

# 精细化工®

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



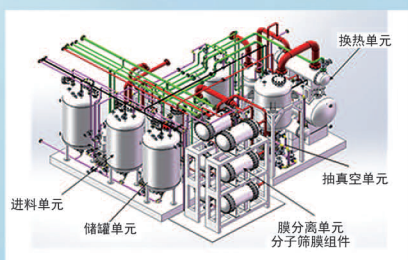
扫描二维码关注我们

## 《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

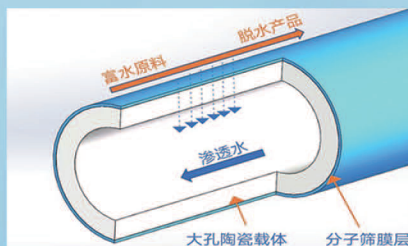


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

功能材料

# 基于 $WO_3$ - $MoO_3$ 和 $TiO_2$ /CdS 复合电极的光电致变色器件

郑刘梦晗<sup>1</sup>, 夏团结<sup>2</sup>, 杨继凯<sup>1\*</sup>, 彭兵兵<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学 重庆研究院, 重庆 400000; 2. 上海航天控制技术研究所, 上海 201100)

**摘要:** 以导电玻璃为基底, 通过水热法制备  $WO_3$ - $MoO_3$  薄膜, 采用循环伏安、计时电量、计时电流、电化学阻抗测试方法对其电致变色性能进行测试; 通过水热法结合连续离子层沉积法制备了  $TiO_2$ /CdS 复合薄膜, 采用线性循环伏安、瞬态光电流、透过率测试方法对其光电转换性能进行了测试。最后将性能最好的  $WO_3$ - $MoO_3$  薄膜和  $TiO_2$ /CdS 复合薄膜分别作为光电致变色器件的变色阴极、光阳极构建  $WO_3$ / $MoO_3$ - $TiO_2$ /CdS 光电致变色器件。结果表明, 与  $WO_3$ - $TiO_2$ /CdS 器件相比,  $WO_3$ / $MoO_3$ - $TiO_2$ /CdS 光电致变色器件具有较大的光学调制范围 (630 nm 处为 41.99%)、更高的着色效率 (35.787  $cm^2/C$ ), 且光电转换效率 (0.126%) 为  $WO_3$ - $TiO_2$ /CdS 器件 (0.053%) 的 2.38 倍。

**关键词:** 水热法;  $WO_3$ ;  $MoO_3$ ;  $TiO_2$ ; 光电致变色器件; 功能材料

中图分类号: TB383.2; TN383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0787-09

## Photoelectrochromic devices based on $WO_3$ - $MoO_3$ and $TiO_2$ /CdS composite electrodes

ZHENG Liumenghan<sup>1</sup>, XIA Tuanjie<sup>2</sup>, YANG Jikai<sup>1\*</sup>, PENG Bingbing<sup>1</sup>

(1. Chongqing Research Institute of Changchun University of Technology, Chongqing 400000, China; 2. Shanghai Aerospace Control Technology Research Institute, Shanghai 201100, China)

**Abstract:**  $WO_3$ - $MoO_3$  thin films were prepared by hydrothermal method using conductive glass as substrate, and their electrochromic properties were analyzed by cyclic voltammetry, chronocoulometry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. Meanwhile,  $TiO_2$ /CdS composite thin films were synthesized by hydrothermal method combined with continuous ion layer deposition, and their photoelectric conversion properties were tested by linear cyclic voltammetry, transient photocurrent and transmittance.  $WO_3$ - $MoO_3$  thin film and  $TiO_2$ /CdS composite thin film with the best performance were then used as color-changing cathode and photoanode respectively to construct  $WO_3$ / $MoO_3$ - $TiO_2$ /CdS photoelectrochromic device. The results showed that, compared with  $WO_3$ - $TiO_2$ /CdS device,  $WO_3$ / $MoO_3$ - $TiO_2$ /CdS photoelectrochromic device exhibited larger optical modulation range (41.99% at 630 nm), higher coloring efficiency (35.787  $cm^2/C$ ), and its photoelectric conversion efficiency (0.126%) was 2.38 times that of  $WO_3$ - $TiO_2$ /CdS device (0.053%).

**Key words:** hydrothermal method;  $WO_3$ ;  $MoO_3$ ;  $TiO_2$ ; photoelectrochromic devices; functional materials

在全球能源短缺的背景下, 减轻建筑物能源消耗的新型能源技术具有重要意义。据统计, 建筑能源消

耗约占人类能源总消耗的 40%, 因此, 有必要采取更多的方法来降低建筑能源消耗<sup>[1]</sup>。在众多措施中, 光

收稿日期: 2023-05-16; 定用日期: 2023-07-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230393

基金项目: 重庆市自然科学基金项目 (CSTB2022NSCQ-MSX0751); 吉林省教育厅项目 (JKH20220726KJ); 吉林省科技厅项目 (20200201077JC)

作者简介: 郑刘梦晗 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 1554100310@qq.com。联系人: 杨继凯 (1982—), 男, 副教授, E-mail: jikaiyang0625@163.com。

电致变色器件用于制造智能窗这一新型能源技术具有独特的优势,其光阳极产生的能量可直接驱动电致变色部分变色,大大地提高了能源利用效率<sup>[2-5]</sup>。

由  $\text{WO}_3$  变色阴极和染料敏化的  $\text{TiO}_2$  光阳极构建的光电致变色智能窗不需外部电源,可有效通过可逆的颜色变化控制透射光和热辐射的量<sup>[2]</sup>。但单一  $\text{WO}_3$  薄膜存在扩散速率慢、颜色转换慢等缺点,从而影响器件的变色性能<sup>[6-7]</sup>。 $\text{WO}_3$  通过掺杂不同的金属氧化物后会缩短响应时间,同时会形成氧缺陷,提高电导率,从而优化单一  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色性能<sup>[8-10]</sup>。WANG 等<sup>[11]</sup>采用水热法合成的 Mo 修饰有序晶态  $\text{WO}_3$  纳米棒薄膜比单一  $\text{WO}_3$  纳米棒薄膜具有更好的电致变色性能和更大的光学调制范围。WEN 等<sup>[7]</sup>制备并考察了 Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  纳米薄膜,结果表明,Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  纳米薄膜的电致变色性能明显优于纯  $\text{WO}_3$  薄膜,具有快速的开关速率、显著的光学调制范围、高着色效率以及优异的循环稳定性。POOYODYING 等<sup>[12]</sup>设计了 Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜,其作为电致变色器件的阴极显示了最高的着色效率,也显著提升了器件的着色效率和透过率。成明等<sup>[13]</sup>通过水热结合电沉积法制备了  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3$  复合薄膜,此薄膜具有更多的反应活性位点,表现出比单一  $\text{WO}_3$  薄膜更好的电致变色性能。由上述可知,Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜不仅可以提高  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色性能,也可以提高  $\text{WO}_3$  基电致变色器件的电致变色性能。如果将  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜作为光电致变色器件阴极,光电致变色器件将表现出优异的变色性能。复合二-四丁铵-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钌(II)(N719 染料)等光敏染料的  $\text{TiO}_2$  光阳极光学透过率差,对光电致变色器件光调制范围影响巨大,复合 CdS 等量子点敏化剂的  $\text{TiO}_2$  光阳极吸收光谱范围广、光学透过率高、光电转换性能优异,适用于光电致变色器件光阳极<sup>[14-15]</sup>。

综上所述,Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  纳米薄膜作为电极构建  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件,主要针对光电致变色器件的光电转换性能和光电致变色性能进行考察,光阳极产生的能量可直接驱动电致变色部分变色,无需外部电源供电。尽管目前光电致变色器件性能和电致变色器件性能相比还存在一定差距,但解决了变色器件需要外部电源供电的问题。水热法是一种工艺简单、易操作的方法,制备过程中不容易导入杂质,而且产物纯度高、形貌可控、分散均匀;连续离子层沉积法具有易动手操作和制备的薄膜均匀且化学稳定性强等优点。将以上两种方法结合,可以提高电致变色性能和光电转换性能。

本文拟采用水热法来制备不同 Mo 掺杂量的  $\text{WO}_3$  薄膜,考察不同 Mo 掺杂量对  $\text{WO}_3$  薄膜电致变

色性能的影响。采用水热法和连续离子层沉积法来制备  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  光阳极,考察  $\text{TiO}_2$  水热时长对  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合薄膜光电转换性能的影响。含 Cd 元素的光阳极是处在一个封闭状态下的,并不会与外界环境相接触,不会在使用中存在环境风险。将  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜作为阴极、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  作为光阳极构建  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件,并考察其变色性能和光电转换性能,旨在为后续智能窗的研发提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙酮、异丙醇、甲醇、无水乙醇、浓盐酸(质量分数 37%),北京化工厂;二水合钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、钛酸丁酯、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),天津市光复精细化工研究所;钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、四丁基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ ),上海易恩化学技术有限公司;无水  $\text{LiClO}_4$ 、碳酸丙烯酯,上海麦克林生化科技股份有限公司;  $\text{N}_2$ (体积分数 99.999%),长春巨洋气体有限责任公司;去离子水,自制。所有溶剂和化学品均为分析纯,无需进一步纯化即可使用。

VC890D 型万用表,上海怡珠电气有限公司;HJ-1 型磁力搅拌器,金坛区西城新瑞仪器厂;25 mL 水热反应釜,上海壹品科技有限公司;KQ3200DE 型超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;DHG-9035A 型电热电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;OFT-1200X 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;2550 V/PC 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社;S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;E820 型光纤光谱仪,上海复享光学股份有限公司;PLS-SXE300 型氙灯光源,北京泊菲莱科技有限公司。

### 1.2 制备方法

衬底导电玻璃的清洗:将导电玻璃(FTO)切割成  $1.5\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$  大小,将导电玻璃放置在超声波清洗机内,依次用丙酮、异丙醇、甲醇、去离子水各清洗 10 min,用  $\text{N}_2$  吹干,用万用表测试其导电面备用。

#### 1.2.1 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ 薄膜的制备

将 6.5974 g (0.02 mol) 二水合钨酸钠和 0.0353 g ( $2.86\times 10^{-5}$  mol) 钼酸铵(其中,Mo 的掺杂量为 1.0%,以 W 的物质的量计,下同)溶于 100 mL 去离子水中,配制成浓度为 0.2 mol/L 的溶液。用 12 mol/L 盐酸将其 pH 调至 1;然后,向其中加入 30 mL 0.1 mol/L 草酸溶液,连续搅拌 25 min,用移液管取 3.5 mL 混

合液放入 25 mL 聚四氟乙烯内衬中,将一导电玻璃的导电面以 45°角朝下放入内衬中。在 100 °C 电热鼓风干燥箱中水热反应 1 h 后,样品冷却至室温取出,用去离子水反复冲洗。放入温度为 60 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 30 min。最后,在 450 °C 管式炉中退火 60 min,制备出负载在导电玻璃上的薄膜,命名为 WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-1.0%。

其余薄膜的制备方法同上,只需改变钼酸铵的用量分别为 0、0.0177 g (1.43×10<sup>-5</sup> mol)、0.0530 g (4.29×10<sup>-5</sup> mol) (Mo 的掺杂量分别为 0、0.5%、1.5%),将制得的薄膜分别命名为 WO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-0.5%、WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-1.5%。

### 1.2.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

向烧杯内加入 40 mL 去离子水、40 mL 12 mol/L 盐酸、1 mL 钛酸丁酯,搅拌 15 min。用移液管将 3.5 mL 混合液放入聚四氟乙烯内衬(25 mL)中,将一导电玻璃的导电面以 45°角朝下放入内衬中。在 150 °C 电热鼓风干燥箱中水热反应 3 h,在样品冷却到室温后用去离子水冲洗,然后 N<sub>2</sub> 吹干。在 450 °C 管式炉中退火 30 min,制备出负载在导电玻璃上的薄膜,命名为 TiO<sub>2</sub>-3,其中,3 代表反应时间。

其余薄膜的制备方法同上,只需改变水热反应时间,将水热反应时间 2 和 4 h 的样品分别命名为 TiO<sub>2</sub>-2 和 TiO<sub>2</sub>-4。

### 1.2.3 TiO<sub>2</sub>/CdS 复合薄膜的制备

将上述 TiO<sub>2</sub> 薄膜各取 3 片分别放入 200 mL 0.5 mol/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的乙醇溶液中浸泡 10 min,薄膜取出后用无水乙醇清洗, N<sub>2</sub> 吹干;再在 200 mL 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>S 的甲醇水溶液 [V(甲醇):V(去离子水)=1:1] 中浸泡 10 min 后,取出后用去离子水清洗, N<sub>2</sub> 吹干。以上为 1 个循环,循环 3 次后(循环中继续使用上述溶液),在 350 °C 管式炉中退火 60 min,制备出的薄膜分别命名为 TiO<sub>2</sub>-2/CdS、TiO<sub>2</sub>-3/CdS、TiO<sub>2</sub>-4/CdS。

### 1.2.4 光电致变色器件的制备

将 1 mol/L 四丁基溴化铵和 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub> 的碳酸丙烯酯溶液作为电解液。选择电致变色性能最佳的 WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> 薄膜作为变色阴极、光电转换性能最佳的 TiO<sub>2</sub>/CdS 复合薄膜作为光阳极,中间用聚四氟乙烯垫片间隔,用环氧树脂封装,且预留小口,最后将上述电解液填充至阴极和阳极中间并用环氧树脂封装小口,构建出 WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdS 光电致变色器件。按同样方法构建出 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/CdS 光电致变色器件。

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 表征方法

采用 XRD 测试薄膜的晶体结构, 2θ=0°~90°。

使用 SEM 对薄膜形貌进行表征,施加电压为 20.0 kV;同时配备 X 射线能量散射谱仪(EDS)分析薄膜的元素组成。

### 1.3.2 薄膜样品的变色性能测试

采用电化学工作站的三电极体系对薄膜进行变色性能测试,即待测薄膜样品为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 网为对电极。将 1 mol/L 四丁基溴化铵和 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub> 的碳酸丙烯酯溶液作为电解液。以 50 mV/s 的扫描速率在 -1~1 V 的电势范围内进行循环伏安测试。施加 -1 和 +1 V 的变换电压,变换间隔为 20 s 的条件下进行计时电流和计时电量测试,可逆性由式(1)得到:

$$\text{可逆性}/\% = Q_{\text{di}}/Q_{\text{i}} \times 100 \quad (1)$$

式中: Q<sub>di</sub> 为抽出电荷, mC; Q<sub>i</sub> 为注入电荷, mC。

与光纤光谱仪连接,得到薄膜的电致变色响应时间。用光纤光谱仪在 400~800 nm 波长范围内进行薄膜透过率测试,光学调制范围由式(2)得到:

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (2)$$

式中: ΔT 为光学调制范围, %; T<sub>b</sub> 为薄膜褪色态时透过率, %; T<sub>c</sub> 为薄膜着色态时透过率, %。

光密度变化由式(3)得到:

$$\Delta OD = \lg(T_b/T_c) \quad (3)$$

式中: ΔOD 为光密度变化。

着色效率由式(4)得到:

$$CE = \Delta OD/Q \quad (4)$$

式中: CE 为着色效率, cm<sup>2</sup>/C; Q 为电荷密度, mC/cm<sup>2</sup>。

施加 0.01 V 的偏压,在 1~1×10<sup>6</sup> Hz 的频率范围内进行电化学交流阻抗(EIS)测试。

### 1.3.3 薄膜样品的光电转换性能测试

在氙灯光源(50 mW/cm<sup>2</sup>)模拟太阳光的照射下,通过电化学工作站两电极体系对其进行测量,即薄膜样品与对电极和参比电极相连, Pt 网作为工作电极。

施加的电位以 50 mV/s 的速率在 0~1 V 之间进行线性循环伏安测试。

填充因子由式(5)得到:

$$FF = (J_{\text{max}} \times V_{\text{max}})/(J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}) \quad (5)$$

式中: FF 为填充因子; J<sub>max</sub> 为最大输出电流密度, mA/cm<sup>2</sup>; V<sub>max</sub> 为最大输出电压, V; J<sub>sc</sub> 为短路电路密度, mA/cm<sup>2</sup>; V<sub>oc</sub> 为开路电压, V。

光电转换效率由式(6)得到:

$$\eta/\% = (J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times FF)/I_s \times 100 \quad (6)$$

式中: η 为光电转换效率, %; I<sub>s</sub> 为照射到染料敏化电池上的太阳光能量, mW/cm<sup>2</sup>。

将样品依次处于黑暗和光照条件下各 20 s 进行瞬态光电流测试。在 400~900 nm 的波长范围内进行

透过率测试。电子阻抗测试条件同 1.3.2 节。

### 1.3.4 器件的光电性能测试

在氙灯光源 ( $50 \text{ mW/cm}^2$ ) 模拟太阳光的照射下, 器件光电性能测试采用两电极体系, 即器件阴极与电化学工作站工作电极相连, 器件阳极与对电极和参比电极相连。

施加的电位以  $50 \text{ mV/s}$  的速率在  $0\sim 1 \text{ V}$  之间进行线性循环伏安测试。将器件分别处于光照条件和黑暗条件下, 施加的电位以  $50 \text{ mV/s}$  的速率在  $-2\sim 2 \text{ V}$  之间进行循环伏安测试。器件的变色阴极和光阳极用一根导线连接起来, 使其器件处于短路状态, 当器件的透过率达到一定值并且不再继续下降时, 将导线断开, 使器件处于断路状态, 用光纤光谱仪对  $400\sim 800 \text{ nm}$  波长范围内器件的着、褪色透过率进行监测, 并得出着色时间 ( $t_c$ )、褪色时间 ( $t_b$ )。将变色阴极和光阳极用一根导线连接, 使器件处于短路状态, 在模拟太阳光照射  $90 \text{ s}$  后, 将其断开, 与电化学工作站相连接, 在  $-0.01\sim 1 \text{ V}$  电压下进行循环稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{WO}_3$ 和 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ 薄膜的电致变色性能分析

图 1 为  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  薄膜的 XRD 测试结果。

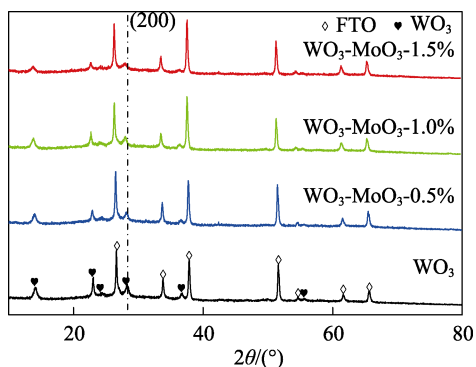


图 1  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  thin films

由图 1 可知,  $\text{WO}_3$  薄膜在  $2\theta=13.9^\circ$ 、 $22.7^\circ$ 、 $24.3^\circ$ 、 $28.1^\circ$ 、 $36.5^\circ$ 、 $55.5^\circ$  处的衍射峰分别对应 (100)、(001)、(110)、(200)、(201)、(221) 晶面, 显示出六方相 (JCPDS No.33-1378)。随着  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜中 Mo 掺杂量的增加, XRD 衍射峰强度降低, 且六方相的 (200) 衍射峰略微向小角度移动, 这是由于  $\text{Mo}^{6+}$  ( $65 \text{ pm}$ ) 离子半径略大于  $\text{W}^{6+}$  ( $62 \text{ pm}$ ) 的离子半径, 所以上述移动证明了  $\text{Mo}^{6+}$  已经成功掺杂到了  $\text{WO}_3$  晶体结构中。

图 2 为  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  薄膜的表面和截面 SEM 图。

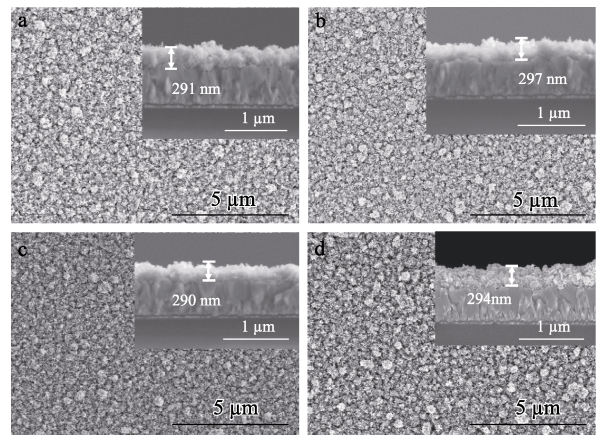


图 2  $\text{WO}_3$  (a)、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$  (b)、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$  (c)、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  (d) 薄膜的表面和截面 (插图) SEM 图

Fig. 2 Surface and section (inset) SEM images of  $\text{WO}_3$  (a),  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$  (b),  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$  (c),  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  (d) thin films

由图 2a~d 可以看出, 样品表面基本一致, Mo 的掺杂并没有对  $\text{WO}_3$  薄膜形貌产生明显的影响, 都呈现出不规则的纳米团簇形态。 $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  薄膜的厚度分别为  $291$ 、 $297$ 、 $290$ 、 $294 \text{ nm}$ , 表明 Mo 的掺杂对  $\text{WO}_3$  薄膜样品的厚度并没有影响。

为了进一步证明 Mo 元素成功地掺杂到了  $\text{WO}_3$  晶体结构中, 进行 EDS 能谱测试, 结果见图 3。

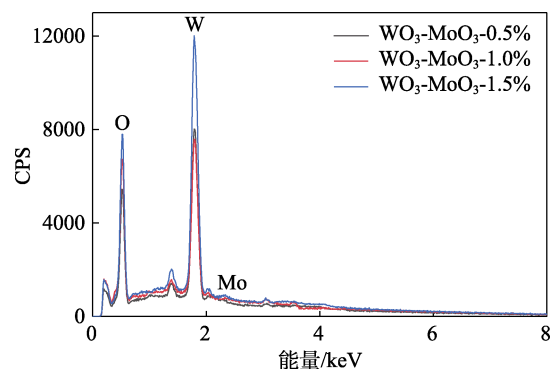


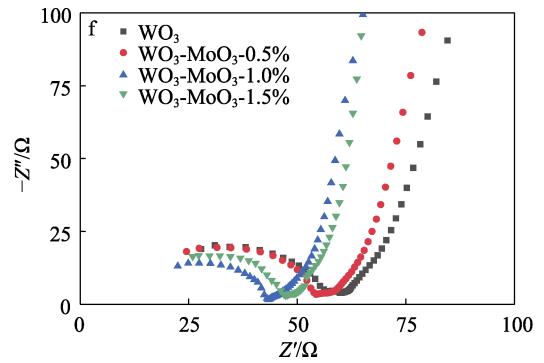
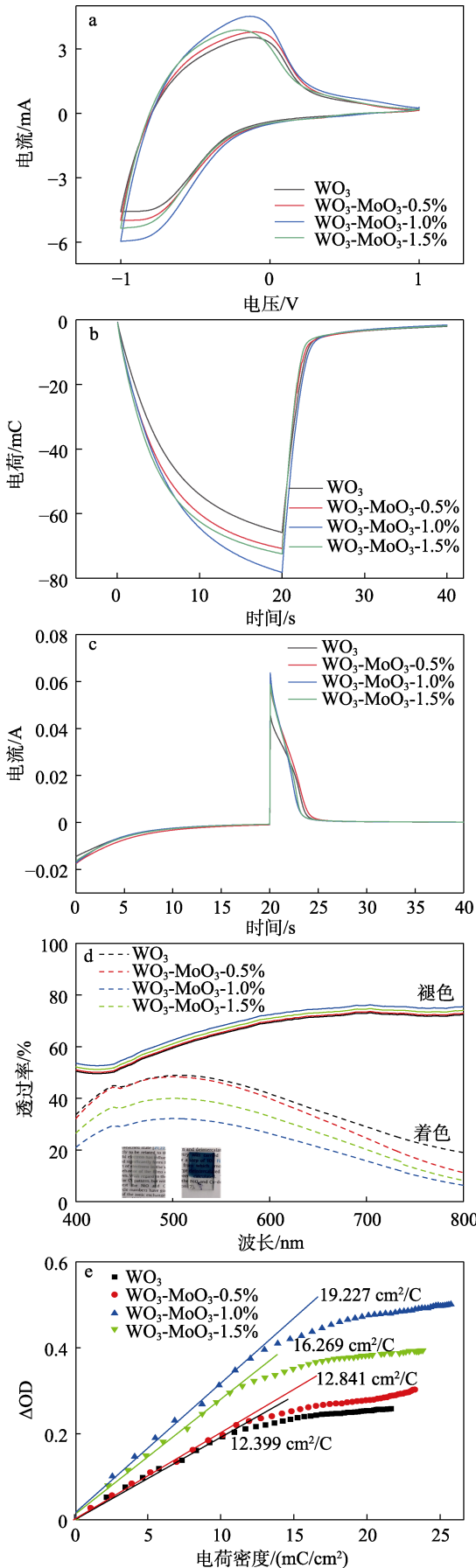
图 3  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  薄膜的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectra of  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}0.5\%$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.0\%$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-}1.5\%$  thin films

从图 3 可以看出,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜中 Mo 元素的含量随着掺杂量的增加而增加。综上, 结合 XRD、SEM 和 EDS 能谱测试结果分析, 成功制备了  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜。

图 4 为薄膜的循环伏安曲线、计时电量曲线、

计时电流曲线、透射光谱、着色效率和奈奎斯特曲线, 具体数据见表 1。



注: 左边那个图是褪色状态的复合膜; 右边的图是着色状态下的图

图 4  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  薄膜的循环伏安曲线 (a)、计时电量曲线 (b)、计时电流曲线 (c)、透射光谱 (d)、着色效率 (e) 和奈奎斯特曲线 (f)

Fig. 4 Cyclic voltammetric curves (a), chronocoulometry curves (b), chronoamperometry curves (c), transmission spectra (d), coloration efficiency (e) and Nyquist curves (f) of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  thin films

表 1  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$ 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  薄膜电致变色性能

Table 1 Electrochromic performances of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$ ,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  thin films samples

指标	$\text{WO}_3$	$\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$	$\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$	$\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$
$Q_i/\text{mC}$	65.81	70.79	78.17	72.47
$Q_d/\text{mC}$	63.75	69.03	76.55	70.57
可逆性/%	96.87	97.51	97.93	97.38
$t_c/\text{s}$	14.85	14.68	12.45	13.38
$t_b/\text{s}$	3.78	3.63	2.94	3.10
$T_b/\%$	70.77	71.28	73.86	72.41
$T_c/\%$	37.82	35.49	23.32	29.28
$\Delta T/\%$	32.95	35.79	50.54	43.13
$\Delta\text{OD}$	0.272	0.303	0.501	0.393
$\text{CE}/(\text{cm}^2/\text{C})$	12.399	12.841	19.227	16.269

由图 4a 和表 1 可知,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的曲线闭合面积比单一的  $\text{WO}_3$  薄膜大, 说明 Mo 的掺杂可以提高  $\text{WO}_3$  薄膜的  $\text{Li}^+$  储存能力。  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的曲线闭合面积由大到小顺序为:  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%} > \text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%} > \text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%} > \text{WO}_3$ 。其中,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  的曲线闭合面积最大, 其  $\text{Li}^+$  储存能力最强。

图 4b 为薄膜样品的计时电量曲线。从图 4b 和表 1 可知, 获得  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的可逆性由大到小顺序为:  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  (97.93%)  $>$   $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$  (97.51%)  $>$   $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  (97.38%)  $>$   $\text{WO}_3$  (96.87%), 表明  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜样品的可逆性均

优于  $\text{WO}_3$  薄膜样品, 且  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜显示出最佳的可逆性。

图 4c 为薄膜样品的计时电流曲线。从图 4c 和表 1 可见,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜响应时间比  $\text{WO}_3$  薄膜短, 其中  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜具有最短的响应时间,  $t_c$  和  $t_b$  分别为 12.45 和 2.94 s。

图 4d 为薄膜样品的着色和褪色状态在 400~800 nm 波长范围内的透射光谱。 $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜在 630 nm 处的  $T_b$ 、 $T_c$  与  $\Delta T$  参数如表 1 所示。从图 4d 和表 1 可见,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的  $\Delta T$  普遍比  $\text{WO}_3$  薄膜大,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜  $\Delta T$  由大到小顺序为:  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  (50.54%) >  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.5\%}$  (43.13%) >  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-0.5\%}$  (35.79%) >  $\text{WO}_3$  (32.95%), 其中,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜在 630 nm 处的  $\Delta T$  最大。

图 4e 为薄膜的着色效率曲线, 薄膜的 CE 数据如表 1 所示。由图 4e 和表 1 可知,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的 CE 高于  $\text{WO}_3$  薄膜, 说明在变色过程中  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的氧化还原反应速率高于  $\text{WO}_3$  薄膜, 其中  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜的 CE 最高, 为  $19.227 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。

图 4f 为薄膜样品的奈奎斯特曲线。在奈奎斯特曲线中圆弧半径的大小可反映出被测样品电极内部的电子转移效率, 圆弧的半径越小, 电极与电解液界面间的电荷转移电阻越小, 被测样品电极内部电子传输效率越高<sup>[16]</sup>。从图 4f 可以看出,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的圆弧半径比  $\text{WO}_3$  薄膜小,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜的圆弧半径最小, 所以  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜的电子转移效率最高, 最终体现了最优的电致变色性能。

以上结果表明,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜无论是着、褪色的响应时间, 还是电致变色的可逆性都要优于  $\text{WO}_3$  薄膜样品, 且  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜具有最佳的电致变色性能。这可能由于 Mo 掺杂加速了离子扩散效率并降低了电阻, 提升了薄膜样品的电导率, 从而改善了其电致变色性能, 而掺杂过量的 Mo 减少了  $\text{WO}_3$  薄膜与电解液的有效接触面积, 导致电致变色性能下降<sup>[12]</sup>。后续器件组装以  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜作为变色阴极。

## 2.2 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 复合薄膜的光电转换性能分析

图 5 为  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜的 XRD 谱图和  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  复合薄膜的表面和截面 SEM 图。

由图 5a 可知, 薄膜均显示了 FTO 的衍射峰, 这归因于  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜样品生长在 FTO 上。 $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜位于  $2\theta=36.2^\circ$  处的衍射峰对应金红石相  $\text{TiO}_2$  (101) 晶面 (JCPDS No.75-1748), CdS 位于  $2\theta=26.5^\circ$ 、 $44.0^\circ$  处的衍射峰对应 (111)、(220)

晶面, 展现出与 JCPDS No.10-454 基本一致的峰位。结果表明, 通过水热法结合连续离子层沉积法制备出的  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合薄膜既含有金红石相  $\text{TiO}_2$  又含有 CdS。

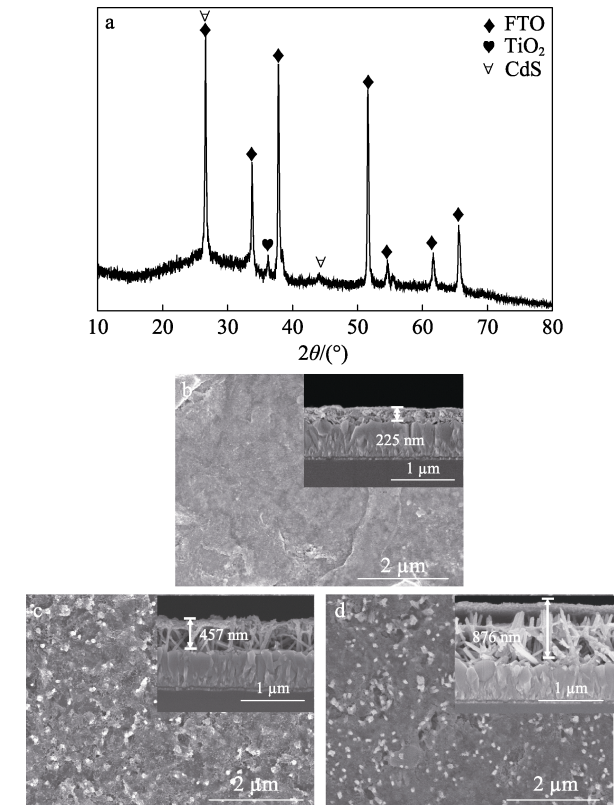


图 5  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜的 XRD 谱图 (a) 和  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$  (b)、 $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  (c)、 $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  (d) 复合薄膜的表面和截面 (插图) SEM 图

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  composite thin film (a) and surface and section (inset) SEM images of  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$  (b),  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  (c),  $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  composite thin films (d)

由图 5b~d 可以看出,  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$  复合薄膜表面光滑,  $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  比  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜表面更粗糙。由图 5b~d 还可以看出,  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  复合薄膜厚度分别约为 225、457、876 nm,  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$  复合薄膜样品呈现出粒子堆积形态, CdS 薄膜覆盖在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上;  $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$  复合薄膜样品呈现出形状规则的纳米线状结构, 且 CdS 薄膜覆盖在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上;  $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  复合薄膜样品呈现出纳米棒状结构, 且 CdS 薄膜也覆盖在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上。随着水热时长的增加,  $\text{TiO}_2$  纳米线变长变粗, 随着  $\text{TiO}_2$  纳米棒长度的增加, 吸附在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上的 CdS 也增多。以上结果表明, 成功制备出了  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合薄膜。

图 6 为  $\text{TiO}_2\text{-2}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3}/\text{CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4}/\text{CdS}$  复合薄膜光阳极的电流密度与电压曲线、瞬态光



电流曲线、透射光谱和奈奎斯特曲线。具体数据见表 2。

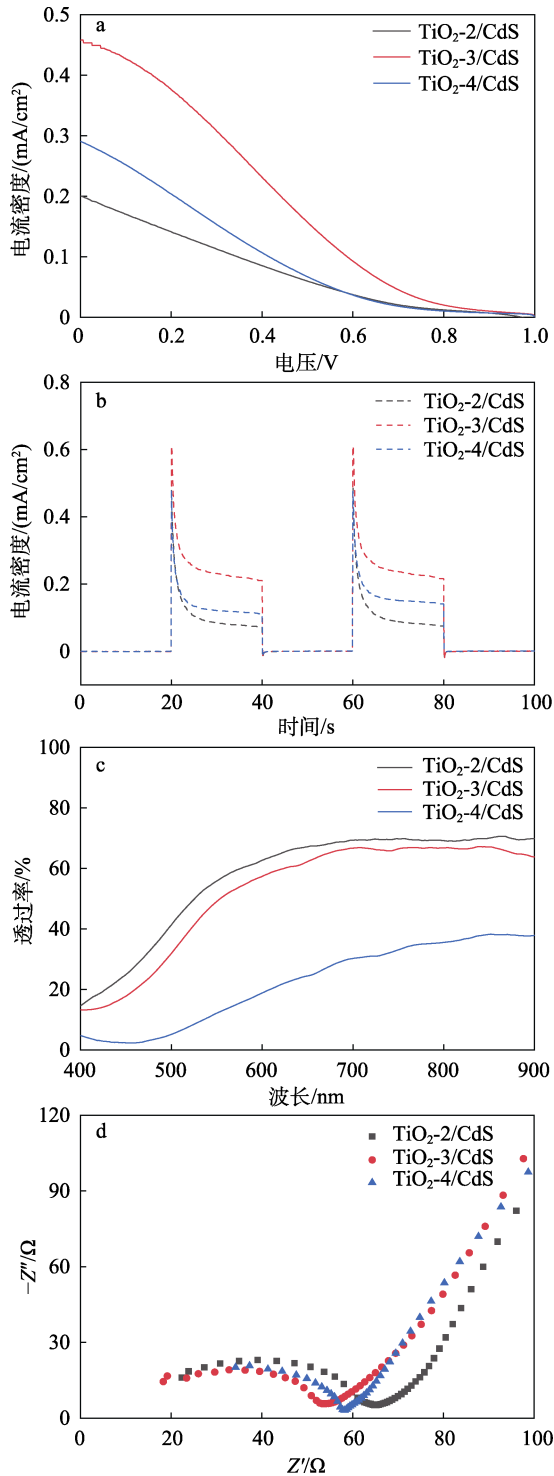


图 6  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  复合薄膜光阳极的电流密度与电压曲线 (a)、瞬态光电流曲线 (b)、透射光谱 (c) 和奈奎斯特曲线 (d)

Fig. 6 Current density and voltage curves (a), transient photocurrent curves (b), transmission spectra (c) and Nyquist curves (d) of  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  composite thin film photoanodes

由图 6a 和表 2 可知, 光阳极的  $\eta$  由大到小顺序

为:  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  (0.1893%) >  $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  (0.0909%) >  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$  (0.0691%)。其中,  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  光阳极的  $\eta$  最佳,  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF 分别为 0.98 V、0.46  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.21。

表 2  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  复合薄膜光阳极的光电转换性能

Table 2 Photoelectric conversion performances of  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  composite thin film photoanodes

样品	$V_{oc}/\text{V}$	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta/\%$
$\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$	0.96	0.20	0.18	0.0691
$\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$	0.98	0.46	0.21	0.1893
$\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$	0.98	0.29	0.16	0.0909

为了考察光阳极的光电流响应特性, 测试复合薄膜光阳极的瞬态光电流响应, 结果如图 6b 所示。由图 6b 可知, 光阳极的瞬态光电流由大到小顺序为:  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  (0.60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) >  $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  (0.47  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) >  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$  (0.40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 其中  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  光阳极具有最强的瞬态光电流响应, 瞬态光电流峰值最高。

采用光纤光谱仪在 400~900 nm 波长范围对  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$  复合薄膜光阳极进行了透过率测试, 结果见图 6c。由图 6c 可知, 随着水热时长的增加,  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合薄膜的透过率逐渐减小, 且  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  的透过率与  $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$  相差不大, 且  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  的透过率达到 60% 以上, 适合用作光电致变色器件的光阳极<sup>[17]</sup>。

由图 6d 可以看出,  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  光阳极的曲线圆弧半径明显小于  $\text{TiO}_2\text{-4/CdS}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-2/CdS}$  光阳极, 表明  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  光阳极具有最高的电子转移效率, 从而其具有优异的光电转换性能。后续研究选择  $\text{TiO}_2\text{-3/CdS}$  复合薄膜作为光阳极。

### 2.3 光电致变色器件的光电性能分析

图 7 为器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  和器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  的电流密度与电压曲线、循环伏安曲线、响应时间、透射光谱、着色效率和循环稳定曲线。具体数据见表 3 和表 4。

图 7a 为光电致变色器件在氙灯光源 (50  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 照射下的电流密度与电压曲线。表 3 为器件的  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF 和  $\eta$  数据。由图 7a 和表 3 可知, 器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  的光电转换效率为 0.126%, 优于器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  (0.053%), 是其 2.38 倍。

图 7b、c 为两种光电致变色器件的在光照和黑暗状态下的循环伏安曲线。在光照条件下器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  与器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  的循环

伏安曲线闭合面积分别为 22.4 和 51.4; 在黑暗条件下器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  与器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  的循环伏安曲线闭合面积分别为 5.0 和 5.8, 表明阴极为  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3$  的光电致变色器件的循环伏安曲线闭合面积明显增大, 这可能说明器件阴极  $\text{WO}_3$  掺杂 Mo 会加速器件阴极的离子扩散效率并降低电阻, 提升器件的电导率, 从而改善器件的变色性能; 光照条件下的循环伏安曲线闭合面积均比黑暗条件下的闭合曲线面积大, 这说明光照条件下器件具有更强的  $\text{Li}^+$  存储能力。

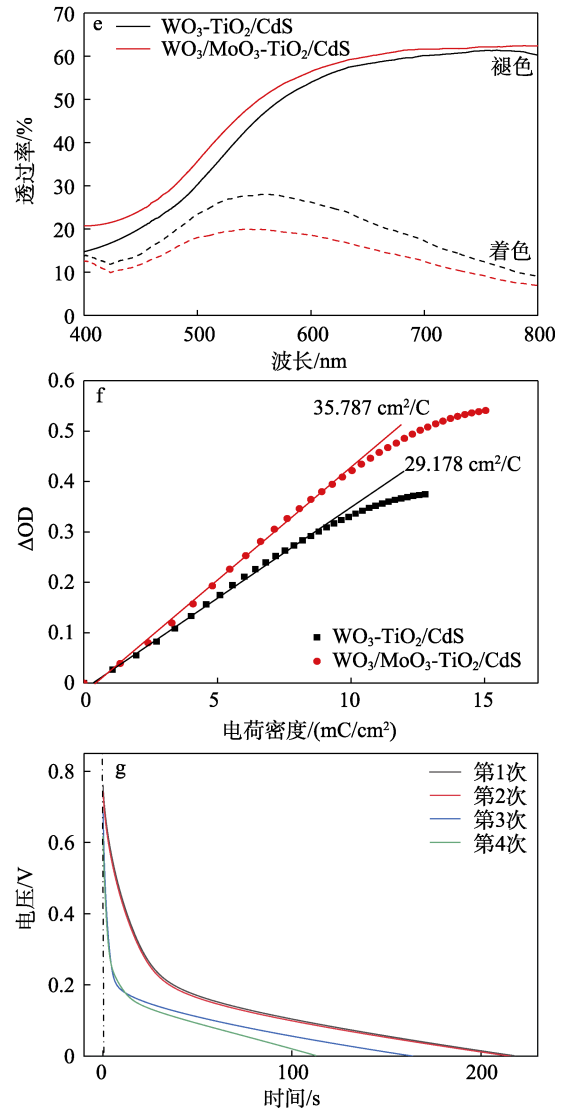
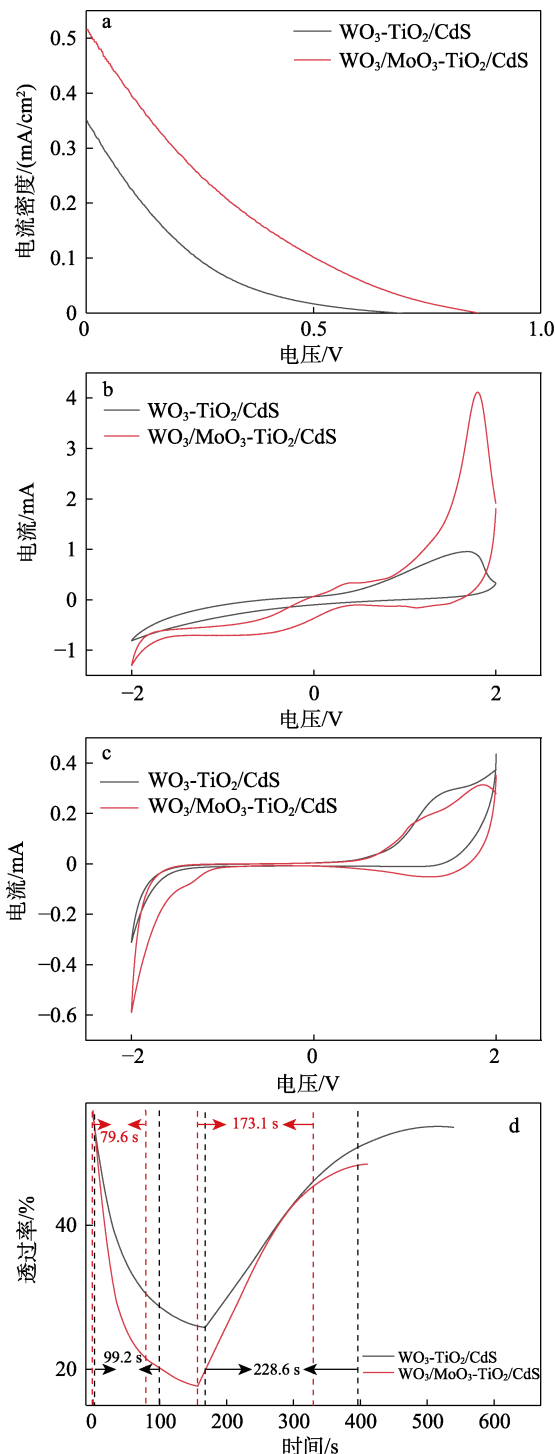


图 7 光电致变色器件的电流密度和电压曲线 (a)、光照条件下的循环伏安曲线 (b)、黑暗条件下的循环伏安曲线 (c)、响应时间曲线 (d)、透射光谱 (e)、着色效率 (f) 和循环稳定性曲线 (g)

Fig. 7 Current density and voltage curves (a), cyclic voltammograms under light condition (b), cyclic voltammograms under dark condition (c), response time curves (d), transmission spectra (e), coloration efficiency (f) and cyclic stability curves (g) of photoelectrochromic devices

表 3 光电致变色器件的光电转换性能

Table 3 Photoelectric conversion performances of photoelectrochromic devices

样品	$V_{oc}/\text{V}$	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta/\%$
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$	0.687	0.35	0.11	0.053
$\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$	0.864	0.52	0.14	0.126

图 7d 为在模拟太阳光的照射下, 获得两种器件的响应时间。

从图 7d 和表 4 可以看出,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的阴极掺 Mo 后形成的  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的响应时间显著缩短, 且  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的  $t_c$  和  $t_b$

比  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的  $t_c$  和  $t_b$  分别缩短 20% 与 24%。

表 4 光电致变色器件的光电致变色性能

Table 4 Photoelectrochromic performances of photoelectrochromic devices

样品	$t_c/t_b/s$	$T_b/T_c/\%$	$\Delta T/\%$	$\Delta OD$	$CE/(\text{cm}^2/\text{C})$
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$	99.2/228.6	57.15/24.12	33.03	0.375	29.178
$\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$	79.6/173.1	58.95/16.96	41.99	0.541	35.787

图 7e 为在 400~800 nm 波长范围内, 两种器件的着色和褪色状态下的透射光谱。通过在  $\lambda=630$  nm 处对两种光电致变色器件进行透过率测试, 得到了两种器件的  $\Delta T$ 。由图 7e 和表 4 可以看出,  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的  $\Delta T$  (41.99%) 优于  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件, 且  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的  $\Delta T$  为  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  器件的 1.27 倍。

图 7f 为着色效率曲线。由从图 7f 和表 4 可以看出, 器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  比器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  具有更优异的 CE, 为  $35.787 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。

图 7g 为  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件的循环稳定性曲线。为了考察器件的循环稳定性, 对器件进行了放电测试。经过反复测试, 器件在  $-0.01\sim 1$  V 电位窗口下表现出最佳的放电性能, 因此选取  $-0.01\sim 1$  V 作为器件放电测试的电位窗口。在  $10 \mu\text{A}$  电流条件下, 器件在光照条件下可充至 0.76 V, 且第 2 次循环时的充电电压与第 1 次循环时相比相差不大, 仍然能够达到 0.74 V。在第 3 次循环开始的连续放电曲线中发现, 电压迅速下降为 0.68 和 0.61 V, 也表明了从第 3 次循环开始, 电池的容量有一定程度的下降。这可能是由于光敏染料 CdS 本身在长期光照的情况下出现光腐蚀现象造成的<sup>[18]</sup>。尽管稳定性有所下降, 但是本文构建的器件应用 CdS 复合之后具有如图 7e 所示较高的透过率, 适合应用于光电致变色器件。

综上, 通过对器件的透过率、响应时间以及着色效率等变色性能评价指标对比分析得出, 光电致变色器件  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  的变色性能优于器件  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$ , 这可能是由于器件阴极掺杂 Mo 后会加速离子扩散效率并降低了电阻, 提升了薄膜的电导率, 从而改善了其着色效率性能, 这与  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜的电致变色性能考察结果一致, 进一步证明了在器件阴极掺杂 Mo 可以提高器件的变色性能。

### 3 结论

(1) 本文制备了  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜变色阴极、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合薄膜光阳极, 并构建了  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件。

(2) 与  $\text{WO}_3$  薄膜相比,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  薄膜具有更高

的  $\text{Li}^+$  储存能力、更好的可逆性、更宽泛的光调制范围。其中,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-1.0\%}$  薄膜具有最好的电致变色性能。

(3)  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件具有更好的光电转换性能, 光电转换效率为 0.126%。

(4)  $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件性能相较于  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{CdS}$  光电致变色器件有显著提高, 为后续智能窗的研发提供了参照。

### 参考文献:

- [1] KE Y J, ZHOU C Z, ZHOU Y, *et al.* Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800113.
- [2] LEFTHERIOTIS G, SYRROKOSTAS G, YIANOULIS P. Photocoloration efficiency and stability of photoelectrochromic devices[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 231: 30-36.
- [3] COSTA C, MESOUIA I, ANDRA D, *et al.* Photoelectrochromic devices: Influence of device architecture and electrolyte composition [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 99-106.
- [4] CANNAVALE A, COSSARI P, EPERON G E, *et al.* Forthcoming perspectives of photoelectrochromic devices: A critical review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(9): 2682-2719.
- [5] YANG S W, ZHENG J M, LI M, *et al.* A novel photoelectrochromic device based on poly[3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene] thin film and dye-sensitized solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 97: 186-190.
- [6] ZHOU D, SHI F, XIE D, *et al.* Bi-functional Mo-doped  $\text{WO}_3$  nanowire array electrochromism-plus electrochemical energy storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 465: 112-120.
- [7] WEN R T, ARVIZU M A, MORALES-LUNA M, *et al.* Ion trapping and detrapping in amorphous tungsten oxide thin films observed by real-time electro-optical monitoring[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(13): 4670-4676.
- [8] ZHOU Y (周妍), ZHANG R (张然), WANG D S (王东生), *et al.* Hydrothermal synthesis and photochromic characterization of Mo doped  $\text{WO}_3$  nanomaterial[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2012, (10): 73-79, 83.
- [9] LIU Y B, WANG J X, XIAO X D, *et al.* Synthesis of high-performance electrochromic thin films by a low-cost method[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(6): 7837-7844.
- [10] GYORGY E, PEREZ D P A. Tunable optical and nano-scale electrical properties of  $\text{WO}_3$  and Ag- $\text{WO}_3$  nanocomposite thin films[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: 3560-3567.
- [11] WANG B, MAN W K, YU H Y, *et al.* Fabrication of Mo-doped  $\text{WO}_3$  nanorod arrays on FTO substrate with enhanced electrochromic properties[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(9): 1627.
- [12] POOYODYING P, OK J W, SON Y H, *et al.* Electrical and optical properties of electrochromic device with  $\text{WO}_3$ : Mo film prepared by RF magnetron Co-sputtering[J]. *Optical Materials*, 2021, 112: 110766.
- [13] CHENG M (成明), YANG J K (杨继凯), HAO Z X (郝志旭), *et al.* Preparation and electrochromic properties of  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3$  composite film[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2023, 51(3): 98-104.
- [14] SARWAR S, PARK S, DAO T T, *et al.* Scalable photoelectrochromic glass of high performance powered by ligand attached  $\text{TiO}_2$  photoactive layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 210: 110498.
- [15] LUO G, SHEN K, WU X M, *et al.* High contrast photoelectrochromic device with CdS quantum dot sensitized photoanode[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(2): 579-587.
- [16] ZHANG W D, JIANG L C, YE J S. Photoelectrochemical study on charge transfer properties of ZnO nanowires promoted by carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36): 16247-16253.
- [17] WANG C B, JIANG Z F, WEI L, *et al.* Photosensitization of  $\text{TiO}_2$  nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic applications: A wet-chemical approach[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(3): 440-447.
- [18] WANG Z, CHIU H C, PAOLELLA A, *et al.* Lithium photo-intercalation of CdS-sensitized  $\text{WO}_3$  anode for energy storage and photoelectrochromic applications[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(10): 2220-2230.