

无机复合纳米材料电致变色薄膜研究进展

许可俊, 汪刘应, 刘 颀, 葛超群, 王 龙, 王伟超

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 开发循环稳定性好, 着/褪色响应快, 变色效率高的薄膜是电致变色材料的研究重点。与有机材料相比, 无机材料的稳定性更强, 实用性更好。通过构筑高孔隙率、低电阻率、大比表面积和多活性位点的微纳结构活性薄膜, 能有效提高电致变色性能。本文阐述了电致变色器件的变色原理, 详细介绍了介孔结构、纳米阵列结构及核壳结构等特殊微纳结构无机电致变色薄膜的性能优势和发展现状, 进而探讨了微纳结构薄膜存在的瓶颈问题和发展趋势, 有利于精准拓展研究思路, 对推动无机电致变材料的发展与应用具有指导作用。

关键词: 电致变色; 无机材料; 微纳结构; 研究进展

中图分类号: TQ174.75⁺8.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1840-13

自 Deb 等人^{[1][3]}发现并研究了电致变色现象后, 电致变色材料受到了广泛关注, 目前该技术已在飞机窗户和汽车防眩后视镜等智能变色场合得到了广泛应用^[4]。为进一步优化薄膜电致变色性能的不足, 研究者们从微观结构出发, 对变色材料进行掺杂和结构微纳化, 有效提升了电致变色性能。此类研究取得了丰硕成果, 有力推动了电致变色技术的快速发展。

尽管目前有不少关于电致变色材料的综述性文章, 例如西安科技大学 Xiong 课题组^[5]详细论述了有机无机纳米复合材料的界面相互作用, 深入讨论了它们在制备电致变色薄膜和调节电致变色性能中的功能, 但是针对材料微纳结构的研究进展总结仍不完善。本文以介孔结构, 纳米阵列结构和核壳结构 3 个方面为例, 对典型无机电致变色薄膜微纳结构的研究进展进行了梳理和分析, 以便于为该材料在微纳结构研究方面提供一定的参考和帮助。

1 电致变色原理

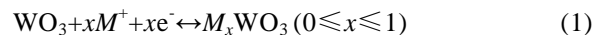
电致变色材料能够在微弱电信号的刺激下迅速做出可逆颜色变化响应, 基于该材料制备的电致变色器件能达到主动控制光学性质变化的目的, 在解决智能显色问题方面具有无可替代的优势和应用前景。以塑料等柔性基底的电致变色器件在可穿戴显色应用上展现出了优异的应用前景^[6]。

从电致变色现象发现至今, 尽管其确切的变色机理仍存在争议, 但研究者们认为阳离子和电子在变色

薄膜上的注入和抽出在变色过程中起关键作用。当前有如下 2 种典型的理论模型被普遍接受。

(1) 最早在 1973 年由 Deb 提出的色心模型^[7]认为, 由于非晶态的 WO_3 晶格结构的高度不完整性, 存在氧空位正电性结构缺陷, 阴极注入的电子被氧空位缺陷捕获从而形成色心, 该电子较活跃, 吸收了可见光光子后被激发到导带从而使 WO_3 薄膜显蓝色, 当施加了反向电压时, 该电子脱离了氧空位使得色心消失, 薄膜也因此褪色。

(2) Fuaghnan 于 1975 年提出的电子-离子双注入模型^[8]认为在变色过程中, 外加电场使来自电解液的质子和阴极的电子注入 WO_3 晶格空隙, 从而形成了钨青铜 " M_xWO_3 " 使得 WO_3 薄膜显蓝色。当施加了反向电压后, 原来注入的电子和质子脱离空隙使得薄膜回到初始的无色状态。该电化学过程可表示为:



式中 M^+ 表示 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等。

双注入模型能够合理解释大部分 Deb 模型无法解释的现象和问题, 而且在研究过程中也经受了大量的实验验证, 实验结果与模型理论基本吻合, 目前已被大多数研究者所接受。

电致变色器件一般主要包括基底、导电层、变色层、电解液层。基底决定了变色器件的应用场景, 有柔性和刚性之分。而导电层、变色层和电解液层共同决定着器件的综合变色性能^[9], 其中变色材料的性能是关键。材料制备技术的发展为电致变色技术提供了

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 基础加强计划技术领域基金重点项目 (2020-JCJQ-JJ-222)

作者简介: 许可俊, 男, 1992 年生, 博士, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, E-mail: 15991600997@163.com

有力支持。针对电致变色材料存在变色反应慢、效率低、稳定性差等缺陷,研究人员尝试了材料纳米化^[10],不同材料掺杂(包括无机/无机材料掺杂^{[11][14]},无机/有机掺杂^[15])以及设计并制备异质微纳结构材料,从结构的特殊性、组分新颖多样性和核壳之间的界面调控性等方面对电致变色材料各项性能指标进行了优化。纳米结构改善材料电致变色性能原理如图 1 所示,材料的特殊微纳结构具备较高孔隙率和较大的比表面积,促使电致变色材料和电解液接触更加充分,从而为薄膜提供更多的活性位点和离子传输通道,因此能提高变色效率,缩短响应时间,改善循环稳定性,提升综合电致变色性能。

2 介孔结构材料

高孔隙率的纳米孔状结构有利于电解质与薄膜充分接触,缩短离子传输距离,从而提高了离子在薄膜内的扩散速率,有效改善了薄膜电致变色性能^{[16][17]}。

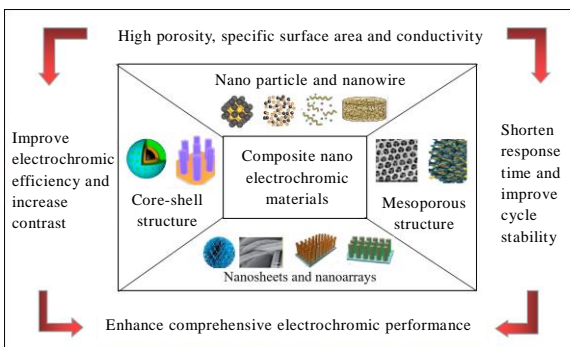


图 1 纳米结构改善材料电致变色性能原理示意图

Fig.1 Schematic of nanostructures improving the electrochromic properties of materials

而三维有序大孔结构薄膜具有良好的有序多层互连多孔和周期性结构^{[18][19]},如图 2 和图 3 所示,这些结构可以控制光的传输,促进离子/电子的扩散以及光的透射,此外,小孔径和有序多孔结构的完善都有助于改善电致变色性能,使得材料具有更快的响应时间和更高的着色效率。

循环伏安曲线显示,三维有序大孔 WO_3 膜的还原峰和氧化峰都比致密膜强,且氧化峰位置发生了负移,这体现出该薄膜具备更高的电子和离子注入/抽出能力,在褪色过程中更容易提取离子,能够提升薄膜的着/褪色效率。此外,由于多层相连的大孔,光在有序大孔 WO_3 膜内将具有多个折射,由此延长了光的传播路径,这最终导致了薄膜光调制能力的增强。

哈尔滨工业大学 Tong 等人^[20]和剑桥大学的 Li 等^[21]均制备了反蛋白石结构 V_2O_5 电致变色薄膜,制备原理如图 4 所示。图 5 展示了多层多孔状的 V_2O_5 薄膜整体高度周期性蜂窝结构,与平面膜相比,该薄膜可在 1 s 内发生着色和褪色反应,且着色对比度显著增强,着色效率提高了近 7 倍。多层多孔膜的优秀电致变色性能得益于该膜的比表面积是平面膜的 8.26 倍,提供了更多的活性位点,同时这种结构有利于电解质渗透到薄膜的结构中,从而缩短了离子传输距离。

三维有序反蛋白石结构的引入还有助于改善 Ni-Al 层状双氢氧化物薄膜的电致变色性能^[22],在循环扫描时保持了更大的透射率变化,且循环稳定性较好,连续多次变换后透过率仍能够保持原来的 97%,是非反蛋白石结构薄膜的 4 倍。

通过将材料复合后再制备成多孔膜,可进一步提升多孔膜的性能,例如 Liu 等^[23]制备了纳米多孔 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 混合膜,微纳结构如图 6 所示,引入具有纳

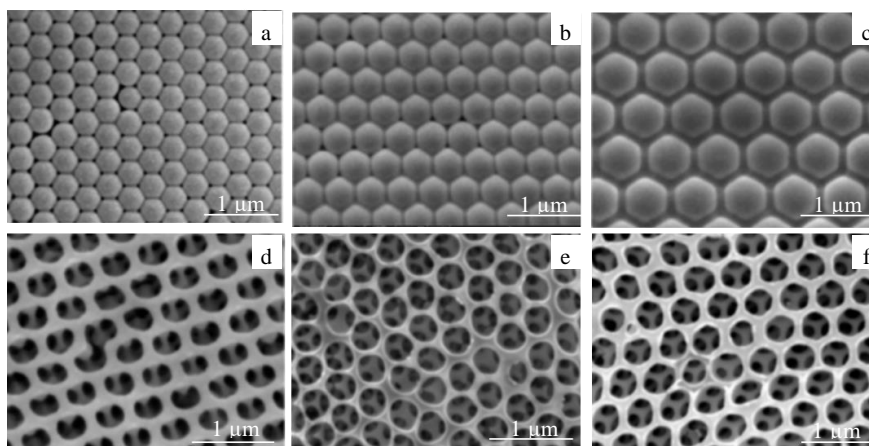


图 2 不同球体尺寸模板和有序大孔膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of PS templates with different sizes of spheres (a~c) and corresponding ordered macroporous WO_3 films (d~f)^[19]

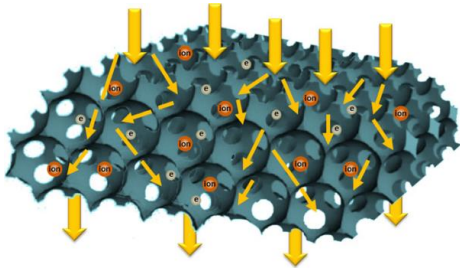


图 3 三维有序大孔薄膜上离子传输示意图

Fig. 3 Schematic of bicontinuous electron/ion conducting and lights transmission structure of 3DOM WO₃ films^[19]

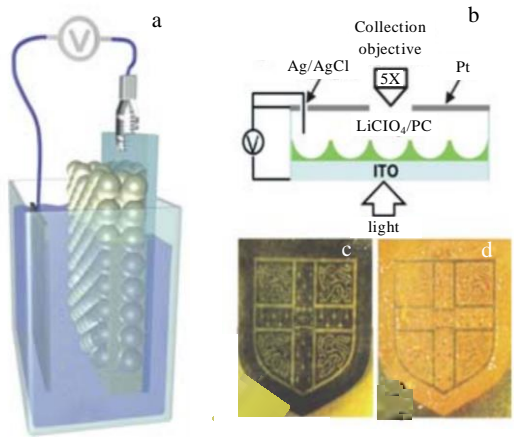


图 4 薄膜制备原理图，电致变色性能测试装置原理图及氧化钒薄膜的还原状态（青黑色）和氧化态（橙色）

Fig. 4 Schematic of the electrodeposition setup for fabricating inverse opal vanadium oxide films using colloidal crystals as templates (a) and the electrochromic performance testing setup (b), images of the reduced state (dark) (c) and the oxidized state (orange) (d) of the vanadium oxide films^[21]

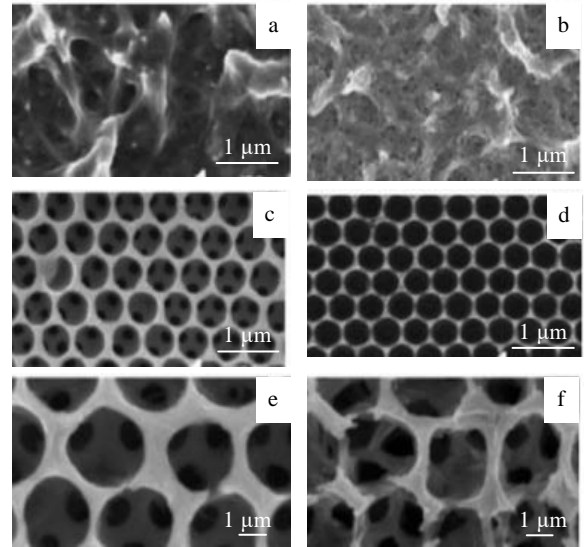


图 5 平面和反蛋白石结构氧化钒薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of flat and inverse opal vanadium oxide films. flat films heat-treated at 120 °C (a) and 400 °C (b); 120 °C heat-treated inverse opal films based on a colloidal multilayer template (c) and a colloidal monolayer template (d); high magnification images of multilayer films heat treated at 120 °C (e) and 400 °C (f)^[21]

米片状结构的 NiO 多晶衬底有助于增强 V₂O₅ 膜的结构稳定性并改善 Li⁺离子的嵌入/脱嵌性能。

浙江大学 Xia 等^[24]以聚苯乙烯微球为模板制备了大面积周期性互联碗状氧化钴 (Co₃O₄) 阵列薄膜，如图 7 所示，空隙中充满了 Co₃O₄ 纳米片，在 200 °C 低温退火下的薄膜电致变色性能良好。

Nguyen 等^[25]开发了一种用于电致变色涂层的功能化 M_xSnO₂ 纳米框架。其微观结构如图 8 所示，基于这种纳米框架的杂化结构不会改变电沉积三氧化钨 (α-WO₃) 层的非晶性质，因此能够保留其出色的电

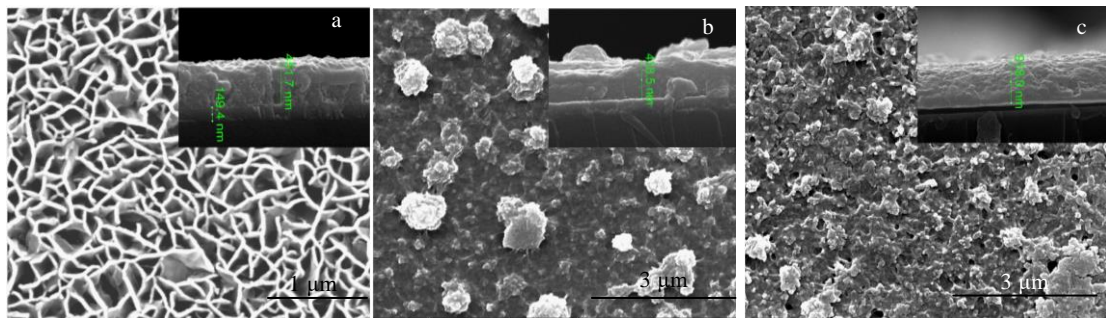


图 6 NiO 薄膜，V₂O₅ 薄膜和 NiO/V₂O₅ 杂化膜的表面和断面 SEM 照片

Fig. 6 Surface and cross-sectional SEM images of NiO film (a), V₂O₅ film (b) and NiO/V₂O₅ hybrid film (c)^[23]

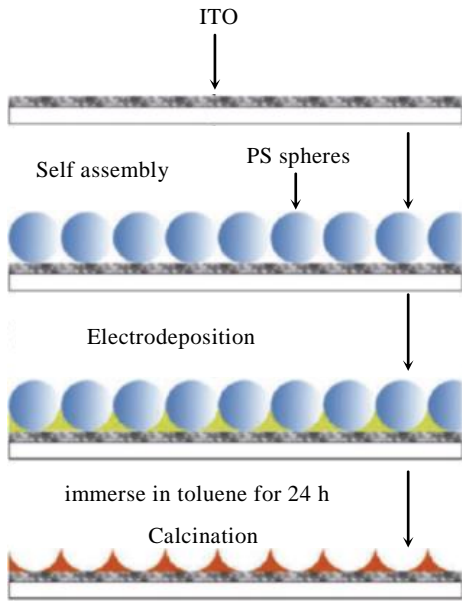


图 7 Co_3O_4 宏观碗形阵列薄膜形成示意图

Fig.7 Schematic illustration for the formation of Co_3O_4 macro bowl array films^[24]

力,而在漂白状态下仍可保持约 80%的可见光透射率。更重要的是,由于增强了结合强度, $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ 纳米结构和功能还可以保留至少 1000 个循环周期。此外,这种功能化纳米框架的合成既简便又经济高效,可在任何类型和尺寸的模板上进行制造。

从上述研究可以看出,互连的多孔结构给电解质和电极提供了更大的接触面积,促进了电解液与深层薄膜接触,有利于电极材料充分发挥性能,增加了注入/抽出薄膜离子浓度的同时,连续壁结构为电子传导提供了更多路径,缩短了离子传输距离,对变色效率和响应速度都有一定促进作用,进而使电致变色薄膜的综合性能得到明显改善。

3 纳米阵列结构材料

结构微纳化不仅能保持材料自身性能,还兼具微纳结构带来的空间效应和尺寸效应。设计具有独特微纳结构薄膜可以增加表面积比,增加嵌入位点数量,进而促使更多的离子参与电化学反应,实现更高的颜色对比。同时,优化的结构还可有效缩短离子扩散距离,降低大规模电荷传输阻力,加快变色反应时间。诸如纳米线和纳米片之类的纳米结构^{[26]-[29]}均已被用于改善电致变色材料的电化学性能。

致变色性能。 $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ 的新型杂化纳米结构在提高着色效率同时,能够涵盖智能窗户的所有所需功能,包括在有色状态下阻挡 95%以上近红外辐射的能

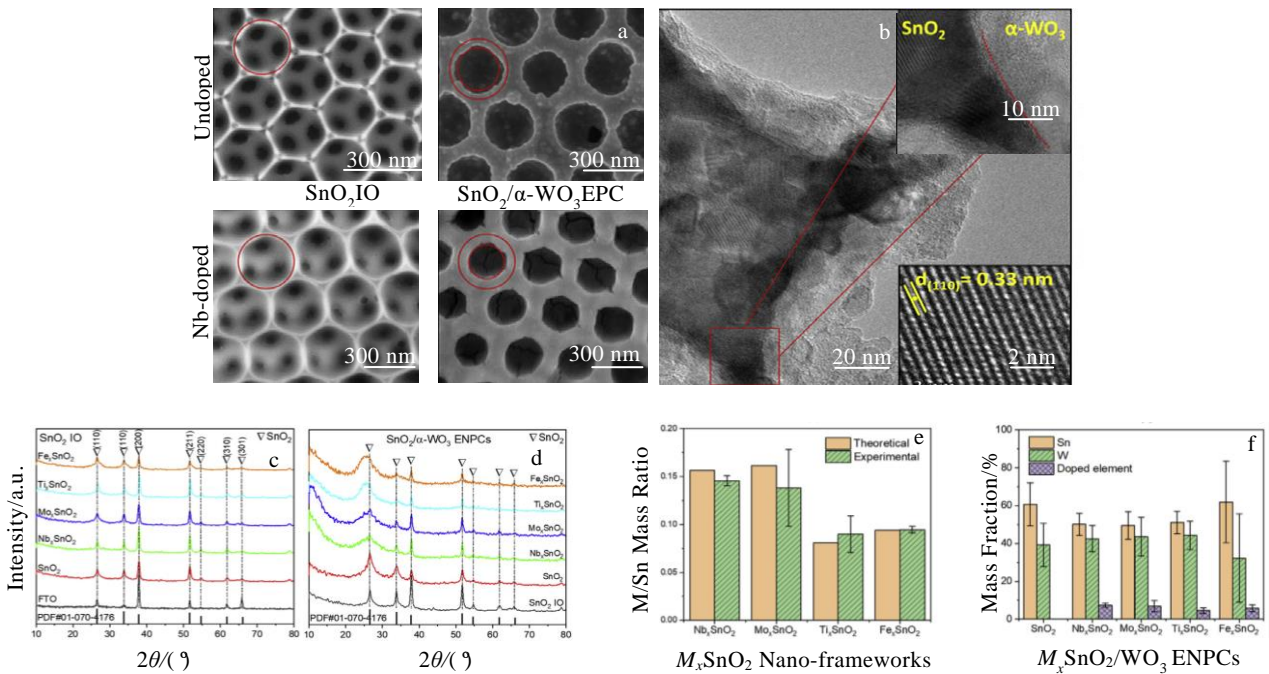


图 8 $M_x\text{SnO}_2$ 纳米框架和 $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ 杂化纳米结构 FESEM 照片, $\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ 杂化纳米结构 HRTEM 照片

Fig. 8 FESEM images of $M_x\text{SnO}_2$ nano-frameworks and $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ ENPCs (a), HRTEM image of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ ENPC (b), XRD patterns of different $M_x\text{SnO}_2$ IO nano-frameworks and different $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ ENPCs (c, d), and (e, f) dopant-to-Sn mass ratios of $M_x\text{SnO}_2$ Nano-frameworks and elemental composition of $M_x\text{SnO}_2/\alpha\text{-WO}_3$ ENPCs (e, f)^[25]

Chu 等人^[30]制备了纳米棒状 V_2O_5 薄膜,具有良好的电致变色性能。Yu 等^[31]合成的 MoO_3/TiO_2 层状纳米棒阵列,多孔结构加速了离子扩散,为电荷转移反应提供了更大比表面积。Chen 等^[32]在 FTO 玻璃上生长了 NiO 纳米薄片,制得了同时具备能量储存和电致变色性能的 NiO 薄膜,微观结构如图 9 所示。纳米片相互交叉形成了较大的空隙,这种结构能够促进电解液与薄膜深层接触,有助于大规模电子快速传输,从而有效促进氧化还原过程(在 632.8 nm 波长下,着/褪色态的光学透过率变化 ΔT 为 40%,着色时间为 2.7 s,褪色时间为 1.8 s,变色效率为 $63.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)。图 10 显示 5000 次循环后, NiO 薄膜的面积电容基本保持不变,在光学透过率方面没有显著差异,氧化还原反应高度可逆,在电化学和电致变色性能方面都表现出良好的循环稳定性。此 NiO 电极是电致变色超级电容器的一个典型案例,揭示了无机电致变色材料在储能和电致变色方面的巨大潜力。

Zhang 等^[33]研究了 Co 掺杂的 NiO 纳米片阵列薄膜,发现 1%Co 掺杂薄膜的响应速度、可逆性和循环耐久性改善较为突出,他们认为这是薄膜的低结晶度,倾斜纳米片阵列配置和适当的 Co 掺杂改善了薄膜电导率所产生的协同效应。这表明 Co 掺杂会影响活性物质的离子和电子电导率,从而导致了电极利用率和反应动力学的提高。Yue 等^[34]和 Pan 等^[35]均制备了

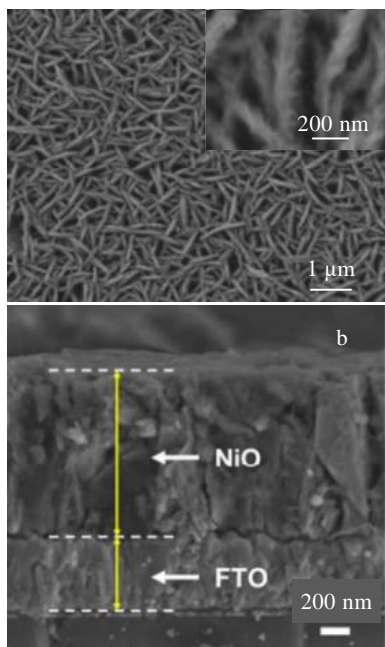


图 9 NiO 薄膜 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of an as-prepared NiO thin film (inset: the corresponding magnified image) (a) and cross-section of the NiO nanoflakes grown on FTO glass (b)^[32]

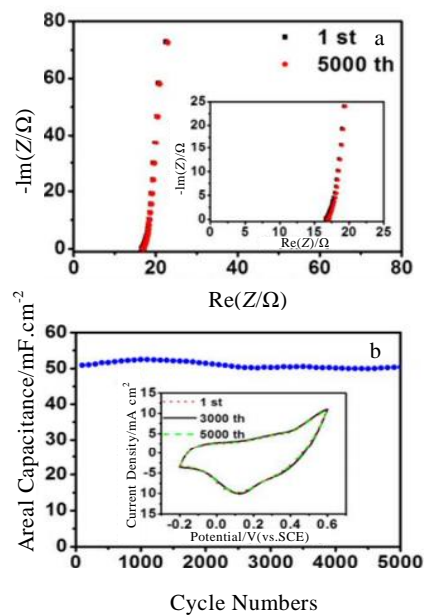


图 10 NiO 纳米薄片 Nyquist 曲线和循环伏安曲线

Fig. 10 Nyquist plots of the NiO nanoflakes in the 1st and 5000th cycle (a), and cycle performance of the NiO nanoflakes measured at a scan rate of 100 mV/s for 5000 cycles (inset: CV curves of the sample in different cycles) (b)^[32]

NiO 纳米片,并在纳米片表面均匀沉积了普鲁士蓝(PB)粒子,制备了 NiO/PB 复合纳米片。由图 11, 12 所示微观形貌可见,与致密的 NiO 和 PB 膜相比,由于 NiO 的纳米片状结构和纳米片之间存在空隙,使得薄膜与电解液的接触更加充分,加之负载在纳米片表面的 PB 纳米粒子获得了更多的氧化还原反应位点和离子缓冲通道,在 4000 次循环后,光学调制率仍能保持原来的 84%,着色效率达到了 $109.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,明显提升了致密薄膜的电致变色性能。

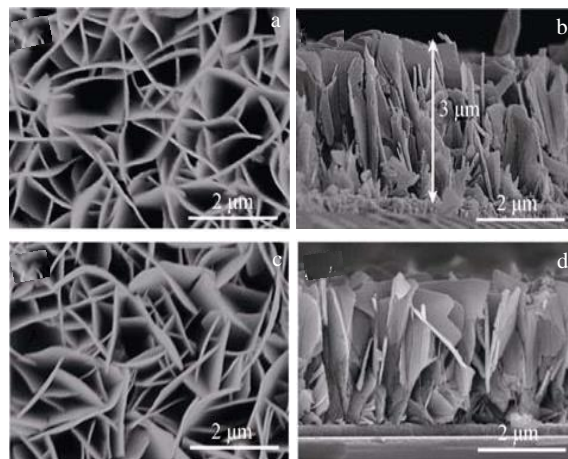


图 11 NiO 薄膜和 NiO/PB 薄膜 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of NiO (a, b) and NiO/PB film (c, d)^[34]

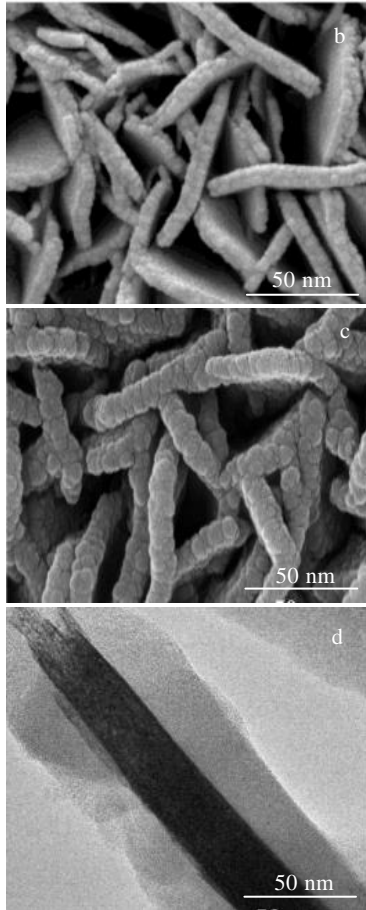
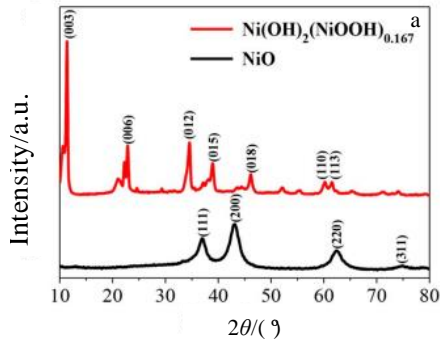


图 12 NiO 纳米片微观结构图

Fig. 12 XRD patterns of $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NiOOH})_{0.167}$ and NiO powder (a); SEM images of NiO nanosheets (b) and NiO/PB composite nanosheets (c); TEM image of NiO/PB composite nanosheet (d)^[35]

纳米结构的精确设计以及杂化能使材料协同工作，在最大程度上发挥材料的性能。纳米阵列能在纳米片的基础上，充分利用纳米线及纳米管的表面，更进一步增加比表面积，提共更多活性位点。例如 Tian 等^[36]制备了 NiO 纳米管阵列，制备原理如图 13 所示，由图 14 所示的微观结构可以看出，该纳米管是由纳米颗粒堆叠而成的开放式结构，可以缩短离子的扩散距

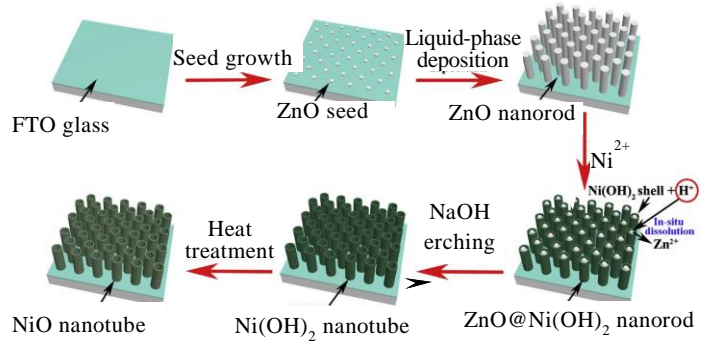


图 13 NiO 纳米管阵列合成示意图

Fig. 13 Schematic illustration for the formation of the aligned NiO nanotube arrays^[36]

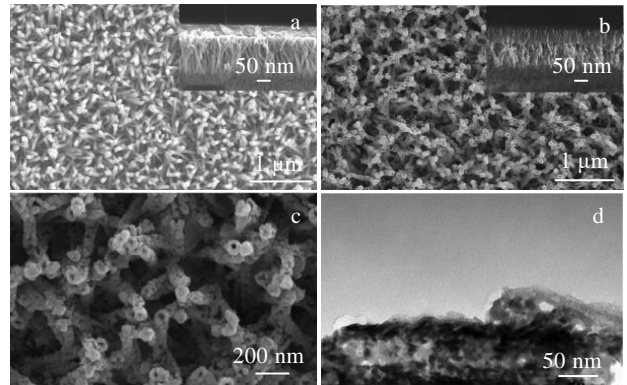


图 14 ZnO 纳米管阵列和 NiO 纳米管阵列 SEM 照片及 NiO 纳米管 TEM 照片

Fig.14 SEM images of the aligned ZnO nanorod arrays (a) , the aligned NiO nanotube arrays (b, c) and TEM image of a typical NiO nanotube (d)^[36]

离，提升电子传输速率，从而进一步提升电致变色性能。

Wen 等^[37]在 TiO_2 纳米管阵列上沉积了 CeO_2 纳米颗粒，微观结构如图 15 所示，由于纳米管和纳米颗粒提供的大比表面积和高电荷传输速率，与 TiO_2 纳米管电极薄膜相比，该复合薄膜的电荷存储能力提升了 30%，电致变色响应时间缩短至 0.8 s，有效改善了电致变色器件的综合性能。Zhang 等^[38]和 Cai 等^[39]均在 FTO 玻璃上垂直生长了均匀排列的 WO_3 纳米阵列结构，该薄膜的光调制能力和着色效率以及循环耐久性相当突出，在 633 nm 处的光学调制值为 66.5%，在 2000 nm 处高达 73.8%，而在 633 nm 处的变色效率为 $126 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ，经过 4500 次循环后，纳米线阵列的光学调制性能还能维持其初始值的约 81.7%，在可见光和红外区域电致变色性能显著增强。

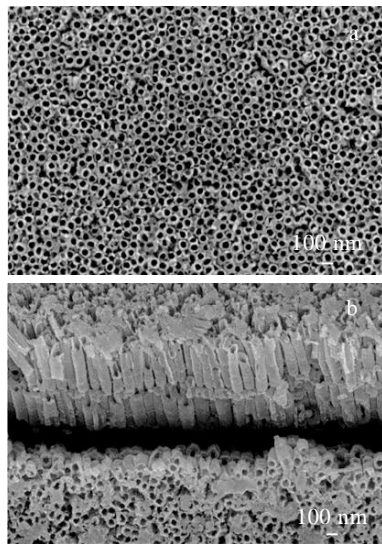


图 15 TiO₂ 和 TiO₂/CeO₂ 的 SEM 照片

Fig. 15 SEM images of TiO₂ (a) and TiO₂/CeO₂ (b)^[37]

微纳结构的导电聚合物材料因尺寸更小而更有利于充分掺杂，改变其光学性能和电学性能^[40]。为了充分发挥有机和无机材料的电致变色性能优势，研究者们将导电聚合物和金属氧化物进行了一系列结合和杂化，形成了纳米结构杂化材料，例如 PANI/WO₃^[41]，PEDOT/TiO₂^[42]，PPY/WO₃^[43]和 PANI/NiO^[44]等，并制备了具有大比表面积和有机/无机材料协同作用的微纳结构材料体系。Yu 等^[45]制备了新型的 MoO₃-TiO₂ 复合纳米棒薄膜。复合膜具有较高的锂离子扩散系数和较强的光学调制能力。纳米棒阵列之间的多孔空间为电荷转移反应提供了更大的表面积的同时，使得离子扩散变得更容易。Ma 等^[46]人在 WO₃ 纳米棒阵列和 NiO 纳米棒网络、纳米片或纳米板阵列上聚合了聚苯胺纳米短柱、纳米颗粒和纳米褶皱，如图 16，17，18 所示，实现了金属氧化物与导电聚合物的纳米杂化。由于其独特的组成和结构，NiO/PANI 纳米板阵列表现出可逆的多色变化，着色和褪色状态的快速切换时间分别为 90 和 120 ms，在 1.2 V 的低电压下，着色效率高达 121.6 cm² C⁻¹。

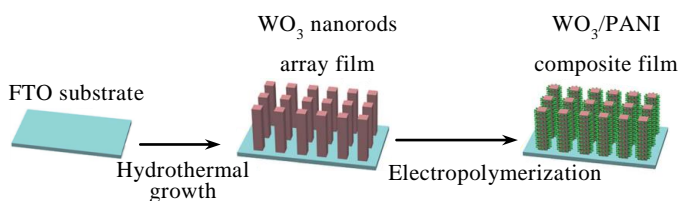


图 16 WO₃/PANI 纳米阵列制备原理图

Fig. 16 Schematics of the fabrication of WO₃/PANI nano-arrays^[46]

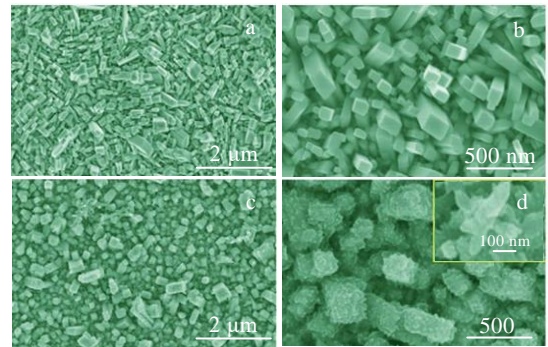


图 17 WO₃ 和 WO₃/PANI 纳米线阵列 FESEM 照片

Fig. 17 FESEM images of WO₃ nanorod arrays (a, b) and WO₃/PANI nanoarrays; with a partially enlarged view in the inset of Fig.17d (c, d)

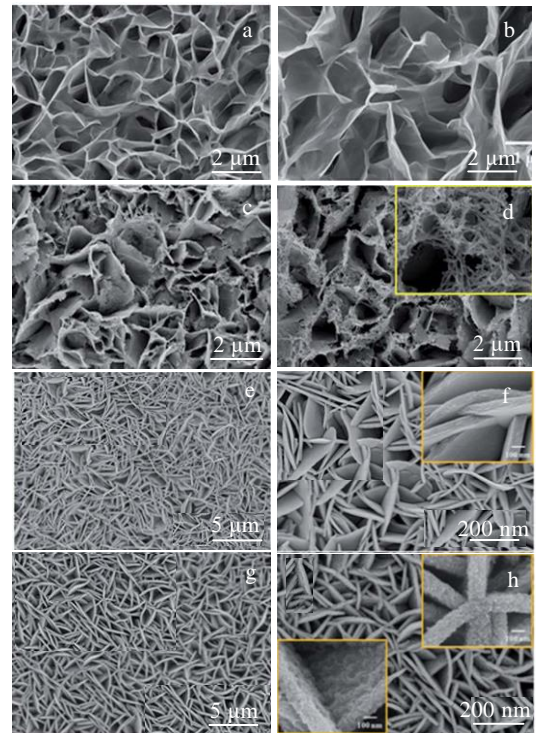


图 18 NiO 纳米薄片，NiO/PANI 纳米复合材料，NiO 纳米板阵列，NiO/PANI 纳米阵列 FESEM 照片

Fig. 18 FESEM images of NiO nanoflakes (a, b) and the corresponding NiO/PANI nano hybrid composites (c, d); FESEM images of NiO nanoplate arrays (e, f) and the corresponding NiO/PANI nanoarrays (g, h)^[46]

这些性能的明显改善得益于垂直排列纳米阵列结构的高比表面积以及纳米片之间的高孔隙率使电解质易于渗透，且薄膜具有更低的电荷转移和离子扩散阻力，从而导致更高的反应能力和反应动力学，有利于离子更加容易和快速扩散，使得电荷转移反应更加充分。

导电聚合物与金属氧化物的纳米杂化结合了前者的功能性以及后者的化学稳定性,使薄膜具有丰富的电活性物质,降低了薄膜的电阻率,为离子传输创造了有利条件,被认为是最具发展前景的有机/无机杂化材料组合。这种杂化后的材料展现出的高显色效率以及快速响应速度,为电致变色材料的研究提供了新的思路,特别是降低复合材料的电阻率为材料的杂化复合指明了方向。

4 核壳结构材料

核壳结构纳米粒子的产生,对材料在化学、光学、电学、催化等诸多领域的拓展应用功不可没。由于壳和核之间的协同效应,通过搭配或改变不同核壳元素以及不同形貌结构可精准控制核壳结构纳米粒子材料的性质和功能,获得单组分单结构材料无法获得的新功能。具有良好结构耐久性和可调节性的核壳异质结构能够增强材料的电致变色性能,研究者们对制备核壳结构的无机电致变色材料进行了较多尝试。

Najafi 等人^[47]制备的 Ag@WO₃ 纳米棒壳结构电致变色薄膜实现了显著的光学调制性能,变色效率接近 100 cm² C⁻¹。Bi 等^[48]在 ZnO 纳米棒表面沉积非晶态 WO₃ 壳层,形成了 ZnO/WO₃ 纳米棒核壳结构(光学对比度 68.2%,着色效率 80.6 cm² C⁻¹)。WO₃/TiO₂ 核-壳纳米棒在可见光和近红外区域均表现出优异的电致变色性能,具有较大的光调制范围,较短的着/褪色响应时间,出色的着色效率和较好的循环稳定性^[49]。通过将 TiO₂ 引入 WO₃ 中,可以释放出循环过程中积累在 WO₃ 膜嵌入点处的锂离子,使离子脱嵌更彻底,增加了薄膜的循环可逆性和稳定性^{[50]-[52]}。WO₃/TiO₂ 核-壳纳米线异质结构在纳米电致变色器件和其他节能应用中具有巨大的应用潜力。Cai 等^[53]制备的 TiO₂/NiO 核/壳纳米棒阵列膜的微观结构如图 19 所示。与 NiO 纳米片状薄膜相比,由于单晶 TiO₂ 纳米棒核和超薄 NiO 纳米片壳的协同作用,以及有序的阵列几何形状,为电子提供了直接的电通路并提高电子传输速率,促使 TiO₂/NiO 核/壳纳米棒阵列表现出更好的电致变色性能。

除此之外,该团队还合成了分级 SnO₂@NiO 核/壳纳米片阵列薄膜^[54],合成方法示意图如图 20 所示。值得注意的是,SnO₂@NiO 核/壳纳米片阵列膜除了电致变色性能有明显改善外,还表现出良好的记忆效应,有利于该薄膜在商业应用中节省能源。

金属氧化物的电致变色性能与其结晶程度密切相关。例如非晶态 WO₃ 薄膜的性能优于晶态 WO₃ 薄膜,然而非晶态 WO₃ 的循环稳定性较差^{[55],[56]}。晶态纳米

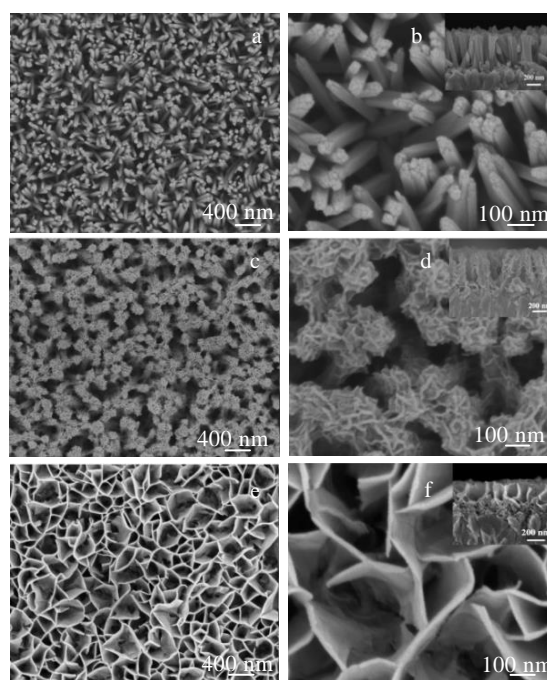


图 19 TiO₂ 纳米线阵列, TiO₂/NiO 核/壳纳米线阵列, NiO 纳米片膜的 SEM 照片

Fig.19 SEM images of TiO₂ nanorod array (a, b), TiO₂/NiO core/shell nanorod array (c, d), and NiO nanoflake film (e, f)^[53]

线核与非晶态壳之间的协同效应以及纳米线的阵列结构,能够提供较大的活性比表面积和电荷转移过程的稳定架构,有利于离子的扩散。晶体/非晶结构的合理设计可以显著增强电致变色性能。

Shen 等人^[57]在 FTO 衬底上合成了有序排列的六方氧化钨/非晶态二氧化钛核/壳纳米棒阵列。Zhou 等^[58]和 Tang 等^[59]均合成了一维晶态/非晶态氧化钨核/壳纳米线阵列,合成示意图和微观结构图如图 21 和 22 所示。与单独的晶态三氧化钨纳米线和非晶态三氧化钨薄膜相比,晶态/非晶态三氧化钨核/壳纳米线在透射率调制、响应时间、着色效率和循环稳定性等方面得到了显著增强。TiO₂ 壳使得纳米棒壳阵列结构薄膜表现出更大的光学调制(在 1500 nm 处为 87.0%,在 633 nm 处为 85.3%),更高的着色效率(102.1 cm² C⁻¹)和良好的循环稳定性(3000 次循环后为 95.6%)。同时,该结构还获得了更高的电荷存储容量和良好的充放电循环效率(81%)。可以通过在不同电流密度下快速且可逆的颜色变化来可视地监视材料的能量存储情况。

Chen 等^[60]人通过层层法构建的晶态/非晶态 TiO₂ 核-壳纳米棒阵列高性能电极如图 23 所示,与非晶态 TiO₂ 薄膜相比,复合核壳结构薄膜的光学对比度和响应速度显著提升,且具备更低的响应阈值电压和更出

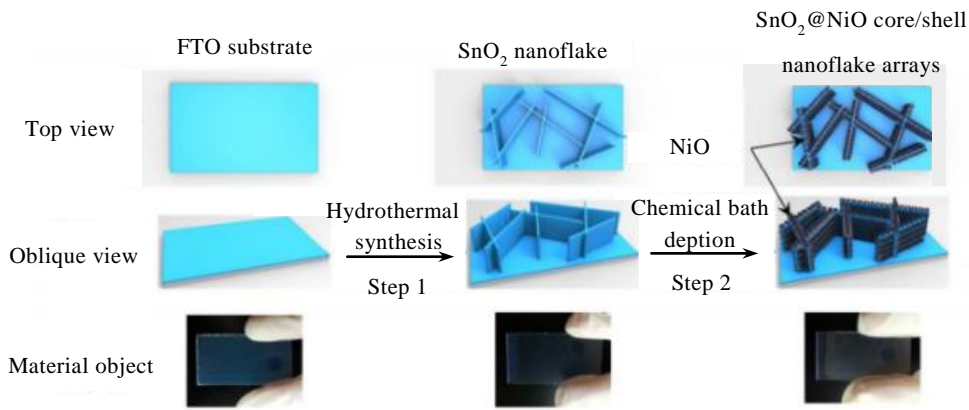


图 20 两步法合成 SnO₂@NiO 核/壳纳米薄片阵列示意图

Fig. 20 Schematic illustration of the two-step facile synthesis method of SnO₂@NiO core/shell nanoflake arrays on FTO-coated glass^[54]

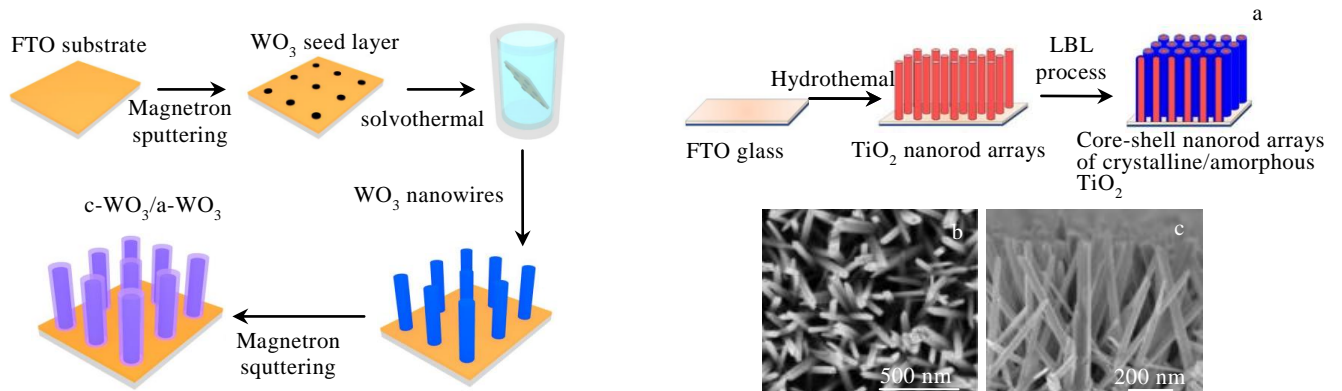


图 21 晶态/非晶三氧化钨核壳纳米线的形成过程示意图

Fig. 21 Schematic illustration of the formation process of the crystalline/amorphous tungsten trioxide core-shell nanowire^[59]

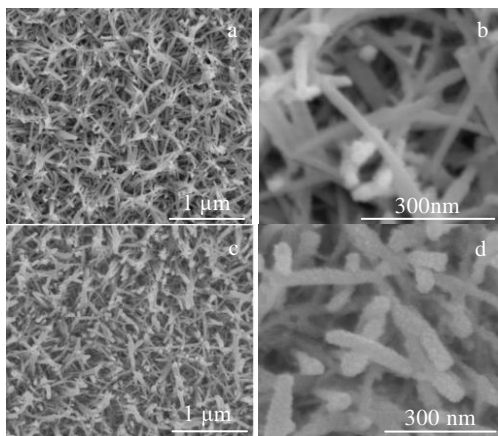


图 22 三氧化钨纳米线，晶态/非晶三氧化钨核壳纳米线的 SEM 照片

Fig.22 SEM plan-view images of tungsten trioxide nanowires (a, b), crystalline/amorphous tungsten trioxide core-shell nanowires (c, d) after 15 min of magnetron sputtering^[59]

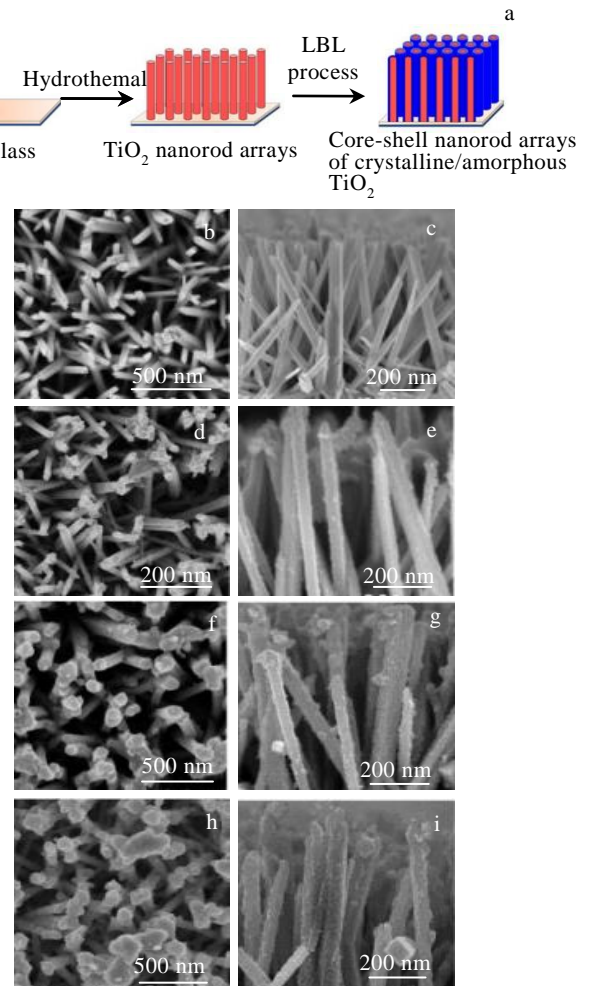


图 23 晶态/非晶态 TiO₂核-壳纳米棒阵列制备工艺方案及 TiO₂、晶态/非晶态 TiO₂核-壳纳米棒的俯视图和横截面 SEM 照片

Fig.23 Schematic of the preparation process of c/a-TiO₂ (a); top-view (b, d, f, h) and cross-sectional(c, e, g, i) SEM images of the pristine c-TiO₂ (b, c), c/a1-TiO₂ (d, e), c/a2-TiO₂ (f, g) and c/a3-TiO₂ (h, i)^[60]

色的循环稳定性。

无机材料/导电聚合物核壳结构薄膜^{[61][62]}通过各组分增强或修饰实现了协同效应,并且纳米结构提供了较大的表面积并促进了电荷传输,从而有望增强电致变色性能^[63]。以 $WO_3/PANI$ ^[64]和 $WO_3/PEDOT$ ^[65]核/壳纳米棒阵列为例,微观结构如图 24 所示,薄膜在光调制范围、响应速度以及着色效率等方面均有明显改善。

Kun 等^[66]合成了超薄聚苯胺包覆氧化钽的 $V_2O_5@PANI$ 复合纳米线。该材料具有出色的光学和电化学性能,例如可实现从黑色,浅黄色到深绿色的多色变化,且循环稳定性较好。Zhang 等^[67]制备了一种新型的电致变色器件,该器件使用聚苯胺纳米纤维包裹的铋掺杂氧化锡/ TiO_2 ($ATO/TiO_2@PANI$) 纳米棒壳结构复合材料作为电致变色电极,如图 25 所示。由于 PANI 纳米纤维壳层与 ATO/TiO_2 纳米棒之间的供体-受体体系的形成,以及 $ATO/TiO_2@PANI$ 纳米复合物与 PANI 纳米纤维之间的多孔空间,促使了高效的氧化还原反应,使离子扩散更容易,并为电荷转移反应提供更大的表面积,使得复合薄膜表现出了非常高的着色效率 ($202.2\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$),更快的着/褪色响应速度 ($t_c = 1.2\text{ s}$, $t_b = 1.0\text{ s}$) 和更好的循环稳定性 (经过 5000 循环后,保持其初始光学调制的 99.5%)。

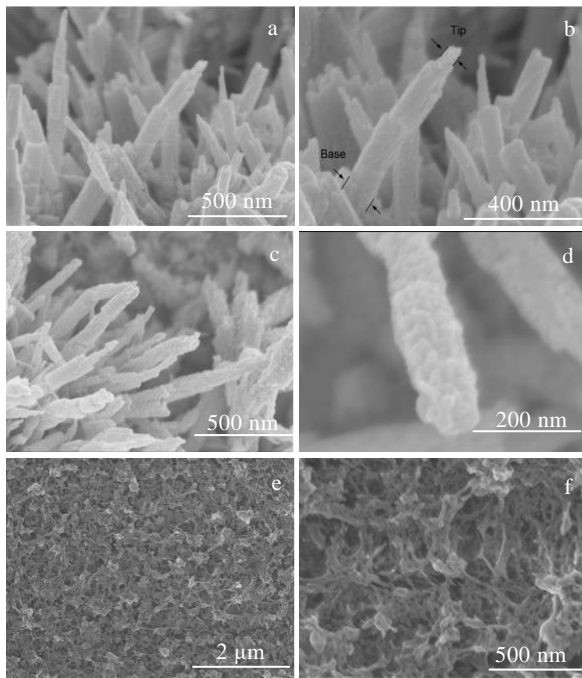


图 24 WO_3 纳米棒, $WO_3/PEDOT$ 核/壳纳米线阵列和 PEDOT 薄膜 SEM 照片

Fig. 24 SEM images of WO_3 nanorod (a, b), $WO_3/PEDOT$ core/shell nanorod array (c, d), and PEDOT film (e, f)^[65]

Kateb 等^[68]合成的 $ZnO-PEDOT$ 核-壳纳米管阵列薄膜微观结构如图 26 所示,在 2.2 ms 的超快切换时间内显示出 54% 的高对比度,获得了 $234\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ 的高着色效率, $2.01 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$ 的超高扩散系数和电化学稳定性。这些使 PEDOT 纳米管成为了低功率,长期稳定和透明显示器的极佳候选者。

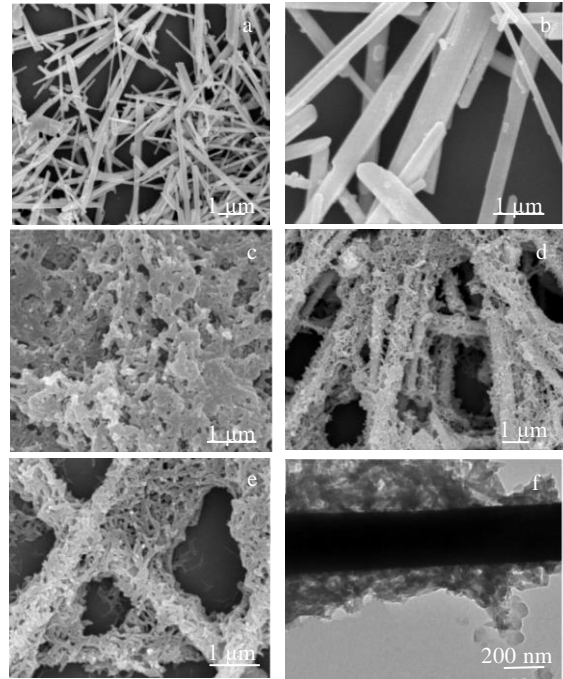


图 25 ATO/TiO_2 纳米棒、PANI、 $ATO/TiO_2@PANI$ 纳米复合材料的 SEM 照片和 $ATO/TiO_2@PANI$ 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig.25 SEM images of ATO/TiO_2 nanorods (a, b), pure PANI (c), $ATO/TiO_2@PANI$ nanocomposites (d, e) and TEM image of $ATO/TiO_2@PANI$ nanocomposites (f)^[67]

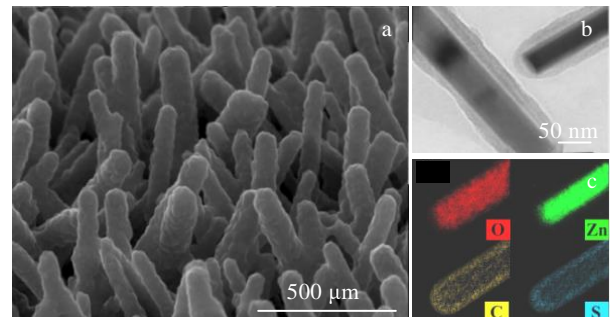


图 26 $ZnO-PEDOT$ 核壳纳米管倾斜 FESEM, TEM 照片和 EDS 能谱图

Fig. 26 Tilt FESEM (a), TEM (b) images and EDS mapping (c) of $ZnO-PEDOT$ core-shell NWs^[68]

核壳结构的复合电致变色薄膜在着色效率, 电化学响应时间等方面具有明显改善, 特别是无机材料与导电聚合物结合的核壳结构薄膜, 能够充分发挥无机材料的稳定性和导电聚合物的功能性, 实现 2 种材料的协同效应, 使薄膜响应时间大幅缩短, 光学对比度, 着色效率和稳定性大幅提高。另外, 可以通过调节施加的电压和有机纳米壳的沉积来调节混合纳米棒的着色程度和光学对比度。对核壳材料的不同性质调控顺应了材料功能多样化的发展趋势和要求。这些独特的结构为增强具有多种过渡金属氧化物复合材料的性能提供了参考^{[69],[70]}。

5 总结与展望

大量实验结果表明, 由于具有更大的比表面积, 更多的活性位点以及更短的离子扩散路径, 加之材料之间的协同促进作用, 通过纳米结构优化调控所制备的微纳异质结构复合薄膜, 特别是有机/无机复合材料, 表现出比单一材料平面薄膜更高的着色效率以及更快的响应速度, 显著改善了薄膜的电致变色性能, 充分显示了微纳结构薄膜的优势。然而, 异质结构复合薄膜并没有体现出响应时间, 着色效率, 循环稳定性以及环境适应性等同步优良的性能。在研究过程中, 可从如下 3 方面尝试新技术新方法突破技术瓶颈, 助力电致变色材料产业化发展。

1) 薄膜多次循环后失效的本质原因是离子注入后没有完全抽出, 导致薄膜褪色不充分, 因此在研究离子快速充分嵌入薄膜的同时还应重视提升离子高效脱嵌的能力。改善薄膜的快速彻底褪色性能, 提升薄膜循环稳定性。

2) 目前薄膜与基体粘结力不强, 导致薄膜容易脱落失效。研究电极材料稳定性和环境适用性对电致变色薄膜的产业化应用具有重要意义。通过物理或化学手段改变基底表面微纳结构等方式增加基体亲水性, 制备具有胶性粘结力较强的凝胶, 或开发能够精准控制薄膜微纳结构且适合大面积高效成膜的新型薄膜制备工艺等都将有助于提升薄膜稳定性, 促进电致变色技术商业化发展。

3) 核壳结构复合材料的性能提升较为显著, 说明次类结构具有一定的优异性, 因此, 可在此基础上尝试多核壳结构材料的开发和性能测试。另外, 金属有机框架(MOF)材料具有结构多样性和可设计性, 且 MOF 化合物框架大都具有一定柔性, 同时, 多孔 MOF 材料可体现出更加丰富的表面物理化学性质。因此, 除结构微纳化之外, 还可尝试将 MOF 材料应用于电致变色薄膜的制备, 有望在电致变色薄膜的技术

瓶颈实现突破。

种种研究表明, 电致变色和储能可集成在同一材料或器件中, 受此启发, 电致变色器件的功能和用途可以多样化, 反之, 电致变色材料的制备与改善也可借鉴锂电池、超级电容等储能器件电极的先进技术, 从而有利于指导和制备电致变色效率更高的材料和器件。

参考文献 References

- [1] Deb S K. *Applied Optics*[J], 1969, 8(S1): 192
- [2] Deb S K, Chopoorian J A. *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 37(13): 4818
- [3] Deb S K. *Philosophical Magazine*[J], 1972, 27(4): 801
- [4] Jia Hanxiang, Cao Xun, Jin Pingshi. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2020, 35(5): 511
- [5] Xiong S X, Yin S, Wang Y et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2017, 221: 41
- [6] Zhou K L, Wang H, Jiu J T et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2018, 345: 290
- [7] Deb K S. *Philosophical Magazine*[J], 1973, 27(3): 801
- [8] Crandall R S, Wojtowicz P J, Faughnan B W. *Solid State Communications*[J], 1976, 18: 1409
- [9] Zhang Jinwei(张金伟), Diao Xungang(刁训刚), Ma Rong(马荣) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 914
- [10] Marie Bourdin, Issam Mjeiri, Aline Rougier et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 823: 153 690
- [11] Peng Mingdong(彭明栋), Zhang Yuzhi(章俞之), Song Lixin(宋力昕) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(3): 287
- [12] Rakibuddin M, Kim H. *New Journal of Chemistry*[J], 2017, 41(24): 15 327
- [13] Zhi M, Huang W, Shi Q et al. *RSC Advances*[J], 2016, 6: 67 488
- [14] Fan Yun(范芸), Tang Wu(唐武), Weng Xiaolong(翁小龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(9): 1570
- [15] Eren E, Alver C, Yurdabak Karaca G et al. *Synthetic Metals*[J], 2017, 235: 115
- [16] Lu Shujuan, Wang Chang, Zhao Bowen et al. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2017, 32(2): 185
- [17] Wang Meihan(王美涵), Wen Jiaying(温佳星), Chen Yun(陈韵) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2018, 33(12): 1303
- [18] Cheng W, Baudrin E, Dunn B et al. *Journal of Materials*

- Chemistry*[J], 2001, 11(1): 92
- [19] Yang L, Ge D, Zhao J *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2012, 100: 251
- [20] Tong Z, Yang H, Na L *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(13): 3159
- [21] Li L, Steiner U, Mahajan S. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(34): 7131
- [22] Martin J, Jack M, Hakimian A *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 9: 217
- [23] Liu Y, Jia C, Wan Z *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2015, 132(1-2): 467
- [24] Xia X H, Tu J P, Zhang J *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(1): 186
- [25] Nguyen T D, Yeo L P, Ong A J *et al. Materials Today Energy*[J], 2020(18): 100 496
- [26] Wang J, Khoo E, Lee P S *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(37): 14 306
- [27] Hong G C, Jung Y H, Kim D K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 88: 1684
- [28] Huang K, Zhang Q, Yang F *et al. Nano Research*[J], 2010, 3(4): 281
- [29] Mjeiri I, Mancieru L M, Gaudon M *et al. Solid State Ionics*[J], 2016, 292: 8
- [30] Chu J, Kong Z, Lu D *et al. Materials Letters*[J], 2016, 166: 179
- [31] Yu H , Li Y, Zhao L *et al. Materials Letters*[J], 2016, 169: 65
- [32] Chen Y, Wang Y, Sun P *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 10: 1039
- [33] Zhang J H, Cai G F, Zhou D *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2: 7013
- [34] Yue Yanfang, Li Haizeng, Li Kerui *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2017, 32(9): 949
- [35] Pan Jianbo, Zheng Rongzong, Wang Yi *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2020, 207(C): 110 337
- [36] Tian Y, Li Z, Dou S *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 337: 63
- [37] Wen Hao, Liu Zhifu, Yang Qunbao *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2012, 27(1): 74
- [38] Zhang J, Tu J P, Xia X H *et al. Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(14): 5492
- [39] Cai G F, Tu J P, Zhou D *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 124: 103
- [40] Zhu J, Wei S, Zhang L *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 21(2): 342
- [41] Wei H, Yan X, Wu S *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(47): 25 052
- [42] Ma Longjian, Li Yongxiang, Yu Xiaofeng *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2008, 10(92): 1253
- [43] Zhu J, Wei S, Zhang L *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(39): 16 335
- [44] Svegl F, Vuk A S, Hajzeri M *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2012, 99: 14
- [45] Yu H, Li Y, Zhao L *et al. Materials Letters*[J], 2016, 169(15): 65
- [46] Ma D Y, Shi G Y, Wang H Z *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 33(2): 13 541
- [47] Najafi Ashtiani H, Gholipour S, Rahdar A. *Journal of Molecular Structure*[J], 2018, 1169(5): 25
- [48] Bi Z, Li X, Chen Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 227(10): 61
- [49] Tang K, Zhang Y, Shi Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 330 (10): 135 189
- [50] Tacconi N R D, Chenthamarakshan C R, Wouters K L *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2004, 566(2): 249
- [51] Gui Y, Blackwood D J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(14): E191
- [52] Huang B R, Lin T C, Liu Y M. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2015, 133: 32
- [53] Cai G, Tu J, Zhou D *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(13): 6690
- [54] Zhang Jiaheng, Tu Jiangping, Zhou Ding *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2: 10 409
- [55] Deepa M, Kar M, Agnihotry S. *Thin Solid Films*[J], 2004, 468(1-2): 32
- [56] Cai G F, Zhou D, Xiong Q Q *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2013, 117: 231
- [57] Shen W, Huo X, Zhang M *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 146 034
- [58] Zhou D, Xie D, Shi F *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 460(15): 200
- [59] Tang K, Zhang Y, Shi Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 498(31): 143 796
- [60] Chen Yongbo, Li Xiaomin, Bi Zhijie *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 251(10): 546
- [61] Wei H, Yan X, Wu S *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(47): 25 052
- [62] Movaffaq, Kateb, Vahid *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2013, 112: 57

- [63] Su J, Feng X, Sloppy J D *et al.* *Nano Letters*[J], 2011, 11(1): 203
- [64] Cai G F, Tu J P, Zhou D *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2014, 122: 51
- [65] Shi Yingdi, Zhang Yong, Tang Kai *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 355(1): 942
- [66] Kun Z, Na L, Xiaoxuan M *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2018, 825(15): 16
- [67] Zhang S, Chen S, Yang F *et al.* *Organic Electronics*[J], 2019, 65: 341
- [68] Kateb M, Safarian S, Kollahdouz M *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2016, 145: 200
- [69] Li Xuewu, Li Jingsong, Shi Tian *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 12 911
- [70] Li Xuewu, Shi Tian, Li Ben *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 183(5): 108 152

Progress in Inorganic Composite Nanomaterial Electrochromic Film

Xu Kejun, Wang Liuying, Liu Gu, Ge Chaoqun, Wang Long, Wang Weichao

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: The development of films with good cycle stability, fast coloring / fading response and high coloring efficiency is research focus of electrochromic materials. Compared with the organic materials, inorganic materials have stronger stability and better practicability. The electrochromic properties can be effectively improved by constructing micro-nano structural active films with high porosity, low resistivity, large specific surface area and multiple active sites. In this paper, the principle of electrochromic devices is described. The performance advantages and development status of inorganic electrochromic thin films with special micro-nano structures such as mesoporous structure, nano-array structure and core-shell structure are introduced in detail. Furthermore, the bottleneck problems and future research and development trends of micro-nanostructure thin films are discussed. It is helpful to expand the research ideas accurately and play a guiding role in promoting the development and application of inorganic electrochromic materials.

Key words: electrochromic; inorganic material; micro-nano structure; research progress

Corresponding author: Liu Gu, Ph. D., Associate Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, E-mail: liugu5032@163.com