

溶胶-凝胶旋涂法制备电致变色智能窗用钛酸锂薄膜

王天悦^{1,2}, 王梦颖¹, 黄庆姣³, 杨佳明³, 王顺花², 刁训刚¹

(1. 北京航空航天大学 能源与动力工程学院, 北京 100191; 2. 兰州交通大学 材料科学与工程学院, 兰州 730070; 3. 北京航空航天大学 物理学院, 北京 100191)

摘要: 从可见光到近红外波段透过率可调制的电致变色材料, 对于智能窗及其热管理方面的应用来说极具吸引力。钛酸锂是一种有潜力的电致变色阴极材料, 但对其在智能窗领域的应用前景还缺乏相关的数据支持。本工作采用溶胶-凝胶旋涂法制备透过率高、结晶性好的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)薄膜, 通过联用电化学工作站和紫外-可见分光光度计原位表征了其电致变色性能。实验发现所有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜对扫描速率等测试条件十分敏感, 且有优异的双波段调制性能。此外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜厚度对材料的初始态透过率、调制幅度、响应时间、电压窗口和循环耐久性均有显著影响。其中 450 nm 厚的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 着色/褪色响应时间分别为 19.1 和 8.9 s, 透过率调制在可见光区(550 nm 处)为 45%, 经过 20000 s 连续循环, 性能未发生明显衰退。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜在近红外波段(1000 nm 处)的透过率调制高达 80%, 表现出优秀的节能潜力。本研究成功组装了由灰色至蓝色、循环性能良好的全固态无机电致变色器件: $\text{Glass/FTO/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNbO}_3/\text{NiO}_x/\text{ITO}$, 证明钛酸锂作为电致变色智能窗材料有潜力走向普及应用。

关键词: 电致变色; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 全固态无机器件; 循环耐久

中图分类号: TB381 文献标志码: A

Preparation of Lithium Titanate Thin Film for Electrochromic Smart Window by Sol-Gel Spin Coating Method

WANG Tianyue^{1,2}, WANG Mengying¹, HUANG Qingjiao³, YANG Jiaming³,
WANG Shunhua², DIAO Xungang¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 3. School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Electrochromic materials are attractive for applications like smart windows and thermal management which can modulate transmittance from visible to near-infrared wavelengths. Lithium titanate has been proven to be a potential electrochromic cathode material, but its application prospects in the field of smart windows still lack data support. In this work, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films with high transmittance and good crystallinity were prepared by Sol-Gel spin coating. The electrochromic properties of the films were characterized by different methods. It is found that all $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films are very sensitive to the test conditions, such as scanning rate, displaying excellent dual band modulation property. Also, the thickness has a significant effect on the initial state transmittance, modulation amplitude, response time, voltage window and cycle durability of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films. The colored and bleached response time of the 450 nm $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is 19.1 and 8.9 s, respectively, while the transmittance modulation is 45% in the visible

收稿日期: 2020-10-14; 收到修改稿日期: 2020-11-25; 网络出版日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51862022, 61875005) National Natural Science Foundation of China (51862022, 61875005)

作者简介: 王天悦(1994-), 男, 硕士. E-mail: Oceanwty@163.com

WANG Tianyue(1994-), male, master. E-mail: Oceanwty@163.com

通信作者: 王梦颖, 博士. E-mail: mercy@buaa.edu.cn; 刁训刚, 教授. E-mail: diaoxg@buaa.edu.cn

WANG Mengying, PhD. E-mail: mercy@buaa.edu.cn; DIAO Xungang, professor. E-mail: diaoxg@buaa.edu.cn

light region (550 nm). The performance of the films have not been significantly degraded after 20000 s continuous cycle. It is worth mentioning that the transmittance modulation in the near infrared band (1000 nm) is as high as 80%, showing excellent energy saving potential. Finally, Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO, an all-solid-state inorganic electrochromic device with good cycle performance from gray to blue was successfully assembled. Above data demonstrate that lithium titanate is a strong competitive material for the popularization of electrochromic smart window.

Key words: electrochromic; Li₄Ti₅O₁₂; all-solid-state inorganic device; cycle durability

电致变色是在外加电场作用下,材料内部结构改变引起其光学性质(透过率、吸收率、反射率等)变化的现象^[1-2]。在过去几十年里,各国研究者们对这一领域进行了深入研究,部分成果已经作为“智能窗”应用于建筑物和交通运输工具^[3]。由于电致变色产品制造成本昂贵、功能单一,目前多为示范性项目,难以大规模普及^[4-5]。

现今电致变色研究仍集中在氧化钨^[6-10]、氧化镍^[11-13]、普鲁士蓝^[14-16]和聚苯胺^[17-19]等材料上,对于具有电致变色性能的其他功能材料却鲜有研究。电致变色器件与电池储能器件具有相同的三明治结构,以及相似的电化学原理,如果能够直接利用储能领域已有的材料实现电致变色功能,则会节省大量研究成本,满足当前社会对功能集成化的需求。

钛酸锂是一种价格低廉、锂入嵌/脱嵌过程中无应变、充放电平台适中稳定、循环可逆性高的优异锂离子电池负极材料^[20-24]。对钛酸锂储能性能的研究不胜枚举,但直到2010年其电致变色性能才被首次报道^[25]。由于兼具电池储能和电致变色性能,钛酸锂有可能成为这两个领域新的研究热点^[26-27]。Mandal和Li等^[28-30]对Li₄Ti₅O₁₂的红外调制性能进行研究,证明了其作为电致变色节能器件应用的可能性。但这些工作仅涉及透过率调制和红外性能的表征,没有针对智能窗用钛酸锂电致变色材料的循环耐久、响应时间等性能进行全面研究。基于此,本工作采用廉价易行的溶胶-凝胶法制备了结晶性优良的Li₄Ti₅O₁₂薄膜,通过电化学工作站和紫外-可见光分光光度计联用的方式,全面表征了其电致变色性能,并研究了厚度对其应用的影响。

1 实验方法

1.1 钛酸锂薄膜的制备

通过锂离子薄膜电池研究中常用的溶胶-凝胶法^[31-33]制备钛酸锂薄膜,具体过程如下:首先,将乙酸锂、乙酸和四异丙醇钛依次溶解在乙醇中,加入水和盐酸在室温下搅拌2 h。待混合液充分溶解后,

放置在50℃的烘箱中静置2 h充分反应,使其形成钛酸锂前体溶胶, $n(\text{乙酸锂}):n(\text{乙醇}):n(\text{乙酸}):n(\text{四异丙醇钛})=6:120:10:5$ 。然后,在通风橱中使用匀胶机将钛酸锂前体溶胶旋涂在掺氟氧化锡玻璃(Glass/FTO)基底上,转速为3000 r/s,通过改变沉积次数控制薄膜厚度。为防止已沉积的膜层溶解,须在每次旋涂前将薄膜放入100℃的烘箱中进行固化。最后,将钛酸锂薄膜置于管式炉中以5℃/min的升温速率加热到600℃进行空气退火5 h,自然降温后备用。不同厚度的样品按照旋涂次数依次标记为LTO-1、LTO-2、LTO-3、LTO-4、LTO-5。所用的FTO玻璃为营口奥匹维特新能源科技有限公司从日本进口的商业化产品,方阻为15 Ω/□,每次使用前先在水乙醇中超声除污,烘干后再利用等离子清洗机在氩气中清洗1 min;化学试剂均为分析纯,由上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO 器件的制备

在最优性能的Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂薄膜上采用磁控溅射法连续镀制LiNbO₃、NiO_x和ITO层,制备Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO全固态无机电致变色器件。实验所用靶材均为河北东同光电科技有限公司生产制造。其中金属镍靶材直径为10 cm,纯度为99.9%;陶瓷铌酸锂靶材直径为10 cm;氧化铟锡靶材的直径为10 cm, $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=9:1$ 。靶材与基底的距离为20 cm,镀膜前的本底真空为3 mPa,其他制备参数见表1。

1.3 样品表征

使用荷兰PANalytical公司 χ' Pert PRO型X射线衍射仪和日本电子株式会社JEM-2100Plus透射电子显微镜测定Li₄Ti₅O₁₂薄膜的晶体结构,用日本日立公司S-4800场发射扫描电子显微镜对薄膜的表面、截面形貌进行观测。所有样品的电致变色性能通过CHI 660E电化学工作站与MAPADA UV-1600型紫外-可见分光光度计联用,进行原位测量。对薄膜采用三电极配置,以FTO/Li₄Ti₅O₁₂作为工作电

表 1 全固态无机器件

Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO 的制备参数

Table 1 Preparation parameters of all-solid-state inorganic devices Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO

Target	Power source	Pressure/ Pa	Atmosphere (Ar : O ₂)	Power/ W	Time/ min
LiNbO ₃	RF	0.8	95 : 5	300	120
Ni	DC	1.5	94 : 6	200	25
ITO	DC	0.3	78.4 : 21.6	200	20

Note: RF: Radio Frequency; DC: Direct Current

极、Ag/AgCl 作为参比电极、Pt 箔作为对电极、1 mol/L LiClO₄/PC 溶液作为电解质; 对器件采用两电极配置, 即用顶层电极连接工作电极、底层电极同时连接参比和对电极。

2 结果与讨论

2.1 钛酸锂薄膜的结构与形貌分析

图 1 所示的 XRD 图谱中, 出现在(111)、(311)、(400)、(331)、(333)、(440)和(531)晶面处的 X 射线衍射峰与 Li₄Ti₅O₁₂ 的标准衍射图样(JCPDS # 49-0207)完美吻合, 故可将其确定为典型的立方尖晶石结构。除了已给出的 FTO 基底衍射峰外, 所有样品均未检测到杂质峰, 这表明通过溶胶-凝胶旋涂法制备的 Li₄Ti₅O₁₂ 结晶性良好, 未因厚度改变晶体结构。此外, FTO 基底衍射峰衍射强度从 LTO-1 到 LTO-5 依次降低, 2θ=38.0° 和 51.7° 处的特征峰变化尤为明显, 这是在固定衍射角测试下, Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜厚度增加带来的必然结果。

表 2 列出了利用 Jade 程序推导的晶格常数、晶面间距和晶粒尺寸。由表可见所有样品的晶格常数和晶面间距相差无几, 晶格常数约为 0.8345 nm, 从 (111) 晶面获取的间距数据约为 0.4805 nm。这与 TEM 照片(图 2(f))中直接得到的数据相同, 可以确

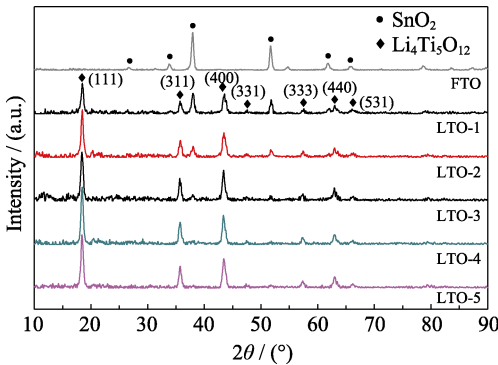


图 1 不同厚度 Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Li₄Ti₅O₁₂ thin films with different thicknesses

表 2 不同厚度 Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜的晶格常数、

晶面间距和晶粒尺寸

Table 2 Lattice constant, interplanar spacing and grain size of Li₄Ti₅O₁₂ thin films with different thicknesses

Sample	Lattice constant/nm	Interplanar spacing/nm	Average crystallite size/nm
LTO-1	0.834463	0.48055	14.9
LTO-2	0.834586	0.48055	16.2
LTO-3	0.834554	0.48068	15.8
LTO-4	0.834637	0.48055	18.5
LTO-5	0.834687	0.48055	19.4

认本实验制备的薄膜由立方结构纯相 Li₄Ti₅O₁₂ 组成。随着厚度的增加, Li₄Ti₅O₁₂ 的平均晶粒尺寸逐渐增大。对于 LTO-1 薄膜, 使用 Scherrer 方程计算的晶粒尺寸约为 14.9 nm, 而 LTO-5 薄膜的晶粒尺寸则增加到了约 19.4 nm。

图 2(a~e)为 Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜的 SEM 照片, 右上角的插图中标记了各组样品的厚度。考虑到溶胶-凝胶旋涂工艺的精度和 SEM 制样过程对样品的损伤, 薄膜厚度可能存在一定误差。五组样品的厚度从 LTO-1 的 150 nm 左右, 每层增加 150 nm 直到 LTO-5 的 750 nm。这些薄膜表面都致密而均匀, 没有明显的裂纹, 纳米孔隙有利于离子的快速注入和抽出^[34], 且在截面照片上没有观察到分步沉积带来的分层现象。

随着沉积层数的增加, 较厚的 Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜表面开始出现一些大孔洞(图 2(d)), 甚至发生聚集(图 2(e))。而这些缺陷会使薄膜脆弱易损, 寿命急剧缩短^[35], 这也在长时间循环伏安(CV)测试中得到了证实。结合 XRD 的结果, 可知随着活性物质和退火次数的增加, 晶粒也随之聚集和长大^[36-37], 致使薄膜表面变得粗糙。另一方面, 表面均匀致密的 FTO 基底可能充当了初始沉积过程的结构诱导因子, 而多次旋涂后 FTO 层被覆盖, 这种影响受到抑制^[38], 导致缺陷逐渐增加。此外, 逐层旋涂也会在新旧膜层间积累界面应力^[39], 从而引起表面孔洞聚集。

2.2 钛酸锂薄膜的电致变色性能表征

计时电流法(CA)及其原位透过率测试, 可用于估算电致变色材料在合理工作电压下的极电流密度、响应时间和透过率调制。图 3(a)给出了薄膜在-2 和 +0.5 V 的电压下各 50 s 工作过程中, 电流密度随时间的变化关系, 图 3(b)为其原位透过率在 550 nm 处的变化情况。除了 LTO-5 外, 所有样品着褪色过程中电流密度的弛豫时间均与厚度正相关, 反映了电解质离子进入薄膜的深度和数量不断增加。而 LTO-5

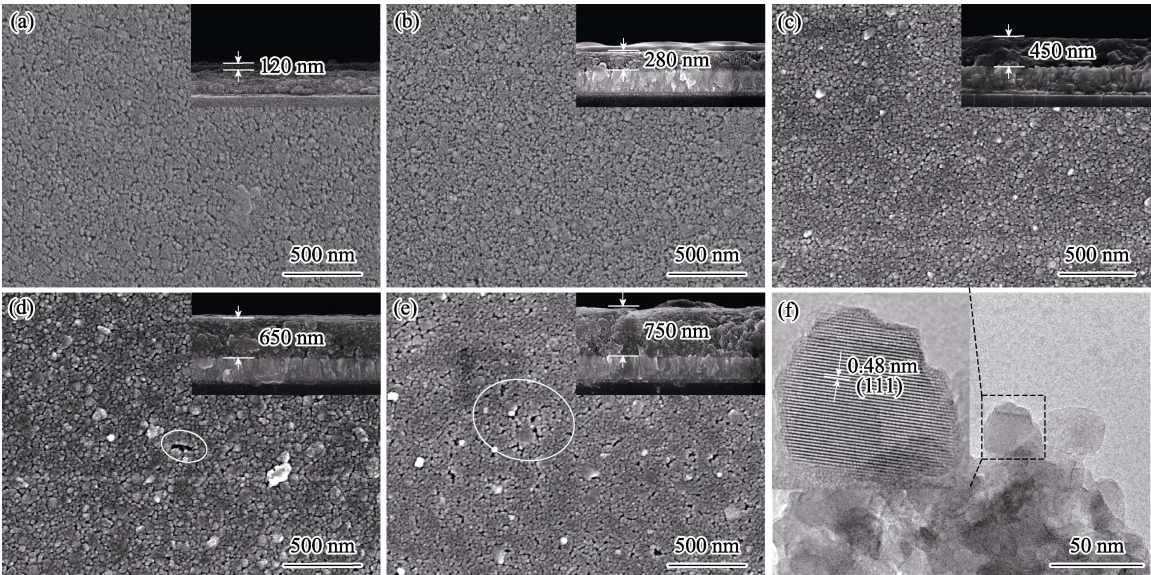


图 2 不同厚度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的 SEM 表/截面(a~e)和 TEM 照片(f)
Fig. 2 SEM surface images (a-e) with insets showing cross-sectional structures and TEM image (f) of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films with different thicknesses

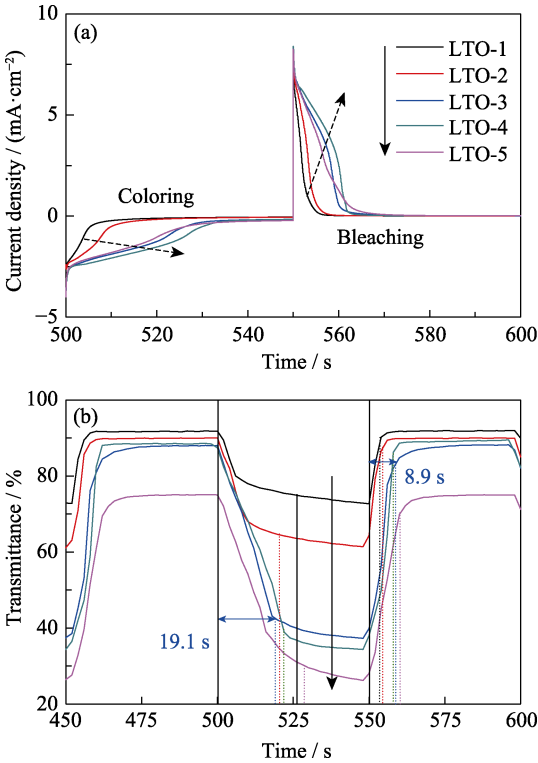


图 3 不同厚度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的 CA 曲线(a)及其原位透过率光谱(b)
Fig. 3 CA curves (a) and *in-situ* transmittance spectra (b) of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films with different thicknesses

较短的弛豫时间与其致密度有关, 疏松多孔的表面使电解质离子在薄膜中的扩散难度大大降低。此外, 所有样品的正向电流都远大于负向电流, 这是因为褪色态的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为宽禁带半导体, 绝缘性较高, 而着色态的 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 则表现出更多的金属性, 故电

导率较高^[28]。
表 3 是根据图 3(b)计算得出的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜漂白态透过率(T_b)、着色态透过率(T_c)、透过率调制幅度(ΔT)、漂白时间(t_b)和着色时间(t_c)。可见, 随着厚度的增加, 薄膜初始透过率不断下降, 透过率调制持续上升, 这意味着过厚或过薄的膜层都会使其无法应用于智能窗。此外, 薄膜的漂白过程要比着色快得多, 即离子抽出比注入更容易, 最佳响应时间分别为 19.1 s (LTO-3, 着色)和 3.6 s (LTO-1, 褪色)。
CV 及其原位透过率测试常用于表征电极反应参数, 对 LTO-3 施加-2 至 0 V 的电压, 分别在 5、10、20、50 和 100 mV/s 扫描速率得到了相应的 CV 曲线图(图 4(a))及其原位透过率光谱(图 4(b))。随着扫速的提高, 薄膜中的极限电流密度急剧增大, 着褪色时间相应变短, 还原峰位负向移动直至不再完整。对应于原位透过率的变化, 过快扫速(50 和 100 mV/s)下的薄膜反应明显未完成, 透过率调制从最大时的约 48%下降到 13%左右。

表 3 不同厚度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的透过率和着褪色时间
Table 3 Transmittance and response time of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films with different thicknesses

Sample	$T_b/\%$	$T_c/\%$	$\Delta T/\%$	t_c/s	t_b/s
LTO-1	91.84	72.7	19.14	26.3	3.6
LTO-2	90.07	64.35	25.72	20.5	4.5
LTO-3	88.04	37.28	50.76	19.1	8.9
LTO-4	87.4	34.35	53.05	21.8	7.6
LTO-5	75.12	26.19	48.93	28.6	12.0

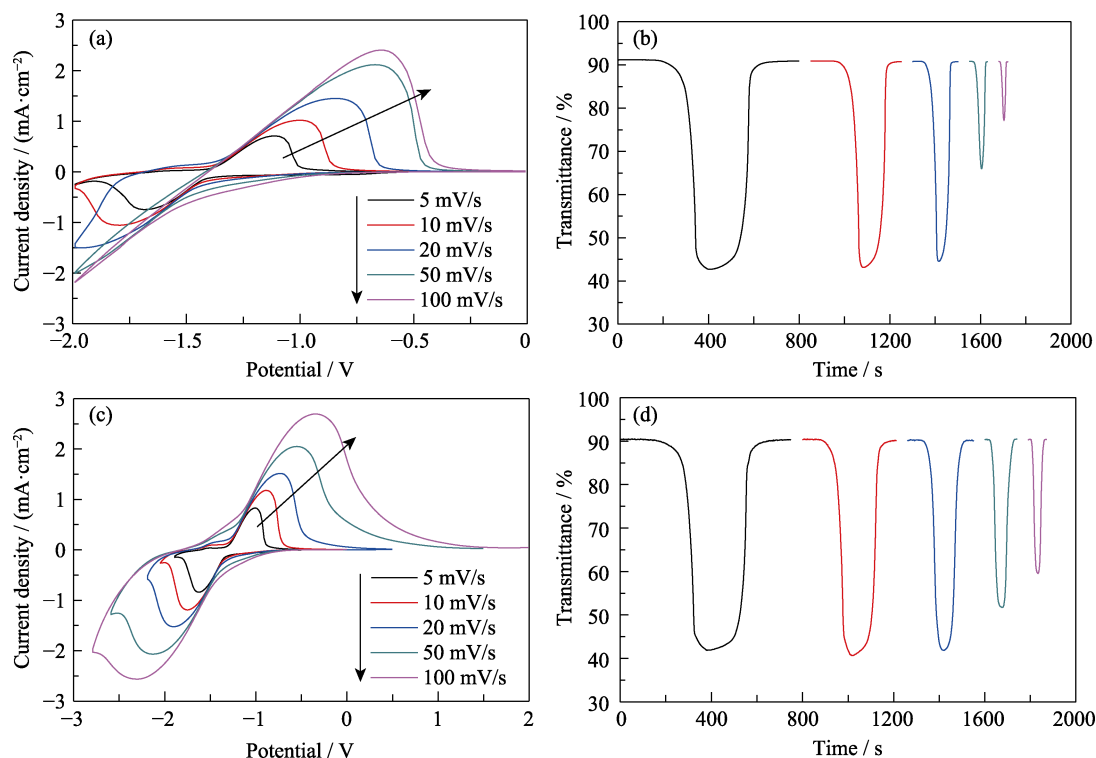


图 4 LTO-3 在不同扫描速率下的 CV 曲线(a)和原位透过率光谱图(b),
适压范围的变扫速 CV 曲线(c)和原位透过率光谱图(d)

Fig. 4 CV curves under limited voltage condition (a), *in-situ* transmittance spectra (b) and CV curves under reasonable voltage condition (c), and *in-situ* transmittance spectra (d) of LTO-3 at various scan rates

为进一步研究扫描速率与电压范围之间的关系,使每一扫速下的样品均能得到尽可能完整的 CV 循环特征峰。通过对氧化还原峰的精确调控,实现了适压范围的变扫速 CV 测试(图 4(c, d))。从图 4(c)中可以看到,所有扫速下薄膜的氧化还原峰位均对称可逆,这是 Li^+ 注入/抽出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构时典型的 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 氧化还原峰,证明此时薄膜已完成相应的氧化还原反应。不过,扫速的增大会使电极极化程度相应增加^[40],表现为极限电流密度和氧化还原峰之间电势差的增加,同时还可能由此弱化其电化学可逆性^[41]。从原位透过率的变化(图 4(d))可见,尽管 50 和 100 mV/s 扫速下的样品透过率光谱均有不同程度的提高,但仍然未达到充分反应。而在较慢扫速下(5 和 10 mV/s),尽管牺牲了响应时间和着色效率,但也未使透过率调制继续增加。因此,为了兼顾反应的充分性和时效性,后续 CV 测试均在适压范围下以 20 mV/s 的扫描速率进行。

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜以 20 mV/s 的扫速在适压条件下进行 CV 耐久性测试(图 5(a~e)),并监视其原位透过率变化(图 5(f~j))。随着厚度的增加,代表初始电荷容量的第 1 圈 CV 曲线包络面积不断变大。由于适压范围随薄膜厚度的增加而扩大,所以极限电流密度也略有上升。原位透过率光谱表现为:随薄膜厚

度增加,初始透过率调制幅度不断上升,至 450 nm 后趋势逐渐变缓。

对比第 1 圈和第 50 圈的 CV 曲线,所有样品的极限电流密度和包络面积或多或少出现了下降,这说明初始循环中存在激活过程,随着循环次数的增加逐渐消失,最终保持稳定。特别是, LTO-4 和 LTO-5 的变化格外明显,结合相应的原位透过率光谱(图 5(i, j))可知,二者均发生了一些与光学调制无关的反应,导致在数个循环后调制幅度急剧下降,并且随着薄膜厚度的增加变得尤为明显。这可能是由于电致变色过程中锂离子注入过深而无法抽出,致使部分薄膜失效引起的^[42]。综合而言,较薄的(≤ 450 nm) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有更好的循环耐久性,在长达 20000 s 的持续工作中未发生衰退,而厚度的增加改善了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的透过率调制幅度,450 nm 厚度的薄膜获得了最优性能。

将不同厚度的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜分别置于 ± 2 V 的电压下保持 50 s 充分反应,然后在 400~1100 nm 波段进行光谱扫描,以获得着/褪色态透过率光谱(图 6)。所有样品不仅在可见光区具有光学调制能力,而且在近红外波段表现更优异。其中 LTO-3 在 550 nm 处透过率调制为 45%,1000 nm 处则高达 80%,这种双波段调制性能为其在电致变色节能领

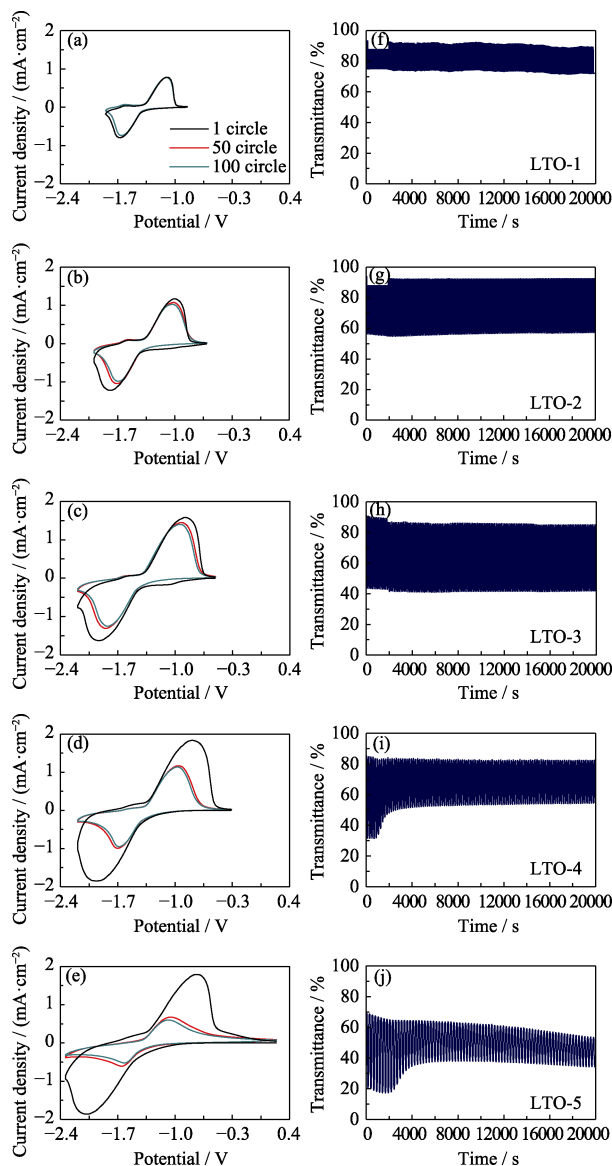


图 5 不同厚度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜 100 圈内的 CV 曲线(a~e)和 20000 s 内的原位透过率光谱(f~j)

Fig. 5 CV curves (a~e) within 100 cycles and *in-situ* transmittance spectra (f~j) within 20000 s of

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films with different thicknesses

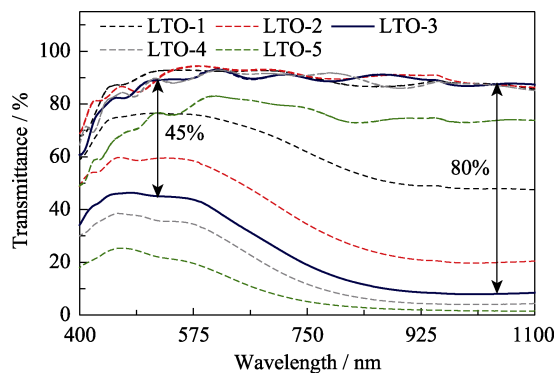


图 6 不同厚度的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜在 400~1100 nm 波段的着/褪色透过率光谱

Fig. 6 Colored and bleached transmittance spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ films with different thicknesses in the wavelength 400~1100 nm

域的应用奠定了无限可能。

2.3 Glass/FTO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 / NiO_x /ITO 器件电致变色性能表征

在 450 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜上磁控溅射逐层沉积 LiNbO_3 、 NiO_x 和 ITO 薄膜, 成功制备出全固态无机器件 Glass/FTO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 / NiO_x /ITO, 如图 7 示意。

Glass/FTO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 / NiO_x /ITO 全固态无机电致变色器件的着色和褪色过程所需时间相差过大, 不适宜采用 CV 或 CA 进行测试。通过对其施加 ± 5 V 的电压分别着色 30 s、褪色 90 s 进行多电位阶跃法(STEP)测试, 在人眼最敏感的 550 nm 处透过率光谱如图 8(a)所示, 同步电流密度变化如图 8(b)所示。通过计算着色过程中到达透过率调制 90% 所需的时间, 得到着色响应时间为 19.8 s, 褪色响应时间为 55.9 s。经过 20000 s 的着色褪色循环, 器件的极限电流密度对称地保持在 $\pm 12.6 \text{ mA/cm}^2$, 几乎没有衰退, 这证明器件具有较高的循环稳定性。从图 8(c)不难看出, 该器件在近红外波段比可见光区具有更大的透过率调制幅度, 这体现了其在“智能窗”的应用方面有着巨大的节能潜力。图 8(d)展示了 $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的大器件在 300 次循环之后的着/褪色实物图, 从浅灰到深蓝的变化十分明显, 意味着变色过程是由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 层而非 NiO_x 层主导的。

3 结论

采用溶胶-凝胶旋涂法制备了结晶性良好的透明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜, 通过对不同厚度的样品进行电致变色性能测试, 并组装相应的全固态无机器件得出了以下结论:

1) 厚度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的初始态透过率、调制幅度、响应时间、电压范围和循环耐久性均有显著

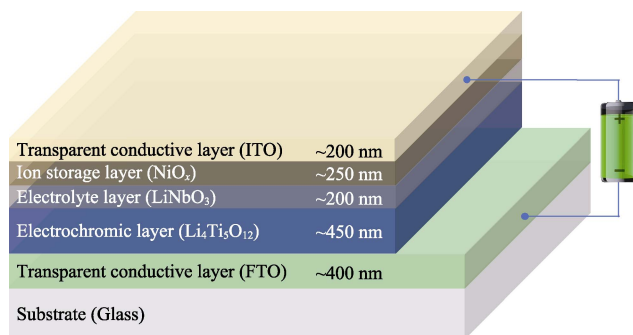


图 7 全固态无机器件 Glass/FTO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 / NiO_x /ITO 的结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the structure of the all-solid-state inorganic device Glass/FTO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 / NiO_x /ITO

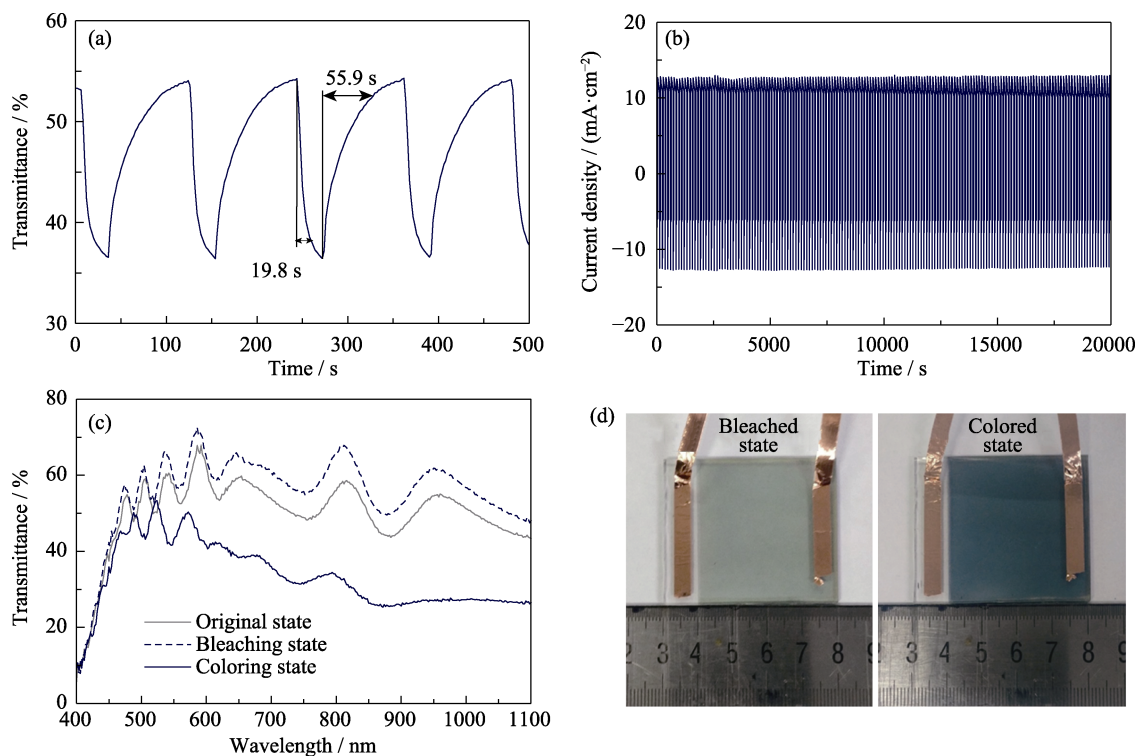


图8 Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO 全固态无机器件的电致变色性能

Fig. 8 Electrochromic performance of all-solid-state inorganic Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO devices

(a) *In-situ* transmittance spectrum; (b) STEP curves; (c) Transmittance spectrum in the wavelength of 400–1100 nm; (d) Li₄Ti₅O₁₂ colored and bleached photographs

影响, 450 nm 厚的薄膜获得了最优性能。

2) Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜对测试条件较为敏感, 着/褪色响应时间较快(LTO-3: 着色 19.1 s 和褪色 8.9 s), 具有优异的双波段调控性能(LTO-3: 550 nm 处为 45%, 1000 nm 处高达 80%)和循环可逆性能。

3) Glass/FTO/Li₄Ti₅O₁₂/LiNbO₃/NiO_x/ITO 全固态无机器件着褪色态分别为蓝色和灰色, 具有良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] DEB S K. A novel electrophotographic system. *Applied Optics*, 1969, **8**(Suppl 1): 192–195.
- [2] LAMPERT C M. Electrochromic materials and devices energy-efficient windows. *Solar Energy Materials*, 1984, **11**(1/2): 1–27.
- [3] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: a state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(2): 87–105.
- [4] CAI G, WANG J, LEE P S. Next-generation multifunctional electrochromic devices. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49**(8): 1469–1476.
- [5] WANG Z, WANG X, CONG S, *et al.* Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: a new roadmap for future development. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2020, **140**: 100524.
- [6] GRANQVIST C G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, **60**(3): 201–262.
- [7] ZHENG H, OU J Z, STRANO M S, *et al.* Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(12): 2175–2196.
- [8] MEHMOOD A, LONG X, HAIDRY A A, *et al.* Trends in sputter deposited tungsten oxide structures for electrochromic applications: a review. *Ceramics International*, 2020, **46**(15): 23295–23313.
- [9] MA D, WANG J. Inorganic electrochromic materials based on tungsten oxide and nickel oxide nanostructures. *Science China-Chemistry*, 2017, **60**(1): 54–62.
- [10] MA D, LI T, XU Z, *et al.* Electrochromic devices based on tungsten oxide films with honeycomb-like nanostructures and nanoribbons array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **177**: 51–56.
- [11] PATIL P S, KADAM L D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, 2002, **199**(1–4): 211–221.
- [12] XIA X H, TU J P, ZHANG J, *et al.* Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(6): 628–633.
- [13] LUO Z, LIU L, YANG X, *et al.* Revealing the charge storage mechanism of nickel oxide electrochromic supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(35): 39098–39107.
- [14] LI X, CHU J, CHENG Y, *et al.* Novel prussian blue@carbon-dots hybrid thin film: the impact of carbon-dots on material structure and electrochromic performance. *Electrochimica Acta*, 2020, **355**: 136659.
- [15] CHOI D, SON M, IM T, *et al.* Crack-free fabrication of prussian blue-based blending film for the dramatic enhancement of dual

- electrochromic device. *Ceramics International*, 2020, **46**(13): 21008–21013.
- [16] QIAN J, MA D, XU Z, *et al.* Electrochromic properties of hydrothermally grown Prussian blue film and device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **177**: 9–14.
- [17] KOBAYASHI T, YONEYAMA H, TAMURA H. Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, **161**(2): 419–423.
- [18] WANG Y, JIANG H, ZHENG R, *et al.* A flexible, electrochromic, rechargeable Zn-ion battery based on actinia-like self-doped polyaniline cathode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(25): 12799–12809.
- [19] KORENT A, SODERZNIK K Z, STURM S, *et al.* A correlative study of polyaniline electropolymerization and its electrochromic behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167**(10): 106504.
- [20] PRAKASH A S, MANIKANDAN P, RAMESHA K, *et al.* Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(9): 2857–2863.
- [21] YI T F, JIANG L J, SHU J, *et al.* Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, **71**(9): 1236–1242.
- [22] ZHAO L, HU Y S, LI H, *et al.* Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with N-doped carbon from ionic liquids for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 2011, **23**(11): 1385–1388.
- [23] JUNG H G, MYUNG S T, YOON C S, *et al.* Microscale spherical carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as ultra high power anode material for lithium batteries. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(4): 1345–1351.
- [24] SHI X, YU S, DENG T, *et al.* Unlock the potential of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high-voltage/long-cycling-life and high-safety batteries: dual-ion architecture superior to lithium-ion storage. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **44**: 13–18.
- [25] YU X, WANG R, HE Y, *et al.* Electrochromic behavior of transparent $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /FTO electrode. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010, **13**(8): J99–J101.
- [26] GUO Z F, PAN K, WANG X J. Electrochromic & magnetic properties of electrode materials for lithium ion batteries. *Chinese Physics B*, 2016, **25**(1): 17801.
- [27] ROEDER M, BELEKE A B, GUNTOW U, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4 thin-film electrodes on transparent conducting oxides for all-solid-state and electrochromic applications. *Journal of Power Sources*, 2016, **301**: 35–40.
- [28] MANDAL J, DU S, DONTIGNY M, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: a visible-to-infrared broadband electrochromic material for optical and thermal management. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**: 1802180.
- [29] LI M, GOULD T, SU Z, *et al.* Electrochromic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: from visible to infrared spectrum. *Applied Physics Letters*, 2019, **115**(7): 073902.
- [30] JOSHI Y, SAKSENA A, HADJIXENOPHONTOS E, *et al.* Electrochromic behavior and phase transformation in $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ upon lithium-ion deintercalation/intercalation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(9): 10616–10625.
- [31] MOSA J, VELEZ J F, LORITE I, *et al.* Film-shaped Sol-Gel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode for lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **205**: 491–494.
- [32] MOSA J, VÉLEZ J F, REINOSA J J, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin-film electrodes by Sol-Gel for lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **244**: 482–487.
- [33] MOSA J, APARICIO M, TADANAGA K, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin-film electrodes by *in-situ* synthesis of lithium alkoxide for Li-ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, 2014, **149**: 293–299.
- [34] ANH V, QIAN Y, STEIN A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries-how to prepare them and what makes them special. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(9): 1056–1085.
- [35] XIE Z, LIU Q, ZHANG Q, *et al.* Fast-switching quasi-solid state electrochromic full device based on mesoporous WO_3 and NiO thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **200**: 110017.
- [36] WANG M, LIU Q, DONG G, *et al.* Influence of thickness on the structure, electrical, optical and electrochromic properties of AZO thin films and their inorganic all-solid-state devices. *Electrochimica Acta*, 2017, **258**: 1336–1347.
- [37] SUTHAR D, CHASTA G, HIMANSHU, *et al.* Impact of different annealing conditions on physical properties of ZnSe thin films for ecofriendly buffer layer applications. *Materials Research Bulletin*, 2020, **132**: 110982.
- [38] BATHE S R, ILLA M S, NARAYAN R, *et al.* Electrochromism in polymer-electrolyte-enabled nanostructured WO_3 : active layer thickness and morphology on device performance. *ChemNanoMat*, 2018, **4**(2): 203–212.
- [39] SENGUPTA S S, PARK S M, PAYNE D A, *et al.* Origins and evolution of stress development in Sol-Gel derived thin layers and multideposited coatings of lead titanate. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(4): 2291–2296.
- [40] KRAJEWSKI M, HAMANKIEWICZ B, CZERWIŃSKI A. Voltammetric and impedance characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /n-Ag composite for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, **219**: 277–283.
- [41] QIN M, HAO Z, LI Y, *et al.* Preparation of ternary phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /anatase/rutile nanocomposites with defects and their enhanced capability for lithium ion storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **769**: 463–470.
- [42] WEN R T, GRANQVIST C G, NIKLASSON G A. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO_3 thin films. *Nature Materials*, 2015, **14**(10): 996–1001.