

TiO₂ 基底对 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜 电致变色性能的影响

Effect of TiO₂ substrate on electrochromic
properties of MoO₃/TiO₂ composite films

成 明,杨继凯,郝志旭,亢嘉琪,王 新,王国政,宦克为

(长春理工大学 理学院,长春 130022)

CHENG Ming, YANG Ji-kai, HAO Zhi-xu, KANG Jia-qi,

WANG Xin, WANG Guo-zheng, HUAN Ke-wei

(School of Science, Changchun University of Science and

Technology, Changchun 130022, China)

摘要: 采用水热法首先在导电玻璃上制备 TiO₂ 纳米线,随后电沉积涂覆 MoO₃ 薄膜,成功制备 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜。利用电化学测试与光谱测试,得到 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的扩散系数、着色/退色的响应时间、光密度、电致变色可逆性和着色效率等参数,研究不同水热生长时长 TiO₂ 纳米线基底对 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的电致变色性能的影响。结果表明:水热生长 6 h TiO₂ 纳米线的 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜具有最佳的电致变色性能,扩散系数为 $2.86 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,可逆性值为 60.88%,光密度为 0.41,着色效率达到 $124.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,着色和退色响应时间分别为 13.53 s 和 12.65 s。

关键词: 薄膜;电致变色;电化学测试;TiO₂;MoO₃

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000749

中图分类号: O646;O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)10-0163-06

Abstract: TiO₂ nanowires were prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass by hydrothermal synthesis, and then the MoO₃/TiO₂ composite films were prepared by electrodepositing MoO₃ films onto TiO₂ nanowire arrays. The parameters such as diffusion coefficient (D), the responding time of colored and bleached, optical density (ΔOD), electrochromic reversibility and coloration efficiency of MoO₃/TiO₂ composite film were obtained by electrochromical measurement technologies and spectrum tests. The effect of TiO₂ nanowire substrates with different hydrothermal growth time on the electrochromic properties of MoO₃/TiO₂ composite films was studied. The results show that the MoO₃/TiO₂ composite films with 6 hours of hydrothermal growth TiO₂ nanowires have the best electrochromic properties. The diffusion coefficient is $2.86 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, the cyclic reversibility is 60.88%, the optical density is 0.41, the coloring efficiency reaches $124.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, and its responding time of colored and bleached is 13.53 s and 12.65 s.

Key words: thin film; electrochromism; electrochromic measurement; TiO₂; MoO₃

近年来纳米科学飞速发展,相继报道了各种功能的纳米材料^[1-2]。而纳米结构的电致变色材料在施加电压时展现出可逆的光学特性变化,使其在光学智能窗、显示装置和自调光后视镜等领域^[3-5]都有广泛的应用。WO₃, TiO₂, MoO₃ 等过渡金属氧化物都是常见的电致变色材料^[6-10]。TiO₂ 纳米线在一维纳米材料中受到广泛关注,其纳米线状结构为电子提供了传输路径,增加了电子的传输速率^[11]。此外,其高的比表面积,可以使电解质渗透,并缩短 TiO₂ 主体内的质子扩散路径。但 TiO₂ 的离子调节力弱^[12],电致变色性

能对比其他过渡金属氧化物并不优秀,不是最佳的电致变色材料选择,通常与其他材料复合以提高其电致变色性能。MoO₃ 是具有良好电致变色性能的材料之一,其正交相 α -MoO₃ 的离子存储能力非常优秀,分层结构对离子的注入/抽出能力起到了促进作用^[13-14]。文献[15-17]报道了用各种液相和气相合成技术来合成不同形态的 MoO₃。Yao 课题组^[18]利用电化学沉积技术制备了均匀的 MoO₃ 薄膜,能够控制膜的生长,沉积非常薄的 MoO₃ 层,这种方法可以实现纳米结构上的均匀覆盖。但电沉积方法制备的 MoO₃ 薄膜的附

着力很弱,对电致变色器件的使用寿命有着严重的影响。 TiO_2 纳米线薄膜具有大的比表面积和一定的粗糙度,以其作为基底沉积 MoO_3 薄膜,可以明显改善 MoO_3 薄膜的稳定性,延长器件使用寿命,同时 MoO_3 也可以提高 TiO_2 纳米线的电致变色性能。目前, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜电致变色性能的研究局限在不透明基底以及无基底粉末等。Shrestha 等^[19] 利用阳极氧化法,以 Ti-Mo 合金板作为基材,制备出 TiO_2 - MoO_3 复合氧化物纳米管,其电致变色性能比单一的 TiO_2 纳米管更加优异,可是基底是不透明的合金板,限制了器件在变色玻璃和显示器等领域的应用。Li 等^[20] 采用水热法,制备了 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 核壳结构纳米粉末,虽然电致变色性能提高,但是这种无基底粉末状的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 应用在变色器件上的难度很大。本工作采用水热法在导电玻璃(fluorine-doped tin oxide, FTO)上生长不同长度 TiO_2 纳米线,再采用电沉积法,涂覆相同的 MoO_3 纳米薄膜,制备出 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜。研究了不同 TiO_2 纳米线长度对复合薄膜电致变色性能的影响。对制备的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)、计时电流(chronoamperomet, CA)、计时电量(chronocoulometry, CC)的测量,利用紫外分光光度计(UV-Vis)对其透过率的变化进行研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

无水高氯酸锂、碳酸丙烯酯(纯度 99.9%)、钼酸钠(纯度 99%)、浓盐酸(质量分数 36%)、氢氧化钠、钛酸丁酯(纯度 98%)、钼酸钠(纯度 99%)和无水乙醇(质量分数 99.5%),均购自阿拉丁试剂公司。氮气,购自长春新光气体有限公司。实验室自制去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 水热生长 TiO_2 纳米线

将尺寸为 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 FTO 置于 NaOH 的饱和乙醇溶液中,超声清洗 15 min,再用去离子水冲洗,吹干备用。按照文献^[21]报道的水热方法制备 TiO_2 纳米线,取 40 mL 去离子水倒入烧杯,依次加入 40 mL 的盐酸和 1 mL 钛酸丁酯,搅拌 30 min,待用;将 FTO 导电面朝下放入装有 4 mL 混合溶液的水热釜中,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下分别生长不同时间($x=4, 6, 8\text{ h}$),再将样品放入马弗炉中,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min。

1.2.2 电沉积法涂敷 MoO_3 薄膜

利用三电极体系的 LK98C 电化学工作站,将生长时长分别为 4, 6 h 和 8 h 的 TiO_2 纳米线作为基底,放

入 pH 值为 4、浓度为 0.05 mol/L 的钼酸钠溶液中,使用双阶跃计时电流法,在 $0\sim 0.7\text{ V}$ 的电压下分别沉积 30 s, 8 个循环。在 MoO_3 沉积厚度相同的情况下,不同水热时长(4, 6, 8 h)的复合薄膜样品标记为 TM1, TM2, TM3。去离子水冲洗, N_2 吹干,将复合薄膜置于马弗炉中 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min。

1.2.3 表面形貌和晶型结构表征

使用 SNE4500M 扫描电子显微镜,观察复合薄膜样品的表面形貌;通过 D8 FOCUS X 射线衍射仪进行复合薄膜样品的 XRD 表征。

1.2.4 电致变色性能测试

对 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜分别进行循环伏安、计时电流、计时电量、透过率、漫反射和变色响应等测试。

2 结果与分析

2.1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的形貌

图 1 为水热生长 4, 6, 8 h 的 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 复合薄膜的 SEM 图,其中插图是单一 TiO_2 纳米线图。可以看出, TiO_2 纳米线良好地生长在 FTO 上,并随着生长时长的增加,纳米线直径越来越大,生长 4 h 的细丝状纳米线逐渐变粗,生长 8 h 的顶端是四方形的,直径约为 80 nm。 MoO_3 薄膜已经均匀覆盖在 TiO_2 纳米线上,随着纳米线直径的增加, MoO_3 膜明显填充在 TiO_2 纳米线的孔隙之间,导致孔隙越来越小。

2.2 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的晶体结构

图 2 为 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 X 射线衍射谱图。可以发现, TiO_2 的衍射峰 2θ 为 $37^\circ, 54^\circ, 63^\circ, 69^\circ$, 这与金红石相 TiO_2 (JCPDS No. 75-1748) 的衍射峰相同,说明制备的基底为金红石相 TiO_2 纳米线;衍射峰与 MoO_3 (JCPDS No. 75-0912) 相匹配,其中 24.3° 的衍射峰对应 α 相 MoO_3 的 (110) 面,说明沉积的 MoO_3 薄膜为 α - MoO_3 ;复合薄膜样品的衍射峰同时具有金红石相 TiO_2 的衍射峰和 α - MoO_3 的衍射峰,表明已经成功制备出 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜。

2.3 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的电化学性能

所有的电化学测试均在 1 mol/L 的 LiClO_4/PC 电解液中进行, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜作为工作电极, Pt 网为对电极, Ag/AgCl 为参比电极,对 Li^+ 和电子同时的插入/抽出进行研究。所有的薄膜样品在施加电压时,其光学特征都会发生改变,这是由于 Li^+ 的注入/抽出会使薄膜显示出着色到漂白的变化:在施加负电位时,复合薄膜中的 Ti^{4+} 和 Mo^{6+} 吸收电解液中的电子,被还原为 Ti^{3+} 和 Mo^{5+} ,薄膜颜色发生改变;在施加正电位时, Ti^{3+} 和 Mo^{5+} 同时被氧化为 Ti^{4+} 和

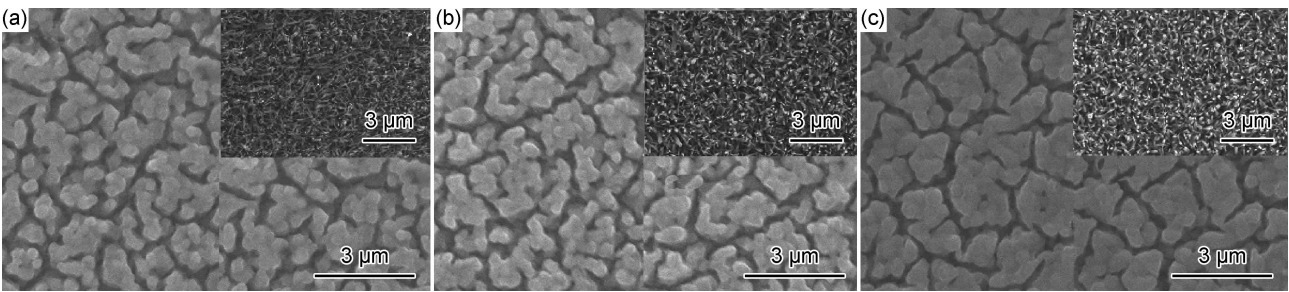


图 1 不同水热时长的 TiO₂ 纳米线沉积 MoO₃ 复合薄膜的 SEM 图(插图为对应单一 TiO₂ 纳米线)
(a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h

Fig. 1 SEM images of MoO₃/TiO₂ composite films with different lengths of TiO₂ nanowires coated with the MoO₃ film
(the insets are single TiO₂ nanowires) (a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h

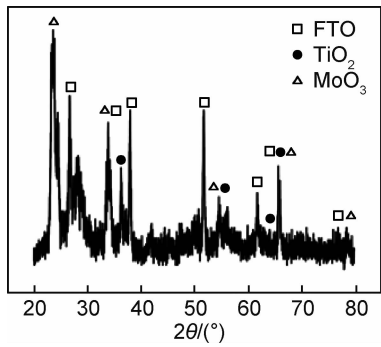


图 2 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的 X 射线衍射谱图
Fig. 2 XRD pattern of the MoO₃/TiO₂ composite films

Mo⁶⁺, 薄膜颜色恢复为退色状态。MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的电化学反应为 TiO₂-MoO₃ + *x*Li⁺ + *x*e⁻ ↔ Li_{*y*}TiO₂-Li_{*z*}MoO₃, 其中 *x* 为再进行着色和退色过程中电解液中参与反应的 Li⁺ 数和电子数, *y* 为 TiO₂ 吸收的 Li⁺ 数, *z* 为 MoO₃ 吸收的 Li⁺ 数。

2.3.1 循环伏安测试

图 3 为水热生长不同时长的 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜在 -1~1 V 电压、50 mV/s 扫描速率的循环伏安曲线。可知, 复合薄膜的峰值电位随着 TiO₂ 纳米线的生长时长增加而逐渐向正电位方向偏移, 说明电致变

色可在施加更低的电压下实现。而 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜均显示出高的电流密度, 其中 TM2 样品显示出最高的电流峰值及闭合面积, 表明其具有更大的 Li⁺ 插层, 在反向电位扫描期间会有更多的 Li⁺ 和电子插入。使用 Randles 方程计算具有不同水热时长 TiO₂ 纳米线的复合薄膜扩散系数 *D*^[22], 根据图 3 循环伏安峰值电流计算得到 TM1, TM2 和 TM3 的扩散系数分别为 2.13×10⁻¹², 2.86×10⁻¹², 2.54×10⁻¹² cm²·s⁻¹ (表 1)。其中 TM2 样品的扩散系数最高, 说明 TM2 样品的离子迁移率高, 能容纳更多的 Li⁺ 和电子, 电致变色性能最佳。

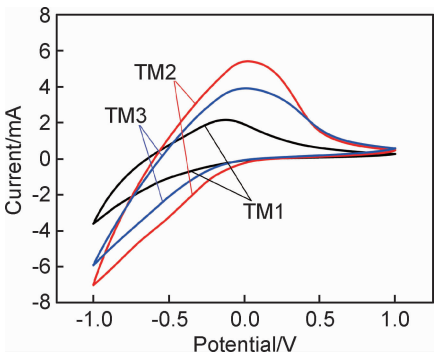


图 3 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammogram for MoO₃/TiO₂ composite films

表 1 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的电化学性能参数

Sample	Diffusion coefficient/ (10 ⁻¹² cm ² ·s ⁻¹)	Reversibility/ %	Response time/s		ΔOD	Coloration efficiency/ (cm ² ·C ⁻¹)
			<i>t</i> _c	<i>t</i> _b		
TM1	2.13	41.76	16.13	14.64	0.28	86.74
TM2	2.86	60.88	13.53	12.65	0.41	124.49
TM3	2.54	59.22	14.87	13.08	0.39	109.33

图 4 为 TM2 样品循环伏安测试第 1 个周期和第 100 个周期的曲线。发现二者的曲线变化并不明显, 说明以 TiO₂ 纳米线复合 MoO₃ 薄膜的稳定性非常优异, 延长了其在电致变色器件上的使用寿命。

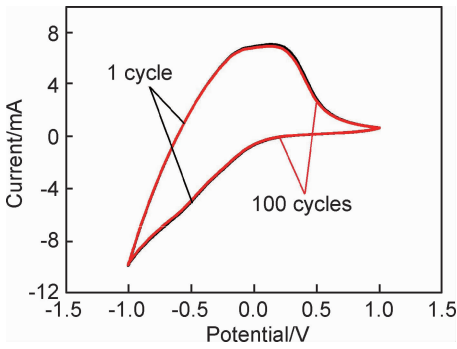


图 4 TM2 样品循环伏安测试循环第 1 圈和第 100 圈的曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram at 1 cycle and 100 cycles of TM2 samples

2.3.2 计时电流测试

薄膜着色/退色响应时间的快慢对电致变色器件的应用能力至关重要,为了确定响应时间,对薄膜进行计时电流测试。图 5 为 TM1, TM2 和 TM3 复合薄膜在 $-1\sim 1$ V 电压时分别保持 50 s,以 50 mV/s^{-1} 的扫

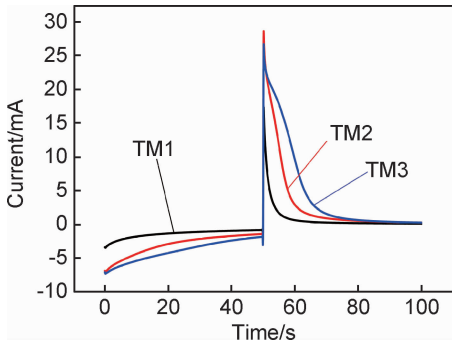


图 5 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的计时电流曲线

Fig. 5 Chronoamperometric curves for $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ composite films

描速率进行测试的电流变化曲线。样品的响应时间定义为材料由着色状态转为退色状态的 95% 时所用的时间^[23]。表 1 给出了不同水热时长 TiO_2 纳米线涂覆 MoO_3 薄膜样品的响应时间,其中 t_c 为着色时间, t_b 为退色时间。可知,所有样品的退色时间均比其着色时间短,其中 TM2 样品的着色时间和退色时间分别为 13.53 s 和 12.65 s,显示出最快的着色/退色响应时间。

2.3.3 计时电量测试

为了研究薄膜在电致变色时 Li^+ 插入和抽出过程的可逆性,通过计时电量法进行测试。图 6 为不同水热时长 TiO_2 纳米线涂覆 MoO_3 薄膜的计时电量曲线和电量 Q 与 $t^{1/2}$ 的 Anson 图。图 6(a) 为 1.0 V 和 -1.0 V 电压下保持 50 s 时, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜样品插入/抽出电量的变化曲线。抽出电量 (Q_{di}) 与注入电量 (Q_i) 的比值被定义为薄膜的可逆性值,比值越高,样品的可逆性越好。由表 1 可知, TM2 样品的电致变色可逆性最佳,可逆性值为 60.88%, 而 TM3 样品的电致变色可逆性值为 59.22%, 可逆性降低。

采用科特雷尔方程对计时电量法数据进行研究,可以观察电量与时间的线性关系。图 6(b) 为不同水热时长 TiO_2 纳米线涂覆 MoO_3 薄膜的电量 Q 与 $t^{1/2}$ 的 Anson 图,给出了电量对时间的线性依赖,证实了反应过程为扩散控制。随着反应时间的增加,电量变负的趋势越明显,扩散系统越好^[24-25],可以看出 TM2 样品的扩散反应较好,这与循环伏安测试计算出的扩散系数的研究结果相一致。

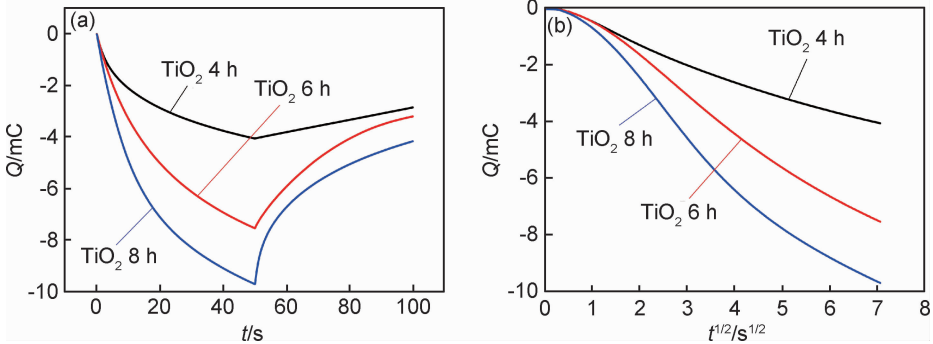


图 6 不同水热时长 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的计时电量曲线(a),电量 Q 与 $t^{1/2}$ 的 Anson 图(b)

Fig. 6 Chronocoulometric curves(a) and charge Q vs $t^{1/2}$ Anson plot(b) for $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ composite films with different lengths

2.4 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的光学特性

光密度(optical density, OD)变化值和着色效率(coloration efficiency, CE)是衡量材料电致变色性能的重要参数。光密度变化是指在某一波长下,着色光密度与退色光密度的差值。

$$\Delta\text{OD} = \lg(T_b/T_c) \tag{1}$$

式中 T_b 和 T_c 分别是在某一特定波长下样品在退色和着色状态下的透过率。

$$\text{CE} = \Delta\text{OD}/Q_i \tag{2}$$

为了计算得到材料光密度变化值和着色效率,对

MoO₃/TiO₂ 复合薄膜进行透过率测试,见图 7,本工作均选定 $\lambda=630$ nm 处薄膜在着色、退色状态下的透过率。根据图 7 可计算出光密度和着色效率的值(见表 1),其中, TM2 样品的光密度为 0.41,着色效率为 $124.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,是所有样品中电致变色效果最好的。

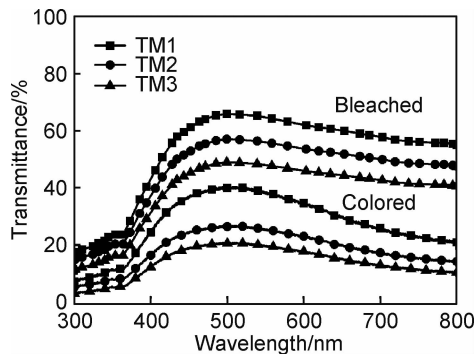


图 7 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜在着色和退色状态下的透射光谱

Fig. 7 Transmittance spectra of MoO₃/TiO₂ composite films under colored and bleached states

从电致变色性能测试分析来看,水热生长 6 h 的 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜,在响应时间、可逆性、光密度和着色效率等电致变色性能方面均比其他不同条件的复合薄膜优异。随着 TiO₂ 纳米线生长时长的增加,复合薄膜的电致变色性能都逐渐降低。这可能是因为:(1)随着 TiO₂ 纳米线生长时长的增加,纳米线的长度逐渐变长,过长的纳米线会增加 Li⁺ 的传输路径,阻碍 Li⁺ 的注入/抽出;(2)TiO₂ 纳米线的直径随着 TiO₂ 纳米线生长时长的增加而变大,涂覆 MoO₃ 层后,薄膜表面的孔隙越来越小,使得 Li⁺ 与复合薄膜表面的相互作用减少,电致变色性能下降。

3 结论

(1)采用水热法在导电玻璃上制备 TiO₂ 纳米线,并在其上电沉积涂覆 MoO₃ 薄膜,成功制备了 MoO₃/TiO₂ 复合薄膜。

(2)MoO₃/TiO₂ 复合薄膜的循环可逆性、着色效率、响应时间皆优于单一的 TiO₂ 纳米线和 MoO₃ 薄膜。

(3)水热生长 6 h 的 TiO₂/MoO₃ 复合薄膜具有最佳的电致变色性能和循环稳定性,扩散系数为 $2.86 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,可逆性值为 60.88%,光密度为 0.41,着色效率达到 $124.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$,着色和退色响应时间分别为 13.53 s 和 12.65 s。

参考文献

[1] KUMAR A, AHLUWALIA P K. Electronic structure of transi-

tion metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) from *ab-initio* theory: new direct band gap semiconductors[J]. European Physical Journal B, 2012, 85: 186-192.

- [2] RAMASUBRAMANIAM A, NAVEH D, TOWE E. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides[J]. Physical Review B, 2011, 84(20): 3239-3247.
- [3] KAMALISARVESTANI M, SAIDUR R, MEKHILEF S, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 26: 353-364.
- [4] VASILYEVA S V, BEAUJUGE P M, WANG S, et al. Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1022-1032.
- [5] ROSSEINSKY D R, MORTIMER R J. Electrochromic systems and the prospects for devices[J]. Advanced Materials, 2001, 13(11): 783-793.
- [6] WANG J, KHOO E, LEE P S, et al. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(37): 14306-14312.
- [7] YANG Y A, CAO Y W, LOO B H, et al. Microstructures of electrochromic MoO₃ thin films colored by injection of different cations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(47): 9392-9396.
- [8] LI H, VIENNEAU G, JONES M, et al. Crack-free 2D-inverse opal anatase TiO₂ films on rigid and flexible transparent conducting substrates: low temperature large area fabrication and electrochromic properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(37): 7804-7810.
- [9] 张曼莉,邱长军,蒋艳林,等.激光原位合成 Al₂O₃-TiO₂ 复合陶瓷涂层组织结构与性能[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 57-65.
ZHANG M L, QIU C J, JIANG Y L, et al. Microstructure and properties of laser *in-situ* synthesized Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2): 57-65.
- [10] 陈翔,燕绍九,王楠,等.δ-MnO₂ 纳米片的制备、表征及电化学性能[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 49-55.
CHEN X, YAN S J, WANG N, et al. Fabrication, characterization and electrochemical behavior of δ-MnO₂ nanoflakes[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(2): 49-55.
- [11] GHICOV A, YAMAMOTO M, SCHMUKI P. Lattice widening in niobium-doped TiO₂ nanotubes: efficient ion intercalation and swift electrochromic contrast[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(41): 7934-7937.
- [12] SHIN J Y, JOO J H, SAMUELIS D, et al. Oxygen-deficient TiO₂-δ nanoparticles *via* hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(3): 543-551.
- [13] OU J Z, CAMPBELL J L, YAO D, et al. *In situ* Raman spectroscopy of H₂ gas interaction with layered MoO₃[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(21): 10757-10763.
- [14] 李高峰,李智敏,宁涛,等.锂离子电池正极材料表面包覆改性研

- 究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(9): 23-30.
- LI G F, LI Z M, NING T, et al. Research progress of cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(9): 23-30.
- [15] PRASAD A K, KUBINSKI D J, GOUMA P I. Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO_3 thin film gas sensors for selective ammonia detection[J]. Sensors and Actuators: B, 2003, 93(1): 25-30.
- [16] NAVAS I, VINODKUMAR R, LETHY K J, et al. Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by RF magnetron sputtering and subsequent annealing[J]. Journal of Physics: D, 2009, 42(17): 175305-175313.
- [17] SICILIANO T, TEPORE A, FILIPPO E, et al. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2): 687-691.
- [18] YAO D D, OU J Z, LATHAM K, et al. Electrodeposited α - and β -phase MoO_3 films and investigation of their gasochromic properties[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(4): 1865-1870.
- [19] SHRESTHA N K, NAH Y C, TSUCHIYA H, et al. Self-organized nano-tubes of TiO_2 - MoO_3 with enhanced electrochromic properties[J]. Chemical Communications, 2009, 2009(15): 2008-2010.
- [20] LI N, LI Y, LI W, et al. One-step hydrothermal synthesis of TiO_2 @ MoO_3 core-shell nanomaterial: microstructure, growth mechanism, and improved photochromic property[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(6): 3341-3349.
- [21] SUN P, ZHANG X, LIU X, et al. Growth of single-crystalline rutile TiO_2 nanowire array on titanate nanosheet film for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(13): 6389-6393.
- [22] KHARADE R R, PATIL S P, MANE R M, et al. Synthesis and electrochromic application of surfactants tailored WO_3 nanostructures[J]. Optical Materials, 2011, 34(1): 322-326.
- [23] BRIGOULEIX C, TOPART P, BRUNETON E, et al. Roll-to-roll pulsed dc magnetron sputtering deposition of WO_3 for electrochromic windows[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(13/14): 1931-1936.
- [24] KHARADE R R, MALI S S, PATIL S P, et al. Enhanced electrochromic coloration in Ag nanoparticle decorated WO_3 thin films[J]. Electrochimica Acta, 2013, 102: 358-368.
- [25] KHARADE R R, MALI S S, MOHITE S S, et al. Hybrid physicochemical synthesis and electrochromic performance of WO_3/MoO_3 thin films[J]. Electroanalysis, 2014, 26(11): 2388-2397.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(51502023, 11874091); 吉林省科技厅研发项目(20200201077JC, 20190701024GH, 20180201033GX, 20190302125GX); 吉林省教育厅项目(JJKH20181103KJ, JJKH20190588KJ, JJKH20200777KJ)
- 收稿日期:**2018-06-20; **修订日期:**2019-11-14
- 通讯作者:**杨继凯(1982—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为光催化、电致变色等, 联系地址: 吉林省长春市长春理工大学东校区二教 503 (130022), E-mail: jikaiyang0625@163.com

(本文责编: 王 晶)