



三氧化钨晶体拓扑结构生长行为及其电致变色性能

邵光伟 于瑞 傅婷 陈南梁 刘向阳

Growth behavior of WO_3 crystal topological structure and its electrochromic properties

Shao Guang-Wei Yu Rui Fu Ting Chen Nan-Liang Liu Xiang-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 028201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211555

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211555>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究

Photocatalytic activity of tungsten trioxide/silver oxide composite under visible light irradiation for methylene blue degradation

物理学报. 2018, 67(16): 167802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180663>

基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件

Artificial synapse based on MoO_3 nanosheets prepared by hydrothermal synthesis

物理学报. 2020, 69(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200928>

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温 NO_2 敏感特性

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO_2 sensing properties at room temperature

物理学报. 2018, 67(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236>

Au纳米颗粒负载 WO_3 纳米花复合结构的二甲苯气敏性能

Xylene gas sensing performance of Au nanoparticles loaded WO_3 nanoflowers

物理学报. 2019, 68(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190678>

偏置磁场方向对磁性光子晶体能带结构的影响及其在构建拓扑边界态中的作用

Influence of bias magnetic field direction on band structure of magnetic photonic crystal and its role in constructing topological edge states

物理学报. 2020, 69(15): 154102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200198>

$\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ 电子结构和太阳辐射屏蔽性能第一性原理研究

First-principles investigation on electronic structure and solar radiation shielding performance of $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$

物理学报. 2020, 69(4): 047102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191577>

三氧化钨晶体拓扑结构生长行为 及其电致变色性能*

邵光伟¹⁾²⁾ 于瑞^{2)†} 傅婷¹⁾ 陈南梁¹⁾ 刘向阳^{2)‡}

1) (东华大学纺织学院, 产业用纺织品教育部工程研究中心, 上海 201620)

2) (厦门大学海洋与地球学院, 厦门 361005)

(2021年8月23日收到; 2021年9月24日收到修改稿)

本研究利用种子层辅助的水热反应法, 在导电玻璃上沉积生长三氧化钨 (WO_3) 晶体结构薄膜. 通过调控水热反应溶液中盐酸、草酸的浓度以及后处理温度, 分别得到花朵状、海胆状和多孔花瓣状的 WO_3 晶体结构薄膜. 采用扫描电子显微镜、X射线衍射、透射电子显微镜和电化学表征等手段研究了不同拓扑结构形成的机理及其对 WO_3 电致变色性能的影响. 结果表明: 盐酸中的 Cl^- 具有促进 WO_3 晶体沿 c 轴方向生长的作用, 而草酸具有促进 WO_3 晶体沿 a 轴方向生长的作用; 微米海胆状 WO_3 的着色效率为 $42.37 \text{ cm}^2/\text{C}$, 远远大于 WO_3 花朵状 ($15.21 \text{ cm}^2/\text{C}$) 和花瓣状 ($12.71 \text{ cm}^2/\text{C}$) 的着色效率; 经过淬冷处理的微米花 WO_3 表面呈多孔结构, 其着色效率高达 $56.95 \text{ cm}^2/\text{C}$, 是未淬冷处理、表面光滑微米花 WO_3 着色效率的近 4 倍, 同时也优于微米海胆状 WO_3 的着色效率.

关键词: WO_3 , 水热合成, 晶体拓扑结构, 电致变色**PACS:** 82.47.Jk, 66.30.hp, 81.10.Aj**DOI:** 10.7498/aps.71.20211555

1 引言

自然界中的生物, 通过对环境的感知, 调节自身外形尺寸和细胞的大小, 产生可逆的结构变色. 通过仿生技术, 学者们制备出了光致变色^[1,2]、热致变色^[3,4]、气致变色^[5-7]和电致变色^[8-10]等可逆变色材料. 其中电致变色 (electrochromism, EC) 因响应时间短、条件可控、施加电压低、适用性广等优点成为近年来的研究热点. 电致变色是指材料的光学属性 (反射率、透过率或吸收率等) 在外加电场的作用下, 发生离子和电子的共注入与共抽出, 使材料的化学价态与组分发生稳定、可逆的变化^[11].

电致变色现象发生的前提条件是组成材料的某一化学元素具有不同的化合价, 并且不同的化合价态具有可分辨的差异颜色, 即通过元素化合价的改变实现材料外观的不同显色状态^[11]. 这些颜色的变化范围在可见光区, 施加的电压在几伏到十伏不等. 电致变色技术从 19 世纪 60 年代发展至今, 在智能窗户、防眩后视镜、显示器等领域已有成功应用^[12-14]. 近几十年来, 我国电致变色的发展历经从无到有的过程, 在理论研究和应用探索等多个方面均取得重要的进展^[15-17].

拓扑学 (topology) 是近代发展起来的一个数学分支, 用来研究各种“空间”位置在连续性变化下性质不变的科学, 强调连续性和连通性. 所谓晶体

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074322)、中央高校基本科研业务费专项资金和东华大学研究生创新基金 (批准号: CUSF-DH-D-2019046) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuxy@xmu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yurui@xmu.edu.cn

拓扑是指晶体或微晶之间以某种方式相互连接在一起^[18]. 从拓扑学角度观察, 晶体拓扑可以被描述成一系列“节点”被一些“连线”连在一起, 连接可以是物理的, 也可以是非物理的^[19]. 因此, 每一个物体都能找出对应的拓扑结构. 在软物质材料中, 晶体的聚集或晶体拓扑结构的形成是人们关注的焦点, 微晶间的连接及相互组装形式决定着材料的性能^[20]. 电致变色是一种电化学反应, 材料的形态与电荷及电极结构间的运输、电极材料表面的反应效能直接相关^[20]. 换句话说, 电致变色性能与物理结构直接相关. 三氧化钨 (WO_3) 晶体的结构不同, 是晶体或微晶之间不同的连接方式形成的, 均属于拓扑结构.

本文从影响电致变色的材料结构机理出发, 将 WO_3 的变色性能与物质的微观、介观结构联系在一起, 论证了物质的晶体拓扑结构在决定物质宏观性质方面的重要意义, 验证了物质结构决定性质这一客观规律.

2 实验步骤

在实验室制备阶段, 人们大多是通过液相的方法制备 WO_3 晶体结构, 例如溶胶凝胶法、沉降法和水热反应法等^[21,22]. 在这些制备方法中, 水热反应法是一种比较通用和有效的方法, 尤其是在制备多尺度、不同形貌的晶体结构方面^[23]. 制备出的 WO_3 晶粒发育完整、粒度分布均匀、颗粒之间少团聚, 可得到理想化学计量组成的材料. 而且该制备方法具有简便易行、尺寸可控、低温生长以及成本低廉等优点. 利用这种方法, 已经制备出不同形貌的 WO_3 晶体拓扑结构, 如纳米树、纳米棒、纳米线以及纳米方块结构等^[24–27].

本实验利用水热反应制备 WO_3 晶体结构. 将氟掺杂的氧化锡 (FTO) 导电玻璃, 切割成 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小, 分别用丙酮、乙醇和蒸馏水超声 (空化作用) 清洗 15 min , 然后用去离子水冲洗, 浸泡 15 min , 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干备用.

第 1 阶段, 种子层的制备. 首先将 1.25 g 钨酸 (H_2WO_4) 和 0.50 g 聚乙烯醇 (PVA) 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解于 10 mL 质量分数为 30% 的过氧化氢 (H_2O_2) 中制成无色种子层溶液. 然后通过旋涂法, 将种子层溶液旋涂在 FTO 导电玻璃上, 空气中干燥后, 在电阻炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温分解 2 h , 得到 WO_3 纳米

颗粒薄膜, 即种子层.

第 2 阶段, 水热反应生长阶段. H_2WO_4 溶液的制备: 1.25 g H_2WO_4 粉末溶解在 30 mL 去离子水中, 添加 10 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 同时搅拌并加热至 $95\text{ }^\circ\text{C}$. 所得透明溶液的摩尔浓度为 0.125 mol/L , 根据不同的添加浓度进行稀释处理. 再加入不同浓度的盐酸 (HCl) 和草酸, 得到具有不同拓扑结构的 WO_3 薄膜. 将生长种子层的 FTO 玻璃基板垂直放置于 50 mL 高压釜中, 并加入 16 mL H_2WO_4 , HCl 和草酸的混合溶液. 然后将高压釜密封并在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 2 h , 以允许微晶的成核和生长. 后处理采用自然降温和淬冷方式, 从反应釜中取出样品, 用去离子水冲洗, 并在空气中干燥.

3 结果讨论

3.1 WO_3 微米花晶体拓扑结构的制备

通过调控水热反应溶液中 HCl 和草酸的浓度以及后处理温度, 制得具有不同晶体拓扑结构的 WO_3 薄膜, 并对其形貌进行观察.

3.1.1 HCl 浓度对 WO_3 微米花晶体拓扑结构的影响

图 1 所示为不同 HCl 浓度下的 WO_3 晶体拓扑结构薄膜的 SEM 照片. 从图 1 可以看出, WO_3 晶体分别为不规则多边形结构、叶片结构和花朵结构. HCl 浓度为零时, 水热反应液的 pH 值约为 2.0, WO_3 从种子颗粒生长为不规则多边形或者块状形态, 平均尺寸为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$, 是种子层颗粒尺寸的 6 倍 (图 1(a)), 即无 Cl 时, 从种子层到不规则多边形, 晶核颗粒朝各个方向共同生长. 但是加入 HCl 后, 晶核取向生长, 得到 WO_3 微米树叶和微米花结构, 见图 1(b)—(d). WO_3 微米树叶平均长度 $1.5\text{ }\mu\text{m}$, 平均厚度 200 nm , 形态均匀结构致密, 树叶与树叶之间交错排列, 但这种结构将阻碍电化学反应液的流通 (图 1(b)). 当加入 HCl 的量为 0.50 mL 时, 得到 WO_3 微米花结构, 其形态均匀可控. 微米花的尺寸约 $6\text{ }\mu\text{m}$, 花朵与花朵之间以及每个花朵的花瓣之间有一定的间隙存在 (图 1(c)). 无论是 WO_3 微米树叶还是 WO_3 微米花结构, 它们都是从种子颗粒按照特定方向生长的结果. 而当加入 HCl 的量增大至 0.75 mL 时, 由于体系中的 H^+ 和 Cl^- 的浓度过高, 已不适宜 WO_3 晶体的生长,

可以看到微米花边缘的熔融结构 (图 1(d)). 因此, Cl⁻ 浓度不同, 得到的 WO₃ 薄膜的晶体拓扑结构不同.

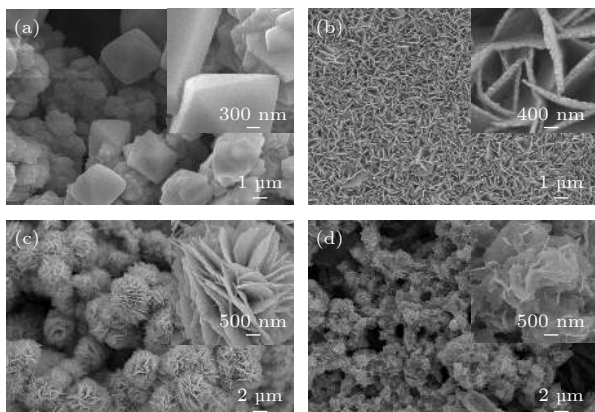


图 1 不同 HCl 浓度下生长的 WO₃ 晶体拓扑结构的 SEM 照片 (a) 0 mL; (b) 0.25 mL; (c) 0.50 mL; (d) 0.75 mL

Fig. 1. SEM images of WO₃ crystal topology structures with different concentration of HCl: (a) 0 mL; (b) 0.25 mL; (c) 0.50 mL; (d) 0.75 mL.

HCl 浓度为零时, 生长环境依然呈酸性 (pH = 2.0), 即有 H⁺ 存在, 所以可以确定体系中 H⁺ 不能使 WO₃ 定向生长, 而添加的 HCl 中只有 H⁺ 和 Cl⁻, 那么说明 Cl⁻ 对 WO₃ 晶核的定向生长起着控制作用. 文献 [28] 表明, Cl⁻ 是通过离子的选择性脱附来动态控制不同晶面的生长速率.

3.1.2 草酸浓度对 WO₃ 微米花晶体拓扑结构的影响

当加入 HCl 的量一定时, 也就是 Cl⁻ 的定向生长作用相同时, 无草酸加入, 生成 WO₃ 簇状纳米线, 其长度约为 450 nm, 直径约为 20 nm, 如图 2(a) 所示. 随着草酸浓度的增大, 得到花朵状的 WO₃ 晶体结构薄膜. 图 2(b)—(d) 中, 其他条件不变, 草酸浓度增大, 诱导生长的 WO₃ 层状微米花朵的密度逐渐变大. 当草酸浓度为 0.05 mol/L 时, 生成一些比较稀疏的玫瑰花形态的 WO₃ 晶体拓扑结构; 草酸浓度为 0.10 mol/L 时, 除了玫瑰花形态的 WO₃ 晶体拓扑结构以外, 还有一些纳米树叶形态的结构出现; 草酸浓度为 0.15 mol/L 时, 大量的 WO₃ 微米花生成.

文献 [29] 报道, 无论是否加入草酸, 均能使 WO₃ 晶体分别生长成为无规则聚集的 WO₃ 纳米棒和 WO₃ 纳米片状结构. 已有的研究工作表明, 在水热反应中, 高浓度草酸的加入能够生长花朵状的 WO₃

晶体拓扑结构. 这是由于草酸的配合基通过纳米晶核特定界面之间的相互结合影响晶体的生长习性 [30]. 从 WO₃ 纳米线到 WO₃ 花朵状结构, 相邻的纳米线与线之间通过某种程度的排列相互合并融合, 在水热生长过程中, 界面或边界的消失, 形成了 WO₃ 纳米片和由纳米片组成的微米花朵结构 [31]. 此时, 可将草酸作为一个结构“黏合剂”来理解. 当无草酸时, 生成针状结构, 针状与针状之间没有“黏合剂”存在, 故独立生长成为由纳米针组成的海胆状晶体拓扑结构. 而有草酸时, 则有“黏合剂”存在, 生成的纳米针相互黏合, 形成花瓣片状结构, 最终组合为花朵状的 WO₃ 晶体拓扑结构 [32].

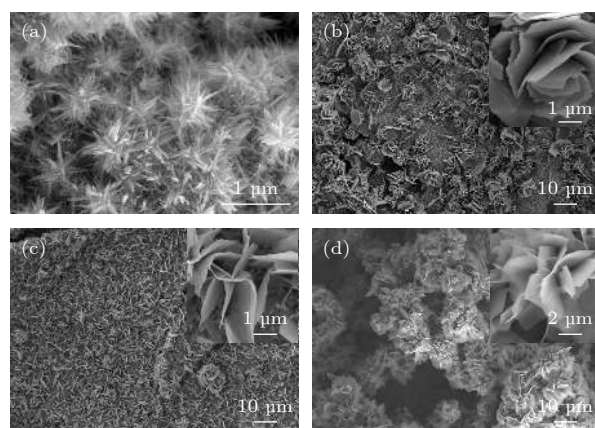


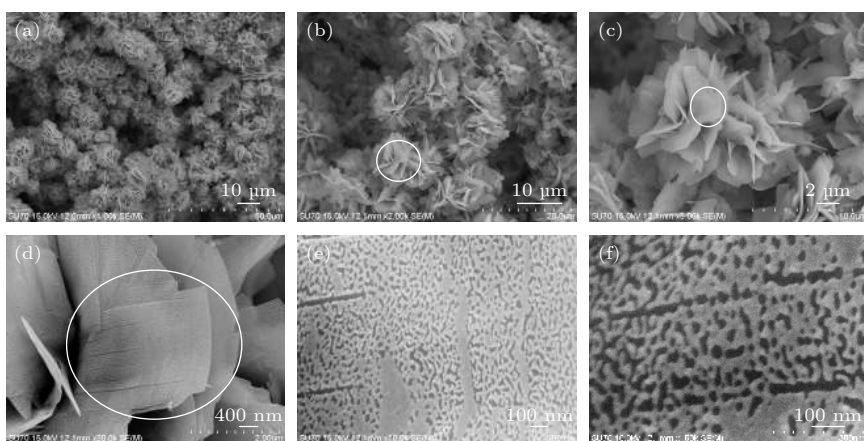
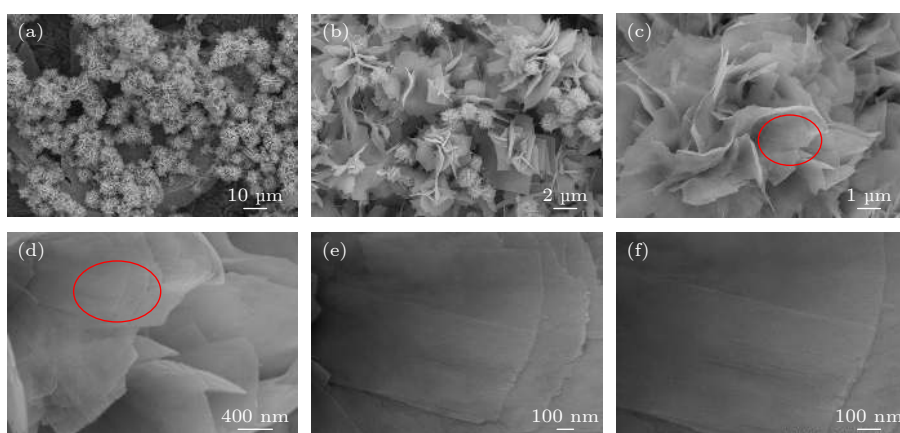
图 2 不同草酸浓度下生长的 WO₃ 晶体拓扑结构的 SEM 照片 (a) 0 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.10 mol/L; (d) 0.15 mol/L

Fig. 2. SEM images of WO₃ crystal topology structures with different concentration of oxalic acid: (a) 0 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.10 mol/L; (d) 0.15 mol/L.

3.1.3 后处理温度对 WO₃ 微米花瓣结构的影响

如图 3 和图 4 所示, 在水热反应中, 其他反应条件均保持不变, 通过控制不同的后处理温度, 得到两种不同表面结构的 WO₃ 微米花晶体拓扑结构.

在经过 2 h 的 180 °C 的水热反应之后, 将反应样品分别在冰水中中和常温下冷却处理, 得到不同的 WO₃ 微米花晶体拓扑结构. 在冰水中冷却, 由于 WO₃ 微米花晶体结构快速遇冷, 热胀冷缩及结构的不稳定性, 导致花瓣表面出现不连续的孔洞结构, 孔洞尺寸大约为 10 nm (图 3). 而在常温下自然降温, 对 WO₃ 微米花晶体表面结构的影响较小, 生成相对光滑的 WO₃ 微米花瓣结构 (图 4).

图 3 淬冷处理, 多孔 WO_3 微米花晶体结构在不同放大倍数时的 SEM 照片Fig. 3. SEM images of WO_3 micro-peony crystal structures with the porous structure in different magnification.图 4 常温处理, 光滑 WO_3 微米花晶体结构在不同放大倍数时的 SEM 照片Fig. 4. SEM images of WO_3 micro-peony crystal structures with the smooth structure in different magnification.

在电化学反应中, 孔洞的存在使得电解液在花瓣之间的自由流通便利而快速, 加快了电解液中离子的交换速度, 打破了花瓣本身对于电解液流通的阻碍, 缩短了离子运输路径. 花瓣上的孔洞结构增大了电解液与 WO_3 之间的接触面积, 电致变色过程中吞吐电子的能力也会变强, 同时为电子在膜间的传输提供非常顺畅的运输通道. 相反, 比较致密的花瓣结构, 在一定程度上会阻碍电解液的流通, 难以使电子和离子进行自由交换. Song 等^[33] 在研究 WO_3 电致变色薄膜性能时提出, 多孔结构有利于电荷转移, 促进电解液渗透, 减轻锂离子注入障碍.

图 5 描述了 WO_3 微米花晶体拓扑结构的生长过程以及后处理花瓣表面形态变化. 包含 3 个步骤: 1) 致密 WO_3 晶核种子层颗粒的形成 (图 5(a)); 2) 不同放大倍数的 WO_3 微米花晶体拓扑结构 (图 5(b) 和图 5(c)); 3) 不同后处理条件下, 两种不同的 WO_3

微米花表面结构, 即多孔结构和光滑结构 (图 5(d)). 通过淬冷处理, 使得相邻结构之间产生一定的间距, 当完全冷却以后, 这种间距稳定下来, 形成孔洞状的花瓣表面结构.

为了验证大、小 WO_3 微米花的化学与晶体结构的一致性, 排除实验干扰因素, 对实验样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试和透射电子显微镜 (TEM) 图谱分析, 如图 6 和图 7 所示.

如图 6 所示, WO_3 大、小微米花 在 FTO 导电玻璃上测试得到 XRD 图谱. 图 6(a) 为 60° 的全谱图, 图 6(b) 和图 6(c) 分别为图 6(a) 中 I 和 II 区的放大. 根据大、小微米花的 XRD 数据, 可以看出其在 (002), (020) 和 (200) (即分别对应 c , b 和 a 轴) 三晶轴上的生长强度不同, 在 b 轴 (y 方向) 晶体强度相对较弱. 花瓣长度方向依然可以判断是 c 轴 (002), 宽度方向是 a 轴 (200).

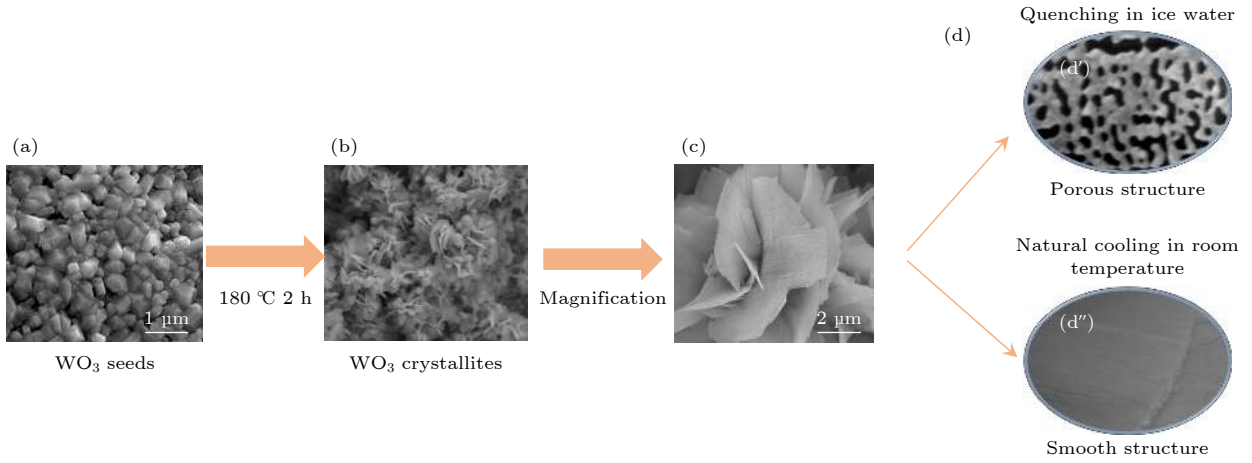


图 5 不同的微米花晶体拓扑表面结构生长示意图

Fig. 5. Schematic illustration of the micro-peony crystal network topology growth mechanism.

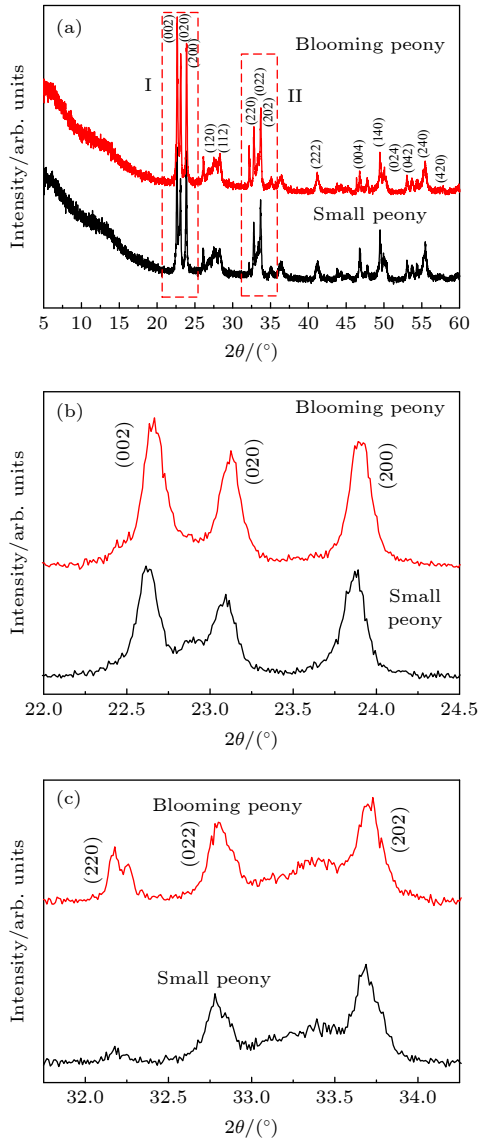


图 6 WO_3 大、小微米花晶体结构的 XRD 图谱

Fig. 6. XRD patterns of WO_3 blooming peony and small peony.

采用 TEM 表征了高分辨率 WO_3 微米花及纳米花瓣具体的形态结构和晶格空间排列. 单个的微米花的尺寸大约为 $3 \mu\text{m}$, 花朵阴影部分的深度不同, 说明层叠的花瓣数以及花朵的厚度有所不同, 如图 7(a) 所示. 图 7(b) 是单个花瓣的形态, 从图中可以看出花瓣之间有层叠现象. 从图 7(c) 高分辨率下的纳米花瓣结构进一步观察, 结合 XRD 测试数据, 计算得到晶格条纹的间距为 0.37 nm . 图 7(d) 是纳米花瓣对应的衍射图谱, 可以很清晰看到由衍射点组成的同心衍射环, 同时还有一些排列规整的衍射点阵列. 说明此种晶体既有单晶, 又

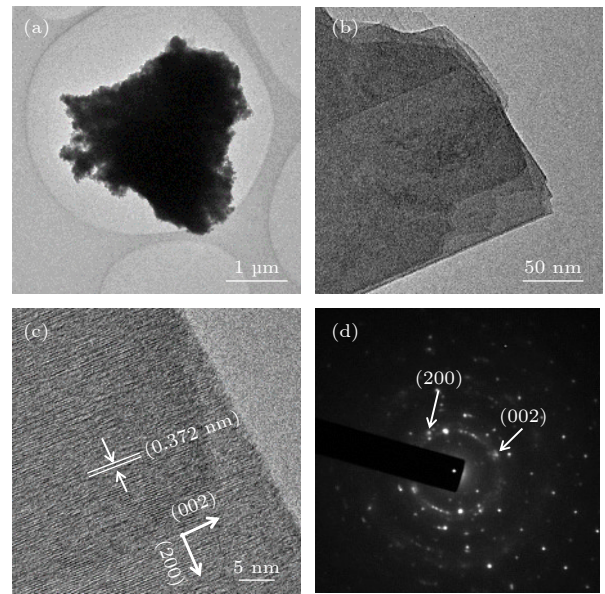


图 7 WO_3 微米花晶体拓扑结构的 TEM 照片

Fig. 7. TEM images of WO_3 micro-peony topology structure.

有多晶的规整排列, 并且均具有良好的晶格取向. XRD 测试结果表明, WO_3 微米花属于单斜晶系. 从 WO_3 单斜晶系的 (002) 晶带轴验证, 进一步说明 WO_3 微米花瓣 (002) 是长度方向, (200) 是宽度方向, (020) 是厚度方向.

3.2 微米花晶体拓扑结构的生长机理及比表面积的计算

为了更真实、深层次地探讨 WO_3 花瓣片状结构的形成机理, 研究了实验过程中一组生长不完全的微米花. 图 8(a)—图 8(d) 是在不同放大倍率下的 WO_3 晶体结构生长 SEM 照片. 在水热反应溶液中草酸分布不均匀, 致使 WO_3 晶体拓扑结构生长不完全, 使 a, b 两晶轴连续性生长受到极大的影响, 从而宽度和厚度方向的生长紊乱, 花瓣结构

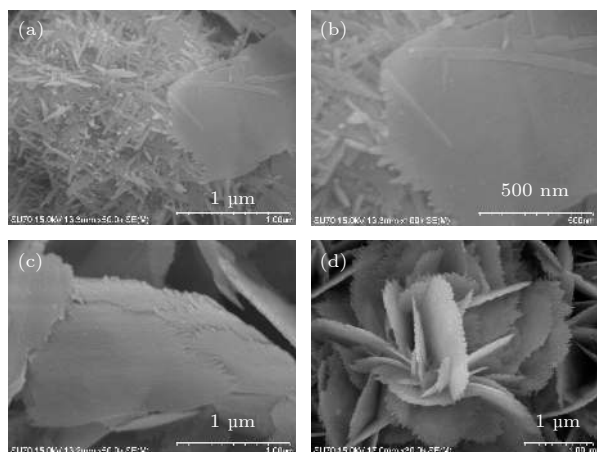


图 8 WO_3 花朵片状晶体拓扑结构的 SEM 照片
Fig. 8. SEM images of WO_3 crystal network flower petals assembly process.

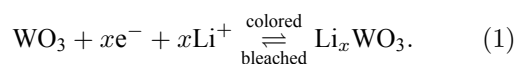
不能完全成形. 此时就会出现图 8(a) 和图 8(b) 所示的结构, 既没有形成海胆状结构, 也没有形成花朵状的 WO_3 晶体拓扑结构, 只有一些散乱的针状结构和未组装生长完全的片状结构. 由此, 总结得到微米花瓣结构的生成原理模型, 如图 9 所示. WO_3 晶体由单晶胞生长到微原纤阶段, 之后形成海胆针状结构, 再由针状结构排布形成片状结构.

当生长环境中草酸分布均匀, 草酸对微米花宽度 (a 轴方向) 的生长促进作用明显, 而对厚度方向 (b 轴方向) 的促进作用不明显, 此时得到该结构由纳米针规整排列组合的花朵状 WO_3 晶体拓扑结构 [28,32]. 在草酸分布不均匀的区域, 宽度方向的生长就会受到影响, 致使宽度方向不能连续生长, 形成散乱的针状体结构, 而厚度方向不受影响.

基于微米花晶体拓扑结构的生长机理, 图 10 是整个微米花的简化图. 假定每个花瓣近似成长方体, 小微米花直径约 $7.30 \mu\text{m}$, 结合图 11 测量得到花瓣的平均长度约 $1.50 \mu\text{m}$, 平均宽度约 $1.10 \mu\text{m}$, 厚度约 17.00nm , 平均一个花瓣厚度上堆叠 1.5 层纳米针. 理论计算得到微米花比表面积约为 $16.84 \text{m}^2/\text{g}$.

3.3 WO_3 晶体拓扑结构薄膜的电化学性能

WO_3 薄膜的 EC 过程可描述如下:



为研究不同结构的 WO_3 晶体拓扑结构的电致变色性能, 对其进行电化学测试, 图 12 为不同 WO_3 晶体拓扑结构的循环伏安曲线. 从图 12(a) 中看出, 在 50 个循环以内, WO_3 薄膜的电化学性能没有明

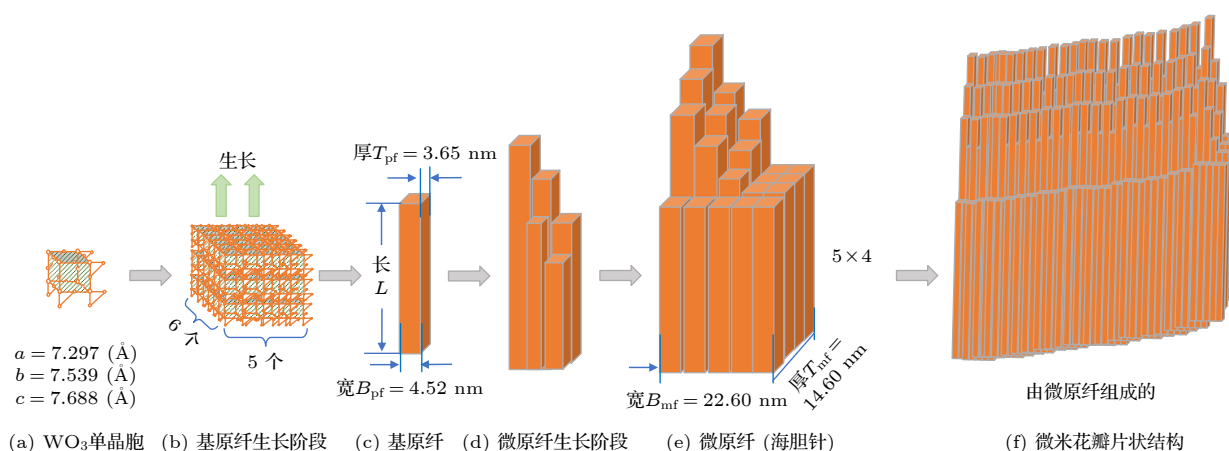


图 9 WO_3 微米花瓣晶须的生长原理示意图

Fig. 9. Schematic diagram of WO_3 micro-peony crystal topology structure.

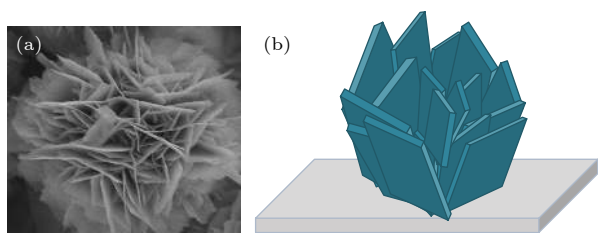


图 10 花朵状 WO₃ 晶体拓扑结构的 SEM 照片和结构示意图
Fig. 10. SEM image of WO₃ flower-like topology structure and its simple image.

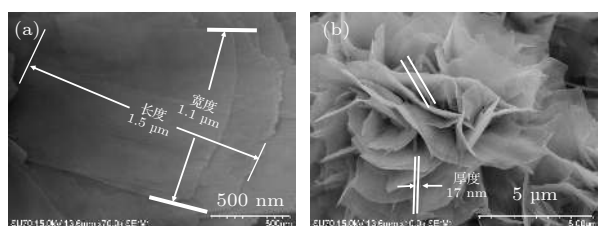


图 11 高放大倍率下的花朵片状 WO₃ 晶体拓扑结构的 SEM 照片
Fig. 11. SEM images of WO₃ micro-peony topology structure with high magnification.

显的衰减现象, 表明 WO₃ 微米花晶体拓扑结构, 在初始状态下具有良好的电化学循环稳定性. 图 12(b) 是在不同 HCl 浓度下, WO₃ 晶体拓扑结构 CV 曲线对比图, 可以看出, 不添加 HCl 时的不规则多边

形结构的电化学性能最弱, 而结构相对均匀的 WO₃ 微米花的电化学性能相对较好. 图 12(c) 所示是不同草酸浓度下, WO₃ 晶体拓扑结构 CV 曲线对比图. WO₃ 晶体拓扑结构的不同导致其离子脱嵌能力的不同, 从而表现为电流密度的不同. 在无草酸情况下, 生成 WO₃ 簇状纳米线由许许多多的纳米针结构组成, 这种结构有助于电致变色过程中离子的脱嵌^[25]. 从图 12(d) 中的 CV 曲线可以看出, 具有多孔结构的 WO₃ 晶体拓扑结构的电化学性能远远优于光滑表面结构的 WO₃ 晶体拓扑结构. 多孔 WO₃ 晶体拓扑结构的峰值电流密度达到 2.89 mA/cm², CV 曲线面积达到了 3.28 mW/cm², 光学调制能力是花瓣表面光滑结构的 2 倍. 而且, 起始阶段的反应速率也较快. 多孔结构对于电解液在其中的流动提供了更多的通道, 减小了离子在其中运输的路径长度, 增大了有效电化学反应面积, 使电化学反应更为充分完全.

如图 13(a) 所示, 在正负阶跃电压下, WO₃ 样品发生电化学反应, 原位测试得到的着色态和褪色态的反射率周期性变化曲线; 图 13(b) 是对应的阶跃电压 (-1 V—1 V 的阶跃虚线所示) 下, 产生的周期性时间电流曲线 (图 (b) 中的实曲线).

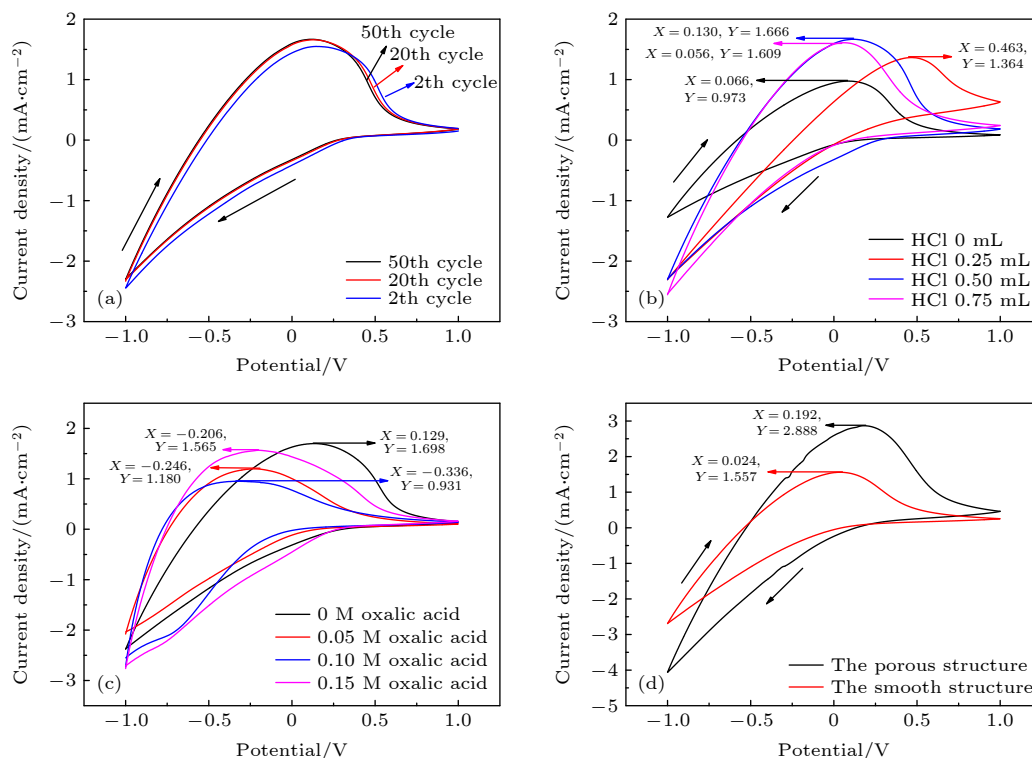


图 12 不同 WO₃ 晶体拓扑结构的循环伏安曲线
Fig. 12. CV curves of different WO₃ network topologies.

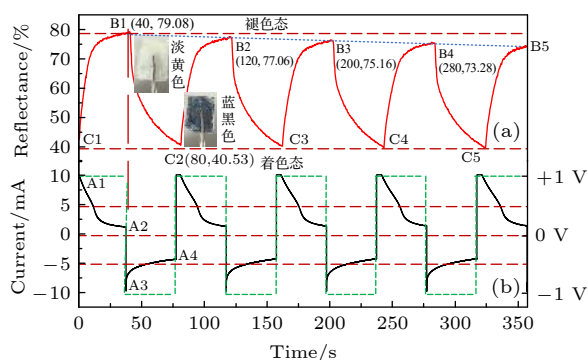


图 13 WO_3 样品的多电位阶跃曲线和原位光学反射率曲线
Fig. 13. Multi-potential and reflectance curves of WO_3 sample.

着色效率 (CE) 对于评估 WO_3 薄膜的电致变色特性至关重要, 它表示插入 (或从) 电致变色薄膜中提取的每单位电荷的光密度 (OD) 的变化. 图 14 是 3 种典型的 WO_3 晶体拓扑结构-表面多孔的微米花结构、微米海胆以及表面光滑的微米花结构的原位光学密度和电荷密度的变化曲线. 本测试是在 700 nm 的波长范围, 60 s 的阶跃时间, -1 V — 1 V 的阶跃电压下进行的原位反射光谱测试. 着色效率的数值是通过曲线拟合的初始段的斜率得到. 从图中可以看出表面多孔 WO_3 微米花结构的着色效率值最高, 为 $56.95\text{ cm}^2/\text{C}$, 微米海胆和表面光滑微米花结构的着色效率分别为 $42.37\text{ cm}^2/\text{C}$ 和 $15.21\text{ cm}^2/\text{C}$. 着色效率的数值越高说明该电致变色材料的光学调制性能越好. 对于两种表面结构的 WO_3 微米花, 其均为微米花结构, 只是花瓣的多孔与光滑的区别, 而其电化学活性和着色效率相差很大, 恰恰说明了结构决定着物质的性能.

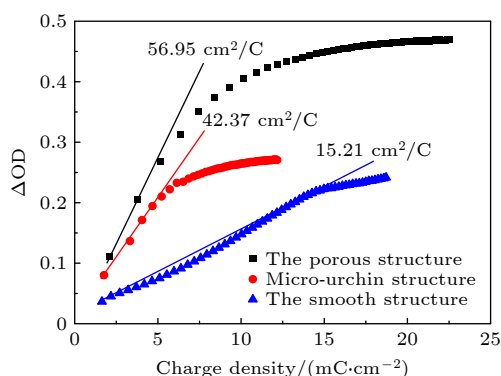


图 14 3 种典型的 WO_3 晶体拓扑结构的原位光学密度和电荷密度的变化曲线

Fig. 14. Variation curves of the *in situ* optical density (ΔOD) vs. charge density for the typical mesoscopic WO_3 crystalline patterns.

4 结论

在 HCl 和草酸同时存在的反应液中, WO_3 微米花晶体拓扑结构在 a , b , c 三晶轴方向均得以生长, 但是生长强度有所不同, 即在长度 (c 轴) 和宽度 (a 轴) 方向较强, 在厚度方向 (b 轴) 方向生长强度较弱. 通过对样品后处理温度的控制, 淬冷处理得到 WO_3 微米花瓣表面具有多孔结构. 分析得到微米花瓣的形成机理是由微原纤规整排列得到的针状体进一步排列而成.

实验结果显示经过淬冷处理的微米花具有较好的电致变色性能方面, 其着色效率达到了 $56.95\text{ cm}^2/\text{C}$, 是表面光滑的 WO_3 晶体拓扑结构着色效率的 4 倍, 同时性能也优于针状的微米海胆结构. 在花朵的花瓣上产生多孔结构, 通过孔洞实现液体的自由流通, 使电解液与 WO_3 晶体表面的接触面积增大, 减小电解液离子在其中扩散路径的长度, 提高材料的电化学性能. 这一原理符合结构决定性能这一客观研究规律.

参考文献

- [1] Sarwar S, Park S, Dao T T, Hong S, Han C-H 2021 *Sol. Energy Mat. Sol. C* **224** 110990
- [2] He J, Zhao H, Wu H, Yang Y, Wang Z, He Z, Jiang G 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.*
- [3] Wang X, Hu W J, Xu Y 2021 *Acta Photon. Sin.* **50** 0731001 (in Chinese) [汪鑫, 胡文杰, 徐耀 2021 光子学报 **50** 0731001]
- [4] Zhang L, Zhu T, Xia F, Cui Y, Xia H, Yang G, Gao Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 25854
- [5] Shi J C, Wu G M, Chen S W, Shen J, Zhou B, Ni X Y 2007 *Chem. J. Chin. Uni.* **28** 1356 (in Chinese) [史继超, 吴广明, 陈世文, 沈军, 周斌, 倪星元 2007 高等学校化学学报 **28** 1356]
- [6] Yao M, Li T, Long Y, Shen P, Wang G, Li C, Liu J, Guo W, Wang Y, Shen L, Zhan X 2020 *Sci. Bull.* **65** 217
- [7] Liu C, Sun Y, Wang J, Tang Y, Ma X J, Zhao C S 2020 *Chem. Adhesion* **42** 181 (in Chinese) [刘畅, 孙依, 王晶, 唐莹, 马雪娇, 赵春山 2020 化学与黏合 **42** 181]
- [8] Karaca G Y, Eren E, Cogal G C, Uygun E, Oksuz L, Uygun Oksuz A 2019 *Opt. Mater.* **88** 472
- [9] Yao Y, Zhao Q, Wei W, Chen Z, Zhu Y, Zhang P, Zhang Z, Gao Y 2020 *Nano Energy* **68** 104350
- [10] Uchiyama H, Nakamura Y, Igarashi S 2021 *RSC Adv.* **11** 7442
- [11] Li Y, Zhao J, Chen X, Wang L, Li W, Zhang X 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 451
- [12] Gu H, Guo C, Zhang S, Bi L, Li T, Sun T, Liu S 2018 *ACS Nano* **12** 559
- [13] Fang H, Zheng P, Ma R, Xu C, Yang G, Wang Q, Wang H 2018 *Mat. Horiz.* **5** 1000
- [14] Zheng R, Wang Y, Pan J, Malik H A, Zhang H, Jia C, Weng X, Xie J, Deng L 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 27526

- [15] Fang C, Wang H, Shi S Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 168201 (in Chinese) [方成, 汪洪, 施思奇 2016 *物理学报* **65** 168201]
- [16] Wang J L, Lu Y R, Li H H, Liu J W, Yu S H 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 9921
- [17] Jia H X, Cao X, Jin P S 2020 *J. Inorg. Mater.* **35** 511 (in Chinese) [贾汉祥, 曹逊, 金平实 2020 *无机材料学报* **35** 511]
- [18] Li J L, Liu X Y 2013 *Soft Fibrillar Materials: Fabrication and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) pp163–182
- [19] Albert R, Barabasi A L 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 47
- [20] Lin N, Liu X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7881
- [21] Yang B, Barnes P R F, Zhang Y, Luca V 2007 *Catal. Lett.* **118** 280
- [22] Miyauchi M, Shibuya M, Zhao Z G, Liu Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10642
- [23] Zheng H, Ou J Z, Strano M S, Kaner R B, Mitchell A, Kalantar-zadeh K 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2175
- [24] Shibuya M, Miyauchi M 2009 *Chem. Phys. Lett.* **473** 126
- [25] Wang J, Khoo E, Lee P S, Ma J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9655
- [26] Adhikari S, Sarkar D 2014 *RSC Adv.* **4** 20145
- [27] Wu Y, Hu M, Tian Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 020701
- [28] Ma D, Wang H, Zhang Q, Li Y 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 16633
- [29] Gu Z, Ma Y, Yang W, Zhang G, Yao J 2005 *Chem. Commun. (Camb)* 3597
- [30] Liu Z, Miyauchi M, Yamazaki T, Shen Y 2009 *Sensor. Actuat. B:Chem.* **140** 514
- [31] Ko R M, Wang S J, Tsai W C, Liou B W, Lin Y R 2009 *CrystEngComm* **11** 1529
- [32] Su J, Feng X, Sloppy J D, Guo L, Grimes C A 2011 *Nano Lett.* **11** 203
- [33] Song Y, Zhang Z, Yan L, Zhang L, Liu S, Xie S, Xu L, Du J 2019 *Nanomaterials (Basel)* **9** 1795

Growth behavior of WO₃ crystal topological structure and its electrochromic properties*

Shao Guang-Wei¹⁾²⁾ Yu Rui^{2)†} Fu Ting¹⁾

Chen Nan-Liang¹⁾ Liu Xiang-Yang^{2)‡}

1) (*Engineering Research Center of Technical Textile, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

2) (*College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 23 August 2021; revised manuscript received 24 September 2021)

Abstract

In this work, WO₃ crystal structure films are deposited on conductive glass substrates by seed layer assisted hydrothermal reaction method. Through controlling the concentration of hydrochloric acid, oxalic acid, and the hydrothermal postprocessing temperature, the micro-peony, micro urchin-like, and porous petal-like WO₃ crystal structures are obtained respectively. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical characterization are used to study the formation mechanism of different structures and their effects on the electrochromic properties of WO₃ films. The Cl⁻ in HCl has a strong promoting role towards the *c* axis in WO₃ crystal growth and oxalic acid has a promoting effect towards an *a* axis. In terms of color efficiency, the CE value of micro-urchin is 42.37 cm²/C, far greater than those of two other WO₃ structures, 15.21 cm²/C and 12.71 cm²/C. Owing to the cold-water quenching treatment, the CE value of WO₃ micro-peony with porous surface structure is 56.95 cm²/C, quadruple CE value of the smooth surface structure, slightly better than that of the micro-urchin structure.

Keywords: tungsten trioxide, solvent thermal synthesis, crystal network topology, electrochromic

PACS: 82.47.Jk, 66.30.hp, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.71.20211555

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074322), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the Graduate Student Innovation Fund of Donghua University, China (Grant No. CUSF-DH-D-2019046).

† Corresponding author. E-mail: liuxy@xmu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yurui@xmu.edu.cn