesoporous $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ microspheres constructed by interconnected nanoparticles as high performance anode material for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 2019, **45(3)**: 3574.
- [27] MAO W, LIU K, GUO G, *et al.* Preparation and electrochemical performance of $Ti_2Nb_{10}O_{29}/Ag$ composite as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2017, **253**: 396.
- [28] DENG C, XU J, YU H, *et al.* One-dimensional $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ nanowire for enhanced lithium storage. *Ceramics International*, 2022, **48(22)**: 33200.
- [29] BATHE S R, PATIL P S. Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO_3 films. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2007, **40(23)**: 7423.
- [30] BARAWI M, DE TRIZIO L, GIANNUZZI R, *et al.* Dual band electrochromic devices based on Nb-doped TiO_2 nanocrystalline electrodes. *ACS Nano*, 2017, **11(4)**: 3576.
- [31] COŞKUN Ö D, DEMIREL S, ATAK G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb_2O_5 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **648**: 994.
- [32] ROMERO R, DALCHIELE E A, MARTÍN F, *et al.* Electrochromic behaviour of Nb_2O_5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93(2)**: 222.
- [33] GU H X, GUO C S, ZHANG S H, *et al.* Highly efficient, near-infrared and visible light modulated electrochromic devices based on polyoxometalates and $W_{18}O_{49}$ nanowires. *ACS Nano*, 2018, **12(1)**: 559.