

共溅射制备Ti掺杂WO₃非晶薄膜的水系电致变色器件

卢子怡, 李涵羽*, 刘善堂*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年4月21日; 录用日期: 2025年5月20日; 发布日期: 2025年5月28日

摘要

水系Zn²⁺基电致变色储能器件(ZEESDs)在智能窗与柔性显示领域具有重要应用价值。本研究针对当前ZEESDs发展中存在的材料结构稳定性不足、离子传输动力学效率低下等关键问题,采用磁控溅射技术制备Ti掺杂WO₃基阴极薄膜。通过Ti元素掺杂调控策略,系统研究了Ti掺杂WO₃薄膜对Zn²⁺存储动力学及电致变色性能的作用机制。实验结果表明,当Ti/W原子比为3.9%时,所得Ti-WO₃-30薄膜展现出显著性能提升,薄膜在633 nm波长处实现87.23%的光学调制幅度,着色/褪色响应时间分别为12 s/7 s,着色效率达69.38 cm² C⁻¹,该薄膜在0.5 mA cm⁻²电流密度下表现出102.78 mAh m⁻²的放电容量,经1000次循环后仍保持53.46%的ΔT (容量保持率62%)。基于该薄膜构建的器件在相同波长下获得51.81%的光学调制幅度,着色效率提升至58.82 cm² C⁻¹,且界面动力学显著改善(响应时间10 s/11 s)。Ti掺杂诱导的氧空位形成有效增强了薄膜的电致变色性能,为高性能ZEESDs开发提供了新的材料设计思路。

关键词

电致变色, 氧化钨薄膜, 钛掺杂, 磁控溅射, Zn²⁺电解质

Aqueous Electrolyte-Based Electrochromic Devices with Co-Sputtered Ti-Doped WO₃ Amorphous Films

Ziyi Lu, Hanyu Li*, Shantang Liu*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Apr. 21st, 2025; accepted: May 20th, 2025; published: May 28th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 卢子怡, 李涵羽, 刘善堂. 共溅射制备Ti掺杂WO₃非晶薄膜的水系电致变色器件[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1154-1164. DOI: 10.12677/ms.2025.155121

Abstract

Aqueous Zn^{2+} -based electrochromic energy storage devices (ZEESDs) hold significant promise for smart windows and flexible displays, yet their development is hindered by insufficient structural stability of electrode materials and sluggish ion transport kinetics. To address these challenges, this study employed a magnetron sputtering technique to fabricate Ti-doped WO_3 cathode films, systematically investigating the role of Ti doping in regulating Zn^{2+} storage kinetics and electrochromic performance. Experimental results revealed that the Ti- WO_3 -30 film (Ti/W atomic ratio of 3.9%) exhibited remarkable performance improvements: an optical modulation amplitude of 87.23% at 633 nm, rapid coloration/bleaching response times of 12 s/7 s, a high coloration efficiency of 69.38 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, and a discharge capacity of 102.78 mAh m^{-2} at 0.5 mA cm^{-2} . After 1000 cycles, the film retained 53.46% of its initial ΔT (62% capacity retention). The assembled ZEESD device based on this film achieved an optical modulation amplitude of 51.81% at the same wavelength, a coloration efficiency of 58.82 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, and significantly improved interfacial kinetics (response times of 10 s/11 s). XPS analysis confirmed that Ti doping induced the formation of oxygen vacancies, which effectively enhanced charge transfer and ion diffusion, thereby boosting electrochromic performance. This work provides a novel material design strategy for developing high-performance ZEESDs through defect engineering and interfacial optimization.

Keywords

Electrochromic, Tungsten Oxide Film, Ti-Doped, Magnetron Sputtering, Zn^{2+} Electrolyte

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球人口增长与城市化进程加速,开发智能动态调控技术成为建筑节能领域的重要突破口[1]-[6]。基于 Zn^{2+} 水系电解质的可充电电致变色储能器件(ZEESDs)由 Zn 阳极、 Zn^{2+} 电解液和电致变色阴极材料组装而成,与单价 Li^+ 电解质相比,多价阳离子 Zn^{2+} 电解质因其多电子氧化还原过程,在光学调制、开关速度和离子存储容量方面展现出显著优势[7] [8],其具有氧化还原电位相对较低(-0.76 V vs. SHE)、储能容量大、成本低、安全等优点,因此正变得越来越有吸引力[9] [10]。然而,目前 ZEESDs 的综合性能存在光调制度低、响应时间慢,尤其是循环稳定性差等问题。因此,设计具有高光调制、快速响应时间、高容量和优异循环稳定性的高性能 ZEESDs 成为当前研究的重点[11]-[13]。

电致变色材料是影响 ZEESDs 性能的关键因素之一,基于 WO_3 的电致变色材料因其卓越的电致变色性能而被广泛研究。为了解决 WO_3 基材料在电解液中的缓慢插入/萃取动力学和循环性能较差等问题,人们尝试了掺杂、调节晶体结构和控制形态等来改善[14]-[19]。然而,在 Zn^{2+} 水溶液电解质中的 Zn^{2+} 嵌入和脱出过程以及酸性条件下存在巨大的晶格应变和离子捕获效应,这使得 WO_3 更不稳定,可能会被腐蚀和溶解[7] [20],因此,开发用于 ZEESDs 的高性能双功能 WO_3 基材料仍具有挑战性。钛(Ti)作为一种常见的过渡金属元素,具有优异的电化学活性和稳定性,其掺杂被认为能够显著改善 WO_3 的电致变色性能。

本文旨在通过调控 Ti 掺杂比例,系统研究其对 WO_3 材料结构、电化学性能以及电致变色性能的影响。

响规律, 当 Ti 靶材的溅射功率为 30 W (Ti/W 约为 3.9%) 时薄膜具有较优电致变色性能, 其光学调制达到 87.23%, 响应时间为 12 s/7 s、着色效率为 $69.38\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$, 0.5 mA cm^{-2} 下薄膜的最大放电容量可达 102.78 mAh m^{-2} , 1000 次循环后光学调制为 53.46%, 保持为原来的 62%。此外, 我们还组装了 Zn^{2+} 电解质 Ti- WO_3 -30 薄膜的电致变色器件, 器件在 633 nm 波长处的光学调制幅度为 51.81%, 着色/褪色为 10 s/11 s, 着色效率为 $58.82\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ 。这种装置不仅能在充放电循环过程中通过颜色变化对其存储的能量水平进行可视化监测, 这种独特的功能为众多实际应用提供了巨大潜力。

2. 实验部分

2.1. Ti 掺杂 WO_3 薄膜的制备

Ti 掺杂可优化薄膜的离子扩散性能, 从而缩短着色/褪色响应时间并提升光学调制范围。磁控溅射过程中靶材的溅射功率不同会导致其溅射速率的不同从而影响原子的掺杂量, 本文通过调节共溅射过程中 Ti 靶材电源的功率来调节 Ti 的掺杂比例。Ti 的功率分别为 10 W, 30 W, 50 W, WO_3 靶材的功率保持在 80 W 实验条件如表 1 所示。

Table 1. Magnetron sputtering preparation process for Ti-doped WO_3 thin films
表 1. Ti 掺杂 WO_3 薄膜的磁控溅射制备工艺

样品编号	Ti- WO_3 -10	Ti- WO_3 -30	Ti- WO_3 -50
氧气氩气流量比	40:1	40:1	40:1
溅射时间(min)	60	60	60
钛靶材溅射功率(W)	10	30	50
WO_3 靶材溅射功率(W)	80	80	80
衬底温度($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25

2.2. 电化学和电致变色性能的测试

所有的电化学测试均在双电极电池系统中进行, 在室温下使用电化学工作站, 将磁控溅射制备的 WO_3 薄膜作为阴极, 剪切同等大小的 Zn 片 ($1 \times 3\text{ cm}$) 作为阳极, 以浓度为 1 M ZnSO_4 水系溶液为电解液。在 0~1.2 V 的电位窗口进行循环伏安法(CV)测试。采用电化学-光谱联用技术, 通过同步施加多电位并实时监测薄膜光学透过率的变化, 在 0 V 和 1.2 V 电位下进行计时电流法(i-t)测试; 采用 0 V 和 1.2 V 设置不同的时间进行多电位阶跃法技术(STEP)测试, 对 WO_3 薄膜的电致变色特性进行原位表征。 WO_3 电致变色薄膜采取电解池和 ITO 导电玻璃为空白样, WO_3 电致变色器件采取空气为空白样, 通过此原位系统, 可以在电化学工作站上施加不同电压的同时紫外-可见分光光度计中获取对应的光学透过率曲线, 从而可以同时得到电致变色薄膜的光学性能和电化学性能。

3. 材料的表征

3.1. X 射线衍射分析(XRD)

采用 XRD 对不同厚度的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的结构进行分析, 如图 1 所示, 在常温下, WO_3 薄膜与 ITO 导电玻璃基底(PDF#06-0416)显示出几乎相同的强烈衍射特征峰, 另外在 20° ~ 30° 范围内观察到明显的宽衍射峰, 并且未出现任何晶体结构对应的衍射峰, 因此, 认为制备的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜为非晶态。

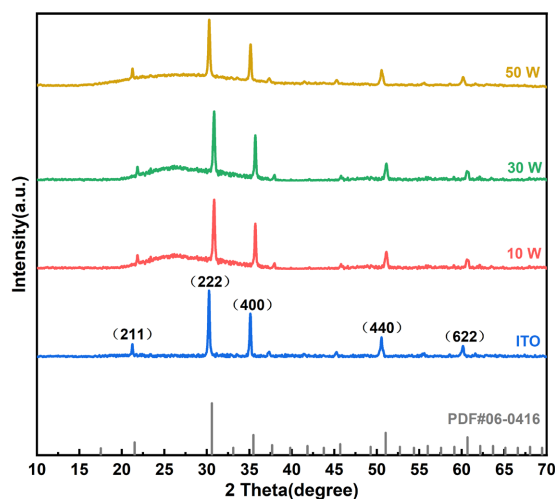


Figure 1. XRD of Ti-doped WO_3 based thin films with different sputtering power
图 1. 不同溅射功率 Ti 掺杂 WO_3 基薄膜的 XRD

3.2. 扫描电子显微镜(SEM)

利用扫描电镜对不同溅射功率的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜进行 SEM 表征。从图 2 可以看出不同功率的薄膜表面都呈致密结构。这种致密结构更有利于离子的嵌入和脱嵌，图 2(d)显示了薄膜着色前后的对比，左侧是薄膜在 1 M Zn^{2+} 水系电解液中电化学工作站施加 0 V 电压保持 30 s 后的表面图，右侧是未着色的薄膜，可以明显地看出 Zn^{2+} 嵌入到薄膜的表面。根据 EDS 分析，着色的薄膜表面有金属 Zn 的存在，说明电致变色过程中电解液中 Zn^{2+} 的沉积也是薄膜电致变色的重要原因之一。

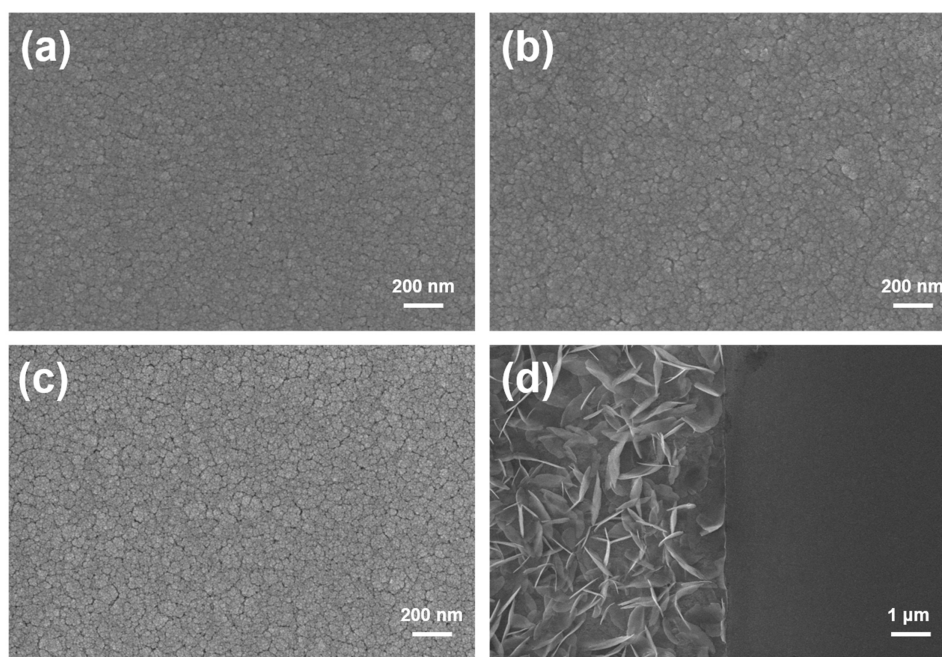


Figure 2. SEM images of the surface with different Ti sputtering powers: (a) 10 W, (b) 30 W, (c) 50 W; (d) Morphological changes of Ti-doped WO_3 thin films before and after surface coloring: after coloring (left), before coloring (right)

图 2. 不同 Ti 溅射功率的表面 SEM: (a) 10 W, (b) 30 W, (c) 50 W; (d) Ti 掺杂 WO_3 薄膜表面着色前后的形貌变化: 着色后(左), 着色前(右)

图 3(b)是在 1 M 的 Zn^{2+} 电解液中着色的薄膜的扫描电镜图像,可以发现存在 Zn 片沉积在薄膜表面,这种沉积也是导致薄膜变色的原因之一。薄膜的截面 SEM 图像如图 3(c)所示,呈现出厚度约为 425 nm 的柱状结构,它均匀地沉积在 ITO 表面,并且附着力较强。能量色散 X 射线光谱(EDS)(图 3(e)~(g))显示, Ti-WO_3 -30 薄膜中 Ti、W 和 O 元素分布均匀,表明成功掺入了 Ti,也反映了磁控溅射制备薄膜样品的均匀性较好。经测量, Ti/W 为 3.9%。 Ti-WO_3 -30 薄膜着色表面的 Zn 含量为 12.08%。这表明 Zn 的沉积/剥离也是造成电致变色着色和褪色的重要原因之一。

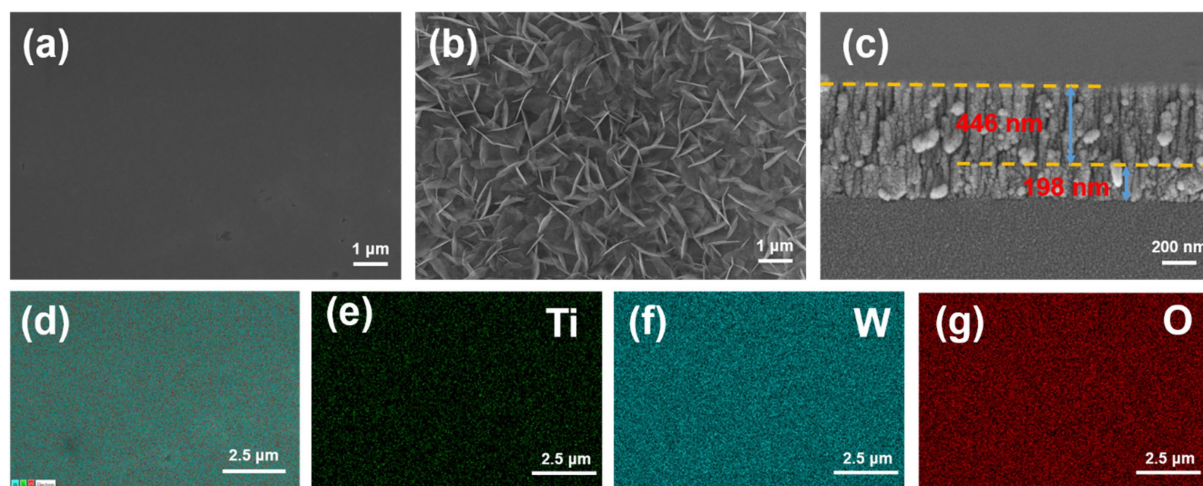


Figure 3. SEM images of Ti-WO_3 -30 thin films: (a) original sample, (b) coloring in Zn^{2+} electrolyte (c) cross section showing the thicknesses of the film and ITO film; (d-g) EDS elemental images after coloring in Zn^{2+} electrolyte

图 3. Ti-WO_3 -30 薄膜的 SEM 图像: (a) 原始样品, (b) 在 Zn^{2+} 电解液中着色, (c) 截面显示薄膜和 ITO 膜的厚度; (d)~(g) 在 Zn^{2+} 电解液中着色后的 EDS 元素图像

3.3. X 射线光电子能谱(XPS)表征

图 4 的 X 射线光电子能谱(XPS)揭示了 Ti-WO_3 -30 着色前后薄膜的表面元素组成和价态。 Ti-WO_3 -30 薄膜着色前后的 XPS 全谱图再一次证明了 W、Ti、O 元素的存在,并且在着色 Ti-WO_3 -30 薄膜中观察到了额外的 Zn 元素信号。这表明在着色过程中 Zn^{2+} 离子嵌入到了掺杂 Ti 的 WO_3 薄膜中。图 4(b), 图 4(c) 分别显示了 W 4f 和 Ti 2p 着色前后的高分辨 XPS 光谱,可以看到着色前 W^{6+} 4f 峰位于 35.88 和 37.98 eV, Ti^{4+} 2p 峰位于 458.98 和 464.68 eV [21], 此外,还存在一个位于 34.98 eV 的 W^{5+} 4f, 证明 Ti-WO_3 -30 薄膜中产生了氧空位[22]。

这些结果表明, Ti-WO_3 -30 薄膜中的部分 W^{6+} 被还原为 W^{5+} , 主要是由于 Zn^{2+} 离子的插入, 这与着色时 Ti-WO_3 -30 薄膜中 Zn 2p 峰的出现相吻合。由此可以得出结论, 非晶 Ti 掺杂 WO_3 电致变色薄膜的变色机理主要由 Zn^{2+} 嵌入诱导的 $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$ 还原(极化子跃迁)导致薄膜呈现深蓝色。图 4(d)中的 Zn^{2+} 2p 峰位于 1021.88 和 1044.88 eV, 表明着色的薄膜中存在 Zn^{2+} 。Ti 掺杂(Ti 2p 稳定于 458.98 eV、464.87 eV)通过抑制晶化、维持非晶结构有序网络, 提供快速离子通道并减少光散射, 从而提升电致变色性能。其次, Ti 掺杂可能引入更多的氧空位或缺陷, 这些缺陷可以作为离子传输的通道, 加速 Zn^{2+} 的嵌入和脱出过程, 从而提高材料的响应速度[15]。非晶结构的缺陷通道与 Ti-O-W 键合共同缓解晶格畸变, 平衡光学调制幅度与响应速度。该机制与 Deb 模型[23]及文献报道的非晶 WO_3 离子传输行为一致[24]-[26], 为设计高效电致变色器件提供了理论依据。因此, Ti 掺杂 WO_3 薄膜的颜色变化机理可归因于 Zn^{2+} 离子的嵌入/脱嵌以及 $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$ 的元素价态的转变。

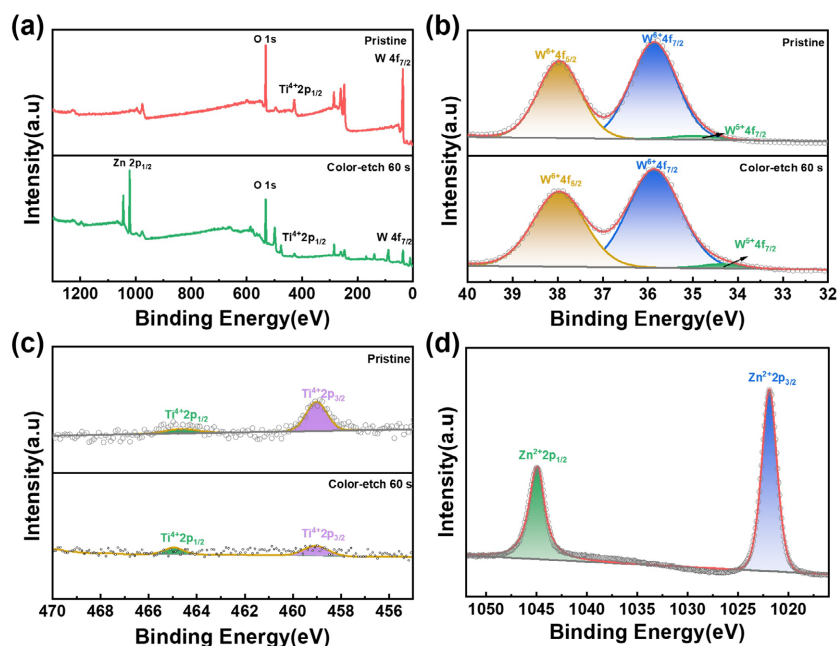


Figure 4. XPS spectra of Ti-WO₃-30 thin films before and after coloring: (a) full spectrum, (b) high-resolution XPS spectra of W 4f, (c) Ti 2p, (d) Zn 2p

图 4. Ti-WO₃-30 薄膜着色前后的 XPS 光谱图: (a) 全谱, (b) W 4f, (c) Ti 2p, (d) Zn 2p 的高分辨率 XPS 光谱

4. 基于 Zn²⁺电解质 Ti 掺杂 WO₃ 电致变色薄膜/器件的研究

4.1. Ti 掺杂 WO₃ 薄膜电化学性能

循环伏安法(CV)是研究电致变色材料氧化还原行为及电荷存储能力的关键手段。不同 Ti 溅射功率(10 W、30 W、50 W)制备的 Ti 掺杂 WO₃ 薄膜通过 Zn²⁺离子和电荷平衡电子的插入,薄膜的外观在透明到蓝色和蓝色到透明之间发生变化。图 5(a)是针对不同 Ti 溅射功率(10 W、30 W、50 W)即不同掺杂量制备的 Ti 掺杂 WO₃ 薄膜 CV 曲线。由图可知所有曲线均呈现典型的 WO₃ 薄膜电致变色特征:负向扫描时出现还原峰(对应 Zn²⁺嵌入和沉积与薄膜着色),正向扫描时出现氧化峰(Zn²⁺脱出和 Zn 分解与薄膜褪色)。工作电极电流的这种变化是由于薄膜结构的变化和金属 Ti 在 WO₃ 中的存在,这一化学过程是由于 W⁶⁺↔W⁵⁺离子之间的钨的价态发生了明显变化。观察 CV 图的峰电流可以发现 Ti-WO₃-30 的还原峰电流最大(约-0.9 mA cm⁻²),表明其 Zn²⁺嵌入速率最快,这可能与 Ti 掺杂(0.69%)优化了电子传输通道有关。而 Ti-WO₃-50 的峰电流降低(约-0.5 mA cm⁻²),推测由于过量 Ti 掺杂导致第二相生成,阻碍了离子扩散。CV 曲线积分面积反映电荷存储能力。Ti-WO₃-30 的积分面积最大,对应最高电荷容量,与均匀的非晶结构相关。而 Ti-WO₃-50 的电荷容量显著下降,与过量掺杂引起的离子传输受阻一致。根据 CV 曲线分析得知适量掺杂 Ti 的薄膜峰电流与电荷容量均最高,表明了适量 Ti 掺杂通过调控离子传输动力学和结构特性能够显著影响 WO₃ 的电致变色性能。

将 Ti-WO₃-30 薄膜在充放电过程中进行了原位透射率表征(图 5(b))。在电流密度为 0.5 mA cm⁻²时,计算出薄膜的最大放电容量可达 102.78 mAh m⁻²。当放电过程推进到 0 V 时, Zn²⁺离子逐渐嵌入薄膜内部,导致薄膜的透射率显著下降到 5.04%,这一变化直观地反映了离子对薄膜结构的深刻影响。相反,在随后的充电过程中,当电压回升到 1.2 V 时,嵌入薄膜内部的 Zn²⁺离子被有效地提取出来,伴随而来的是光学调制的显著增加,最终恢复到 86.07%。因此,我们可以通过颜色变化直观地识别 Ti 掺杂 WO₃ 基电致变色器件的充放电过程。

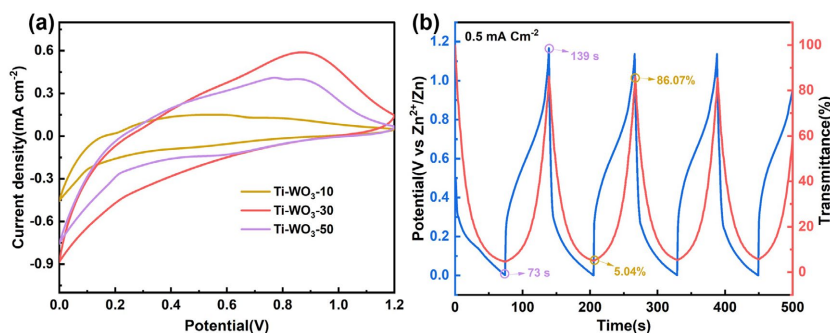


Figure 5. (a) CV of Ti-doped WO_3 films for different sputtering powers; (b) In situ transmittance of Ti- WO_3 -30 thin films and corresponding constant current curves

图 5. (a) 不同溅射功率下 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的 CV; (b) Ti- WO_3 -30 薄膜的原位透过率及其对应恒流曲线

4.2. Ti 掺杂 WO_3 薄膜电致变色性能

利用电化学工作站和紫外-可见分光光度计联用的原位测试系统来探究磁控溅射不同功率下对应的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的电致变色性能, 采取电解池和 ITO 导电玻璃为空白样。通过此原位系统, 可以通过在电化学工作站上对 Ti 掺杂 WO_3 薄膜施加不同的电压在紫外-可见分光光度计中获得对应的透过率曲线, 从而可以同时得到电致变色薄膜的光学性能和电化学性能曲线。

由图 6 可知溅射功率为 10 W、30 W、50 W 的光学调制幅度分别为 72.36%、87.23%、67.82%; 响应时间分别为 8 s/6 s、7 s/12 s、8 s/11 s。当金属 Ti 掺杂到 WO_3 中时, Ti 的引入可部分取代 W^{6+} , 优化 WO_3 的电子带隙, 增强极化子跃迁效率, 导致光学调制幅度提升, 另外增加了氧空位, 提供额外离子通道, 缩短 Zn^{2+} 扩散路径, 响应时间显著降低(如 τ_c 从 16 s 缩短至 12 s)。但是过量的 Ti 可能会破坏 WO_3 的非晶网络, 结构无序性加剧, 离子迁移受阻, 使得扩散速率下降, 且 TiO_x 团簇增加界面阻抗, 导致电致变色性能变差。因此最佳的 Ti 溅射功率为 30 W, 根据 EDS 可知此时 Ti/W 为 3.9%。根据前文 SEM 图像对 Ti- WO_3 -30 薄膜的表面进行观察, 薄膜表面均呈致密结构, 适中均匀的致密结构可以减少光散射损失, 光学调制幅度和响应时间都达峰值。下文主要针对 Ti- WO_3 -30 薄膜进行其他电致变色性能的探究。

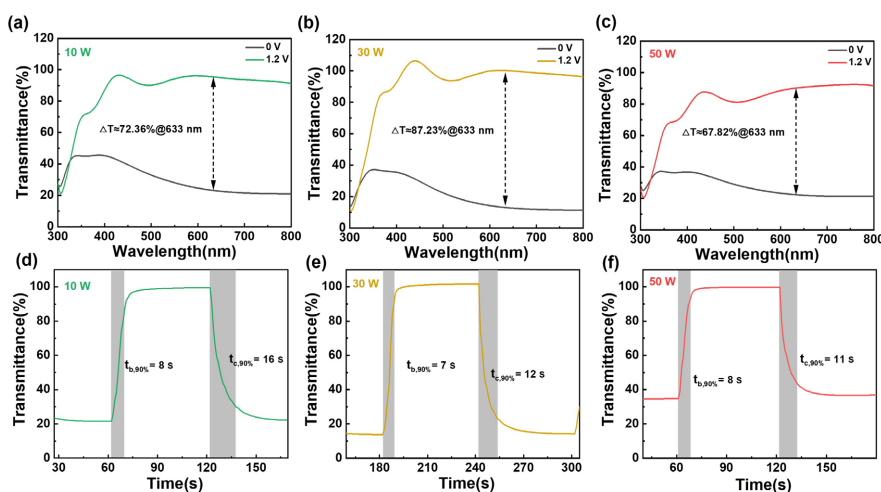


Figure 6. Contrast ratio of Ti-doped WO_3 films at different sputtering powers: (a) 10 W, (b) 30 W, (c) 50 W; response time of Ti doped WO_3 films at different sputtering powers: (d) 10 W, (e) 30 W, (f) 50 W

图 6. 不同溅射功率 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学调制幅度: (a) 10 W, (b) 30 W, (c) 50 W; 不同溅射功率 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的响应时间: (d) 10 W, (e) 30 W, (f) 50 W

将光学调制幅度和响应时间最优的样品进行原位通过率测试, 根据一段时间响应时间曲线和对应的 $i-t$ 曲线作图得到薄膜的着色效率如图 7 所示, 前一段直线的斜率代表着色效率, 计算可得 69.38% , 相较于大多数其他报道的 Ti 掺杂的 WO_3 基电致变色薄膜材料处于较优水平。与前文的纯 WO_3 薄膜的着色效率相比, 在相同的在相同电荷注入下, Ti 掺杂 WO_3 的 ΔOD 值较纯 WO_3 提高约 40% , 对应 CE 值从 $55.52 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 升至 $69.38 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 这表明 Ti 的掺杂提高了 WO_3 基电致变色薄膜的性能。

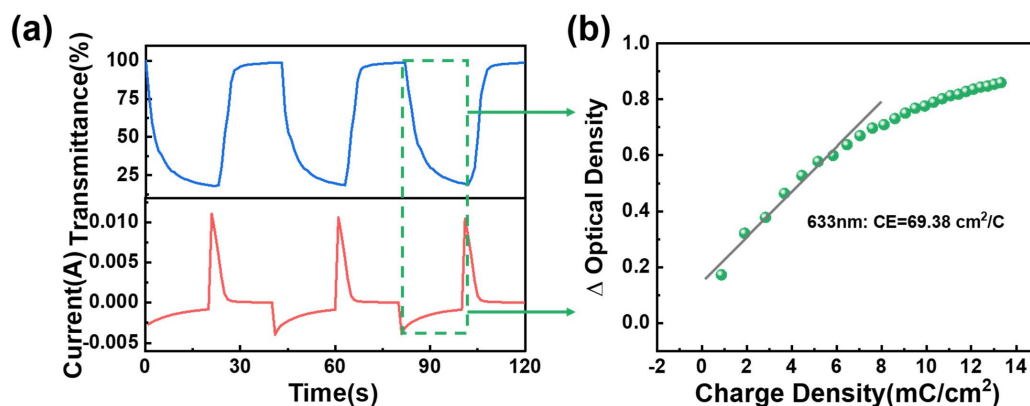


Figure 7. (a) In situ transmittance profile of Ti- WO_3 -30 film, (b) coloring efficiency

图 7. (a) Ti- WO_3 -30 薄膜的原位透过率曲线, (b) Ti- WO_3 -30 薄膜的着色效率

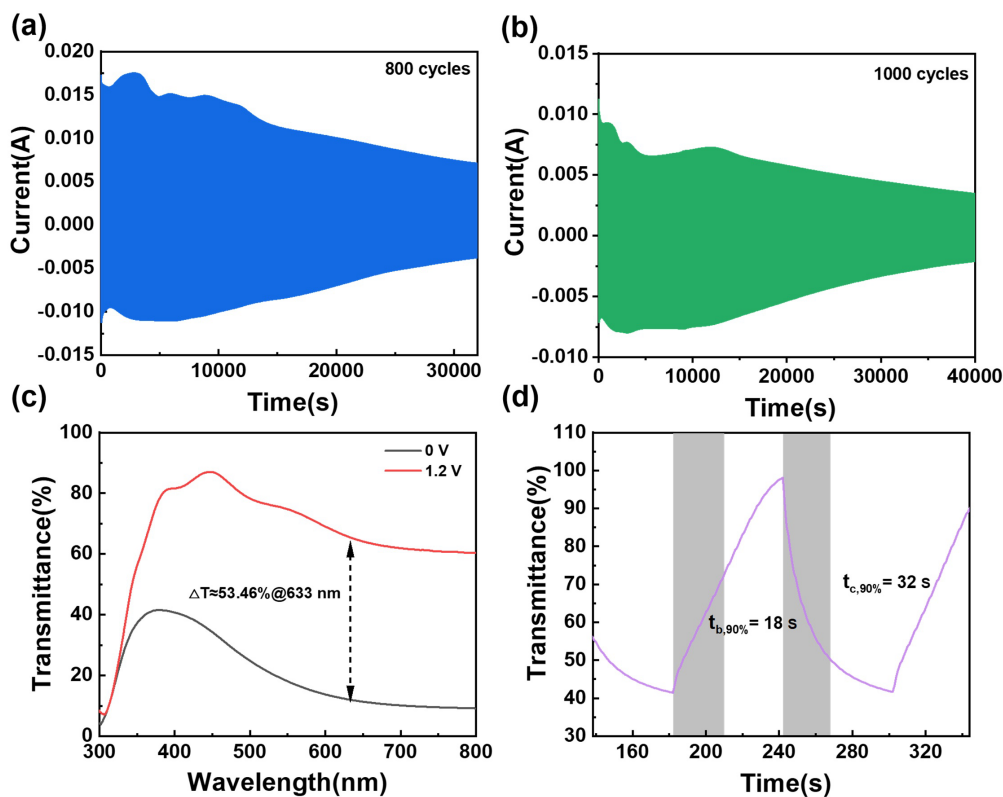


Figure 8. I-t curves of Ti- WO_3 -30 films cycled for 800 and 1000 cycles: (a) 800 cycles, (b) 1000 cycles; (c) contrast and (d) re-sponse time after 1000 cycles of Ti- WO_3 -30 films

图 8. Ti- WO_3 -30 薄膜循环 800 圈和 1000 圈的 $i-t$ 时序图: (a) 800 圈, (b) 1000 圈; Ti- WO_3 -30 薄膜循环 1000 圈后的 (c) 光学调制幅度和 (d) 响应时间

将总体表现性能最优的薄膜(溅射功率为 30 W, Ti/W 为 3.9%)进行循环稳定性测试, 测试条件为施加 0 V 电压保持 20 s, 1.2 V 电压保持 20 s 循环 800 圈和 1000 圈得到如图 8(a)~(b)所示的 i-t 时序图。根据原位 i-t 曲线可知 Ti 掺杂 WO_3 薄膜在循环 500 圈后, 即循环 20000 s 后电流密度开始大幅下降。Ti 掺杂 WO_3 薄膜在循环了 1000 圈后的光学调制幅度降低为 53.46%(保持为原来的 62%), 响应时间 32 s/18 s 也相应缓慢, 循环稳定性相较于第一章未掺杂纯 WO_3 薄膜的循环性由原来的 200 圈提升到 1000 圈, 说明 Ti 掺杂对提升 WO_3 薄膜的电致变色循环稳定性有着重要的影响。

4.3. 基于 Zn^{2+} 电解质 WO_3 电致变色器件研究

选择性能最优的 Ti- WO_3 -30 薄膜(溅射时间 90 min, 厚度 320 nm)作为阴极电致变色薄膜, 基底放大面积至 $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 用以组装水系 Zn^{2+} 电致变色器件, 裁剪与薄膜同等大小 0.5 mm 厚的中空锌框作为阳极, 选取 1 M ZnSO_4 水溶液电解质, 器件采用夹层组装结构, 两个电极以两层 1 mm 的 3 M 胶带隔离。

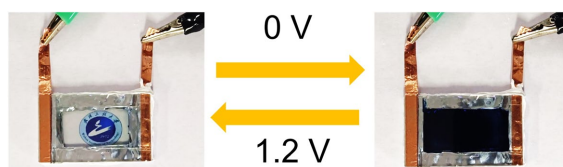


Figure 9. Physical diagrams of electrochromic devices constructed from Ti- WO_3 -30 films for coloring and bleaching
图 9. Ti- WO_3 -30 薄膜组装的电致变色器件进行着色和褪色的实物图

研究表明, 采用 ITO 封装时因 Zn^{2+} 嵌入引发界面副反应, 导致阴极薄膜电极的电导率下降, 响应速度变慢。为避免此效应, 封装层替换为普通玻璃基板。器件组装完成后, 为防止漏液, 用白色的卡夫特胶将四周密封, 使用注射器向双面胶带的空腔内注入 1 M 的 Zn^{2+} 电解质, 使电解液尽量充满整个器件, 最终组装成 glass/ITO/Ti- WO_3 -30/ ZnSO_4 电解质/glass 的夹层电致变色器件(图 9)。为全面评估电致变色器件的性能, 本研究采用双电极系统进行测试。采用多电位阶跃法研究器件的变色行为, 分别在 0 V 和 1.2 V 电位下保持 20 s, 紫外 - 可见分光光度计进行实时监测来探究薄膜的透光率变化情况。

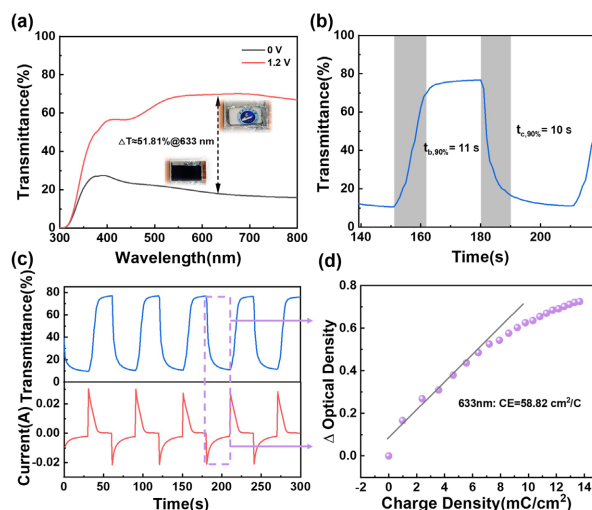


Figure 10. Electrochromic performance of Ti- WO_3 -30 devices: (a) contrast, (b) response time, (c) in-situ transmittance curves and corresponding i-t timing plots (d) coloring efficiency

图 10. Ti- WO_3 -30 器件的电致变色性能: (a) 光学调制幅度、(b) 响应时间、(c) 原位透过率曲线和对应的 i-t 时序图 (d) 着色效率

电致变色器件的性能测试与 Ti 掺杂 WO_3 电致变色薄膜类似, 将电致变色器件固定在紫外-可见分光光度计中测试电致变色器件的光学调制幅度和原位响应时间。器件在 0 V 时显示为深蓝色, 在 1.2 V 时转变为透明色(图 10)。图 10(a)显示了器件在有色和漂白状态下波长范围为 300 nm~800 nm 的光透射率曲线, 633 nm 波长处的光调制率为 51.81%。如图 10(b)所示, 该器件在 0 V 和 1.2 V 电压下的原位透射响应时间为 10 s 着色和 11 s 褪色。此外, 该器件还具有 $58.82 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ 的高着色效率。

5. 结论

本文通过调控 Ti 靶材的溅射功率制备了不同 Ti 掺杂比的 WO_3 基电致变色薄膜, 探讨了不同 Ti 掺杂比对非晶态 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的结构和形貌以及光学性能的影响, 同时还分析了不同 Ti 掺杂比对薄膜电化学性能和电致变色性能的影响, 讨论了非晶态 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的电致变色机制。当溅射功率为 90 min 时(此时 Ti/W 为 3.9%), 材料的光学调制范围($\Delta T = 87.23\%$)、响应速度(着色时间 12 s, 褪色时间 7 s)和循环稳定性(1000 次循环后光学调制为 53.46%, 保持为原来的 62%)之间达到最佳平衡, 着色效率为 $69.38 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, 在电流密度为 0.5 mA cm^{-2} 时, 计算出薄膜的最大放电量可达 $102.78 \text{ mAh m}^{-2}$ 。将 Ti- WO_3 -30 薄膜组装成的电致变色器件具有良好的电致变色性能, 其在 633 nm 处的光学调制幅度为 51.81%, 器件着色和褪色时间分别为 10 s、11 s, 着色效率为 $58.82 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ 。此研究表明 Ti 掺杂可以大大提高 WO_3 基薄膜的电致变色性能, 为 Ti 掺杂的非晶 WO_3 纳米薄膜的实际应用提供了巨大的潜力。

基金项目

本研究工作得到国家自然科学基金(52201189)的资助。

参考文献

- [1] Li, W., Zhang, X., Yan, D., Wang, L., Sun, W., Li, Z., *et al.* (2023) Rejuvenation of Electrochromic Devices. *Small Methods*, **8**, Article 2300850. <https://doi.org/10.1002/smt.202300850>
- [2] Liu, G., Chen, R., Xia, B., Wu, Z., Liu, S., Talebian-Kiakalaieh, A., *et al.* (2024) Synthesis of H_2O_2 and High-Value Chemicals by Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **61**, 97-110. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(24\)60014-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(24)60014-8)
- [3] Cheng, Y., Du, C., Liu, D., Zhang, J. and Nie, G. (2025) Design of Coral-Like P5ICA/Ov- MoO_3 Composites with Oxygen Vacancy for Electrochromic Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **510**, Article 161626. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161626>
- [4] Huang, Y., Wu, S., Zhao, S., Guo, Z., Zhao, Z., Wu, X., *et al.* (2025) A Novel Liquid Flow Electrochromic Smart Window for All-Year-Round Dynamic Photothermal Regulation. *Energy & Environmental Science*, **18**, 1824-1834. <https://doi.org/10.1039/d4ee05416d>
- [5] Xie, Y., Li, M., Huang, R., Cao, N. and Chao, D. (2024) How Much of the Energy in the Electrochromic Energy Storage Window Can Be Reused? *Energy Storage Materials*, **67**, Article 103321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103321>
- [6] Shao, Z., Huang, A., Cao, C., Ji, X., Hu, W., Luo, H., *et al.* (2024) Tri-Band Electrochromic Smart Window for Energy Savings in Buildings. *Nature Sustainability*, **7**, 796-803. <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01349-z>
- [7] Wu, C., Shi, H., Zhao, L., Chen, X., Zhang, X., Zhang, C., *et al.* (2023) High-Performance Aqueous $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ Electrochromic Batteries Based on Niobium Tungsten Oxides. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2214886. <https://doi.org/10.1002/adfm.202214886>
- [8] Zhao, Q., Wang, J., Ai, X., Pan, Z., Xu, F., Wang, J., *et al.* (2021) Large-Area Multifunctional Electro-Chromic-Chemical Device Made of $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ Nanowires by Zn^{2+} Ion Intercalation. *Nano Energy*, **89**, Article 106356. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106356>
- [9] Huang, Q., Cao, S., Liu, Y., Liang, Y., Guo, J., Zeng, R., *et al.* (2021) Boosting the Zn^{2+} -Based Electrochromic Properties of Tungsten Oxide through Morphology Control. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **220**, Article 110853. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110853>
- [10] Wang, J., Liu, X., Zhang, D., Tong, Z., Ji, H. and Qu, H. (2021) Zn^{2+} Intercalation/De-Intercalation-Based Aqueous Electrochromic Titanium Dioxide Electrode with Zn-Ion Storage. *Ionics*, **27**, 4429-4437.

- <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04182-y>
- [11] Wang, Z., Wang, X., Cong, S., Geng, F. and Zhao, Z. (2020) Fusing Electrochromic Technology with Other Advanced Technologies: A New Roadmap for Future Development. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **140**, Article 100524. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100524>
 - [12] Cossari, P., Pugliese, M., Simari, C., Mezzi, A., Maiorano, V., Nicotera, I., *et al.* (2020) Simplified All-Solid-State WO₃ Based Electrochromic Devices on Single Substrate: Toward Large Area, Low Voltage, High Contrast, and Fast Switching Dynamics. *Advanced Materials Interfaces*, **7**, Article 1901663. <https://doi.org/10.1002/admi.201901663>
 - [13] Li, H. and Elezzabi, A.Y. (2020) Simultaneously Enabling Dynamic Transparency Control and Electrical Energy Storage via Electrochromism. *Nanoscale Horizons*, **5**, 691-695. <https://doi.org/10.1039/c9nh00751b>
 - [14] Li, W., Zhang, J., Zheng, Y. and Cui, Y. (2022) High Performance Electrochromic Energy Storage Devices Based on Mo-Doped Crystalline/Amorphous WO₃ Core-Shell Structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **235**, Article 111488. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111488>
 - [15] Sun, X., Wang, D., Wu, W., Zhao, X., Zhang, X., Wang, B., *et al.* (2024) Amorphous and Crystalline Ti-Doped WO₃·2H₂O for Dual-Band Electrochromic Smart Windows. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **12**, 5459-5467. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07679>
 - [16] Wang, Y., Shen, G., Tang, T., Zeng, J., Sagar, R.U.R., Qi, X., *et al.* (2022) Construction of Doped-Rare Earth (Ce, Eu, Sm, Gd) WO₃ Porous Nanofilm for Superior Electrochromic and Energy Storage Windows. *Electrochimica Acta*, **412**, Article 140099. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140099>
 - [17] Yin, Y., Zhu, Y., Liao, P., Yuan, X., Jia, J., Lan, C., *et al.* (2024) Co-Sputtering Construction of Gd-Doped WO₃ Nano-Stalagmites Film for Bi-Functional Electrochromic and Energy Storage Applications. *Chemical Engineering Journal*, **487**, Article 150615. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150615>
 - [18] Wu, W., Tian, M., Tang, Y., Song, C., Zheng, R., Guo, Y., *et al.* (2025) Revolutionizing Dual-Band Modulation and Superior Cycling Stability in Gd₂O₃-Doped WO₃ Electrochromic Films for Advanced Smart Window Applications. *Small*, **21**, Article 2407708. <https://doi.org/10.1002/sml.202407708>
 - [19] Shi, A., Yang, G., Ghani, A., Lu, Q., Ye, W., Mu, C., *et al.* (2025) Crystal Adjustment-Based Neutral-Tinted Nickel-Tungsten-Oxygen for Electrochromic Energy-Efficient Windows with Wide Spectral Regulation. *Chemical Engineering Journal*, **509**, Article 161406. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161406>
 - [20] Wu, Z., Lian, Z., Yan, S., Li, J., Xu, J., Chen, S., *et al.* (2022) Extraordinarily Stable Aqueous Electrochromic Battery Based on Li₄Ti₅O₁₂ and Hybrid Al³⁺/Zn²⁺ Electrolyte. *ACS Nano*, **16**, 13199-13210. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06479>
 - [21] Chen, L., Zhu, X., Liu, Y., Yang, L., Su, J., He, Z., *et al.* (2024) Electrochromic Properties of Ni or Ti Single-Doped and Ni-Ag or Ti-Ag Binary-Doped WO₃ Thin Films. *Electrochimica Acta*, **475**, Article 143644. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143644>
 - [22] Zhang, Z., Mo, H., Li, R., Zhou, X., Lin, Z., Zhang, J., *et al.* (2024) The Counterbalancing Role of Oxygen Vacancy between the Electrochromic Properties and the Trapping Effect Passivation for Amorphous Tungsten Oxide Films. *Small Science*, **4**, Article 2300219. <https://doi.org/10.1002/smssc.202300219>
 - [23] Deb, S.K. (1969) A Novel Electrophotographic System. *Applied Optics*, **8**, 192-195. <https://doi.org/10.1364/ao.8.s1.000192>
 - [24] Li, Z., Liu, Z., Zhao, L., Chen, Y., Li, J. and Yan, W. (2023) Efficient Electrochromic Efficiency and Stability of Amorphous/crystalline Tungsten Oxide Film. *Journal of Alloys and Compounds*, **930**, Article 167405. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167405>
 - [25] Yu, H., Guo, J., Wang, C., Zhang, J., Liu, J., Dong, G., *et al.* (2020) Essential Role of Oxygen Vacancy in Electrochromic Performance and Stability for WO₃-Y Films Induced by Atmosphere Annealing. *Electrochimica Acta*, **332**, Article 135504. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135504>
 - [26] Cai, G., Wang, X., Zhou, D., Zhang, J., Xiong, Q., Gu, C., *et al.* (2013) Hierarchical Structure Ti-Doped WO₃ Film with Improved Electrochromism in Visible-Infrared Region. *RSC Advances*, **3**, 6896-6905. <https://doi.org/10.1039/c3ra40675j>