

引用格式: 梅洪正, 陈青山, 杨明庆, 等. 氧化钼电致变色薄膜与器件的研究进展[J]. 中国材料进展, 2026, 45(2): 133-144.
MEI H Z, CHEN Q S, YANG M Q, *et al.* Progress in Electrochromic Properties of Molybdenum Oxide Films and Their Devices[J]. Materials China, 2026, 45(2): 133-144.

氧化钼电致变色薄膜与器件的研究进展

梅洪正, 陈青山, 杨明庆, 牛春晖, 吕 勇

(北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 氧化钼作为一种典型阴极着色电致变色材料, 具有制备方法简单、成本低、循环稳定性和电化学稳定性良好等优点, 尤其是氧化钼还有着较短的变色响应时间和较低的生物毒害性, 其电致变色薄膜与器件有着十分重要的研究与应用价值。概述了氧化钼薄膜的不同制备方法, 包括物理气相沉积法、化学气相沉积法、喷雾热解法、电化学沉积法、水/溶剂热法、溶胶-凝胶法、朗缪尔-布洛杰特(LB)沉积法和氧化剥离法, 分析比较了不同制备方法的优缺点。在改善薄膜性能方面, 总结了不同掺杂元素对氧化钼薄膜的影响, 并进一步概述了氧化钼电致变色器件的研究进展。最后, 就氧化钼薄膜及其器件在电致变色领域存在的问题及未来的研究和应用方向进行了讨论和展望。

关键词: 氧化钼; 薄膜; 器件; 制备方法; 电致变色

中图分类号: TB383; TB136.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2026)02-0133-12

Progress in Electrochromic Properties of Molybdenum Oxide Films and Their Devices

MEI Hongzheng, CHEN Qingshan, YANG Mingqing, NIU Chunhui, LV Yong
(School of Instrumentation Science and Opto-Electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: As a typical cathodic coloring electrochromic material, molybdenum oxide has been widely exploited in the field of electrochromism due to its advantages such as simple preparation method, low cost, good cycling stability and electrochemical stability, *etc.* In particular, molybdenum oxide has a fast response and low biotoxicity, thus, it is very important and highly desired to study the electrochromic films and devices of molybdenum oxide. In the current review, the preparation methods of molybdenum oxide films, including physical vapor deposition method, chemical vapor deposition method, spray pyrolysis method, electrochemical deposition method, hydrothermal/solvothermal method, sol-gel method, Langmuir-Blodgett deposition method and exfoliation and oxidation method are reviewed in detail. The advantages and disadvantages of various preparation technologies are also discussed. The effects of different doping elements on the molybdenum oxide films are summarized to improve the electrochromic properties. The research progress of molybdenum oxide electrochromic devices is further outlined. Finally, the existing problems of molybdenum oxide films and its devices in the field of electrochromism and the future research and application directions are discussed and prospected.

Key words: molybdenum oxide; film; device; preparation method; electrochromism

收稿日期: 2024-03-25 修回日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21607158)

第一作者: 梅洪正, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈青山, 男, 1971 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: chenqingshan@bistu.edu.cn

杨明庆, 男, 1982 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: yangmingqing@bistu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202403020

1 前言

节能减排是当前应对全球气候变化及实现 2050 年“碳中和”宏伟目标的重要手段。2021 年, 建筑领域的能耗占全球能源总需求的 34%, 其产生的碳排放量占全球与能源相关的二氧化碳排放量的 37%, 而其中 50% 以上的建筑能源用于室内空间的制冷、供暖和照明。为提高建筑物的能源效率, 可以动态调节太阳光透过率的智能窗户越来越受到人们的关注。通过变色智能窗对阳光进

行自适应控制, 可对建筑物的能效和日光舒适度产生巨大影响。

电致变色是一种特殊的光学现象, 指的是在电场的调控下, 材料的光学特性(如透过率、反射率、颜色等)在外加电源下发生可逆改变的现象^[1-4]。电致变色技术在智能材料、显示技术、光学调制等领域具有广泛的应用^[5-7]。这种技术为“智能窗”、显示器、电子纸、防炫目后视镜、红外隐身装备、热控装置等领域提供了新的研究思路与方案^[8-10]。通过电致变色, 可以在不同光照条件下调整材料的颜色, 从而提供更好的视觉体验和光学性能。“智能窗”可以根据环境光照自动调整透明度, 当“智能窗”处于褪色状态时, 具有较高的可见光透过率, 不影响正常的采光。当“智能窗”处于着色态时, 能够有效地屏蔽阳光, 尤其是太阳光中的红外光, 阻止室内温度的升高, 减少温控设备的使用, 从而提高能效并改善室内舒适性, 有效降低能耗。柔性显示器件和电子墨水屏幕使得显示屏能够实现自适应调节, 提高了用户体验舒适度。防炫目后视镜通过内置的电致变色材料, 能在感知到后方车辆远光照射时, 自动将镜面调整为暗蓝色, 从而过滤强光、避免炫目, 保障驾驶安全。反红外侦察时, 人员和汽车通过覆盖这种材料, 将变得比实际上更“冷”, 让热成像夜视摄影机无法识别。航天器领域的应用, 可以调整对于太阳明暗面的相对热辐射, 降低卫星上原本较大的温度梯度, 延长卫星的使用寿命。

2 氧化钼材料

电致变色材料一般分为两大类: 无机电致变色材料和有机电致变色材料。无机电致变色材料主要包括过渡金属氧化物及其衍生物, 由离子和电子的双注入-脱出而引起材料颜色发生变化。基于正负变色电压, 无机电致变色材料可以分为两种, 一种是阴极电致变色材料, 在电化学还原过程中呈现着色, 主要是过渡金属钨(W)、钼(Mo)、钛(Ti)、铌(Nb)等的氧化物。另一种是阳极电致变色材料, 在电化学氧化过程中呈现着色状态, 主要是钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)等的氧化物。在无机电致变色材料中, 氧化钼作为智能窗户应用中的一种有前途的电致变色层已经得到研究。氧化钼具有电化学稳定性优异、成本低、制备方法简单以及循环稳定性良好等特征。另外, Mo 是人体及动植物必需的微量元素, 具有较低的生物毒性, 人体各种组织都含 Mo, 在人体内总量约为 9 mg, 其中肝、肾中含量最高。三氧化钼的密度为 4.692 g/cm³, 低于三氧化钨的密度(7.27 g/cm³), 较低的密度更有利于降低薄膜与器件的质量, 这种薄膜与器件在航天器领域的应用有着重要意义。

氧化钼通过离子和电子可逆的嵌入-脱出反应来实现其电致变色性能。氧化钼(MoO_x)薄膜在着色状态下(MoO₃中的Mo⁶⁺呈褐色)可以通过后续的电化学过程转变为褪色状态(MoO₂中的Mo⁴⁺呈透明)^[11]。氧化钼不同晶体相原子结构如图1所示^[12-17], x值较小(2≤x≤3)的氧化钼存在于从MoO₃到MoO₂的不同晶体相中。纯MoO₃具有不同的晶系, 即热力学稳定的正交相(α-MoO₃)、亚稳态单斜相(β-MoO₃, 类似于ReO₃型结构)和六方相(h-MoO₃)。其电致变色过程可以用式(1)表示^[11]:

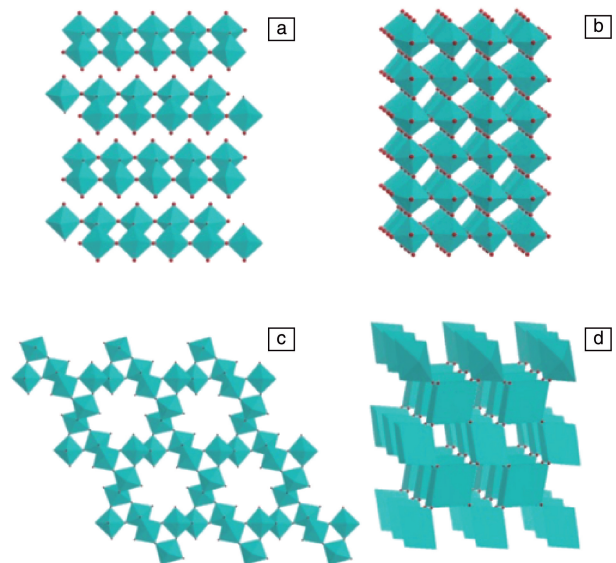
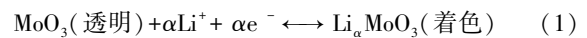


图1 氧化钼晶体结构(红色球体为氧原子)^[12-17]: (a) α-MoO₃, (b) β-MoO₃, (c) h-MoO₃, (d) MoO₂

Fig. 1 Crystal structure of molybdenum oxide (red spheres are oxygen atoms)^[12-17]: (a) α-MoO₃, (b) β-MoO₃, (c) h-MoO₃, (d) MoO₂

本文概述氧化钼薄膜的不同制备方法和元素掺杂方法, 及氧化钼电致变色器件的研究进展, 重点介绍物理气相沉积法、化学气相沉积法、喷雾热解法、电化学沉积法、水/溶剂热法、溶胶-凝胶法、朗缪尔-布洛杰特沉积法和氧化剥离法等制备方法; 分析比较不同氧化钼制备方法的优缺点, 并就氧化钼薄膜与器件在电致变色领域存在的问题及未来的研究和应用方向进行讨论和展望。

3 氧化钼薄膜的制备方法

3.1 物理气相沉积法

物理气相沉积法主要包括磁控溅射镀膜和真空蒸发镀膜, 是一种在固体表面通过物理手段沉积薄膜或涂层的过程。与化学气相沉积不同, 物理气相沉积法不涉及

化学反应，而是通过蒸发、溅射等物理机制实现。磁控溅射^[18]是利用磁场与电场交互作用，在真空条件下注入氩气，氩气被电离后产生氩离子轰击靶材，通过离子的动量传递，靶上的原子、分子或离子被溅射，在基片表面形成致密的薄膜。磁控溅射优点包括沉积速率高，薄膜附着力高，均匀性好，薄膜厚度可精确控制。Han 等^[19]采用磁控溅射法制备了 MoO_3 电致变色材料，研究了材料的光学、晶体结构、形貌、化学组成和电致变色性能。并通过溅射工艺制备了基于 MoO_3 电致变色材料的全薄膜电致变色器件，对器件性能及相关的电致变色机理进行了研究和讨论。在 600 nm 波长下，采用 4 Pa MoO_3 的全薄膜电致变色器件实现了高达 50% 的光调制范围，着色响应时间为 19.3 s，着色效率为 $149.4 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。Usha 等^[20]采用射频磁控溅射制备了 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ (95:5, 质量比) 混合薄膜，分析了薄膜结构、光学和电致变色特性的变化。结果显示，薄膜显示出了良好的电致变色效果以及较好的光学调制性能、可逆性和重现性。

真空蒸发镀膜法^[21, 22]是指将原材料在真空室内加热，使材料原子或分子从表面汽化逸出，再到达衬底表面，形成固态薄膜的方法。真空蒸发镀膜法制备的薄膜纯度高、均匀性较好，具有较好的材料普适性。用该方法制备的氧化钼薄膜的电致变色性能与衬底温度、氧分压等因素密切相关。Arfaoui 等^[23]以纯度为 99.99% 的 MoO_3 和 WO_3 粉末为原料，采用简化的真空热蒸发法将 WO_3 和 MoO_3 薄膜沉积在玻璃基板上，并在 500 °C 流动的氧气中热处理 1 h。 MoO_3 薄膜的拉曼光谱呈现 3 个清晰峰位，分别位于 336, 816 和 994 cm^{-1} 处。336 cm^{-1} 处的拉曼峰归因于 $\delta \text{ Mo—O—Mo}$ 弯曲振动，816 cm^{-1} 处观测到的 Mo—O—Mo 伸缩振动模式对应于桥接氧原子 (OMo_2)。约 994 cm^{-1} 处的拉曼活性带对应 Mo—O 伸缩振动模式，该峰与独特的钼氧键带相关，该键带决定了正交 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的层状结构。661 cm^{-1} 处的拉曼峰对应于三配位氧的 Mo—O 伸缩模式，而位于较低波数侧的 286 和 454 cm^{-1} 处的低强度拉曼峰可分别归因于 O=Mo=O wagging 模式和 O—Mo—O scissoring 模式。上述拉曼峰的位置和相对强度与之前报道的 MoO_3 一致。此外，还测试了在 MoO_3 和 WO_3 薄膜作为光催化剂条件下降解废水污染物的光催化活性。在汞灯的照射下， MoO_3 对甲基溴的降解相比于 WO_3 表现出更佳的光催化活性；通过计算，在 120 min 的照射后， MoO_3 和 WO_3 薄膜分别光降解了 81% 和 72% 的亚甲基蓝分子。

Yeh 等^[24]以纯度 99.95% (金属基) 的 MoO_3 为原料，开发了一种适用于高效透明与反向结构有机发光二极管的多层薄膜体系。该研究采用真空沉积技术制备了

$\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ (MAW) 叠层薄膜，并系统分析了其光电性能。如图 2 所示，在 500~550 nm 波长下的平均透过率为 88%，在可见光范围内总透光率大于 80%。图 2b 对 MAW 薄膜的光学特性进行了测量验证。依次堆叠的 MAW 薄膜的透射率光谱显示，当继续在 MoO_3 上沉积 12 nm 的 Ag 时，透射率急剧下降；然而，在覆盖 WO_3 层后，DMD (dielectric/metal/dielectric) 多层的透射率得到了提高。当 WO_3 厚度为 40 nm 时，MAW 多层结构在 500~550 nm 波长范围内的透射率达到峰值，其透光性能已接近商用 ITO 的水平。图 2c 显示了类似的光外耦合增强，图 2d 中的插图是所制备的 MAW 电致变色器件照片，其像素面积为 4 mm^2 。通过将 MAW 电极作为一个覆盖层来调制器件的上下发射方向，真空沉积法制备的器件具有更好的电致变色性能。

3.2 化学气相沉积法

化学气相沉积^[15]是一种或几种气相化合物或单质在衬底表面进行化学反应生成薄膜的方法。沉积包括发生在气相中的均相气相反应，或发生在受热表面附近的非均相化学反应。化学气相沉积的优点是在整个基底表面均匀沉积薄膜，薄膜一致性高；通过调控反应条件和前驱气体的比例，可以精确控制沉积薄膜的厚度、成分和结构，实现对材料的定制。另外，制备过程均是在封闭的反应室中进行，可避免外界杂质的引入，从而获得极高纯度的薄膜。

Chen 等^[25]采用化学气相沉积法，在没有任何催化剂辅助的条件下，合成了六边形 MoO_3 纳米片。结果表明，六边形 MoO_3 纳米片具有较大的比表面积。这表明 MoO_3 纳米片作为光子材料存在巨大潜力。Ivanova 等^[26]采用化学气相沉积法，利用碳基前驱体的热解分解，得到了 MoO_3 和 Mo/W 混合的氧化物薄膜，沉积在玻璃基板上的该薄膜的可见光透过率约为 80%。采用传统的三电极结构方法研究了 MoO_3 和 Mo/W 混合的氧化物薄膜的电致变色性能， MoO_3 和 $\text{Mo}_{0.07}\text{W}_{0.93}\text{O}_3$ 薄膜的透光率在 600 nm 处可以从 48.4% 切换到 17.4%。

3.3 喷雾热解法

喷雾热解法^[27, 28]是通过金属前驱体的热分解来制备半导体氧化物和硫化物及金属纳米颗粒的方法，其制备的样品分散性好、纯度高、粒度均匀。Patil 等^[29]采用脉冲喷雾热解技术，在 400 °C 条件下，将混合 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 薄膜沉积在玻璃和氟掺杂氧化锡 (FTO) 玻璃基底上。将等物质的量浓度的氯化钒 (VCl_3) 和钼酸铵水溶液按体积比混合，调节 Mo 元素的含量为 5%~15%，作为沉积 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 混合薄膜的前驱体溶液，研究了不同 Mo 浓度下沉积薄膜的结构、形态、光学和电致变色特性。随着

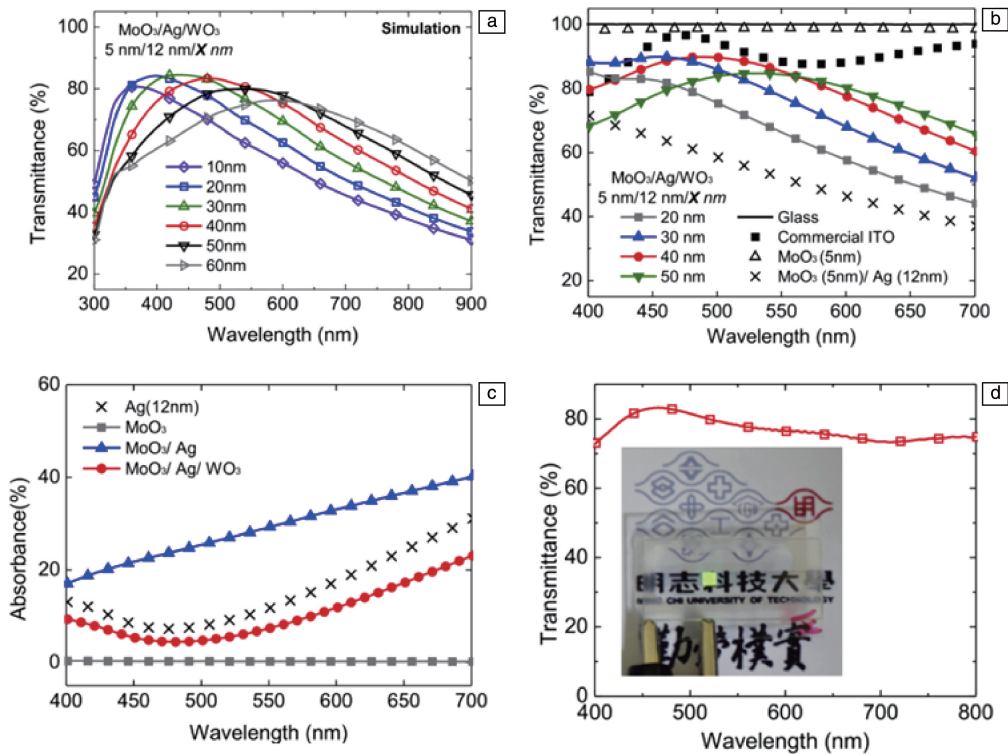


图 2 不同厚度 WO_3 的 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ (MAW) 多层电极模拟透射率(a); WO_3 厚度为 20, 30, 40 和 50 nm 的 MAW、商用 ITO 和纯玻璃的透射光谱(b); 按顺序沉积的 MAW 多层电极的吸收光谱, 包括 MoO_3 (5 nm)、 MoO_3 (5 nm)/Ag (12 nm) 和 MoO_3 (5 nm)/Ag (12 nm)/ WO_3 (40 nm) (c); 透明器件的透射光谱及像素面积为 4 mm^2 的实际器件照片(d) [24]

Fig. 2 Simulated transmittance of $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ (MAW) multilayer electrodes with different thicknesses of WO_3 (a); transmission spectra of MAW with WO_3 thickness of 20, 30, 40 and 50 nm, commercial ITO and pure glass (b); absorption spectra of sequentially deposited MAW multilayer electrodes including MoO_3 (5 nm), MoO_3 (5 nm)/Ag (12 nm) and MoO_3 (5 nm)/Ag (12 nm)/ WO_3 (40 nm) (c); transmission spectra of transparent devices, the following figure shows the actual device with a pixel area of 4 mm^2 (d) [24]

Mo 掺杂量的增加, V_2O_5 的四方相峰最终消失, 并观察到 (101) 正交方 V_2O_5 相。所制备的薄膜在 0.5 mol/L LiClO_4 碳酸丙烯酯电解液中均表现出阴极电致变色特性。与 15% MoO_3 混合的 V_2O_5 薄膜的着色效率最高为 $35.27 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。Kumar 等 [30] 通过对 W 和 MoCl_5 前驱体溶液的喷雾热解分解, 在玻璃基底和 FTO 玻璃基底上分别制备了未掺杂和 W 掺杂的 MoO_3 薄膜。经 XRD 分析, 所有的薄膜都是多晶的, 且含有 MoO_3 正交相。表面形貌表征显示薄膜由不规则的片状 MoO_3 堆积而成; 结合循环伏安法测试表明, MoO_3 薄膜的褪色动力学、着色效率和电化学稳定性强烈依赖于薄膜的微观结构特征, 而微观结构特征又受到 W 掺杂量的影响。在 3% W (原子数分数) 掺杂下的薄膜具有最高的着色效率和最佳的电化学稳定性。而计时安培分析表明, 在 1% W 掺杂下的薄膜具有最佳的可逆性和良好的开关响应性。

3.4 电化学沉积法

电化学沉积法 [31] 是在含有电解质的电解池中, 以惰性电极为阴极, 在外加电压下发生氧化还原反应, 将电

解池中的离子沉积在电极基底表面形成薄膜的方法。电化学沉积法的优点包括常温制备, 可在各种结构复杂的基体上均匀沉积, 控制工艺条件 (如电流、电位、溶液 pH 值、温度、浓度、组成等) 可精确控制沉积层的厚度、化学组成和结构等, 工艺简单、成本低、易操作, 生产方式灵活, 适用于工业化生产。Elkholy 等 [32] 用电化学沉积法制备了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 电极, 并进一步组装了对称超级电容器电池。在比功率为 $301 \text{ W}/\text{kg}$ 的情况下, 可提供高达 $22 \text{ Wh}/\text{kg}$ 的比能量。电化学沉积 MoO_3 电极 (electrochemically deposited MoO_3 electrode, E- MoO_3) 通过氧化还原反应机制存储电荷, 表现出一种伪电容行为。由 E- MoO_3 电极制造的对称超级电容器电池在 0.3 和 $3.3 \text{ kW}/\text{kg}$ 比功率下, 分别可提供 21.8 和 $0.9 \text{ Wh}/\text{kg}$ 的比能量。所制备的 E- $\text{MoO}_3//\text{E-MoO}_3$ 对称电池可通过低电流密度 ($0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 充/放电激活 10 个循环。计算得到的最大面积放电容量为 $37.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ($\approx 33.4 \text{ mAh}/\text{g}$), 相当于面积电容 $60.7 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ($\approx 54.7 \text{ F}/\text{g}$)。在电流密度为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 第 20 次和第 120 次循环的放电容量分别为 27.3 和 $27.7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, 表明该器件在电

化学钠离子存储方面具有良好的循环稳定性。E-MoO₃//E-MoO₃ 对称电池的循环稳定性优于基于电极 rGO/MoO₃、Ti₃C₂T_x/MoO₃、Ag@MoO₃、MoO₃@CuO 和 MoO₃-CNF 的对称器件 E-MoO₃//E-MoO₃ 电池的循环稳定性。在连续 500 次充/放电循环中，容量保持率超过 80%，之后容量逐渐下降，稳定在 70% 左右，直至 16 000 个循环。在整个循环稳定性测试过程中，库仑效率始终保持在 97% 以上。

3.5 水/溶剂热法

水/溶剂热法^[33]是指在密闭的压力容器中，以水/非水溶剂的溶液通过加热使得反应物之间发生相关化学反应，从而生成特定产物的方法。这种方法通常涉及将物质置于高温水或溶剂中，利用温度的提高来促进化学反应或溶解过程。这种方法可以用于合成、溶解固体物质，催化反应等多种化学过程。水/溶剂热法的优点是对环境影响较小，相比一些有机溶剂更加安全，水可以循环使用，减少了资源消耗，降低了生产成本，具有较好的通用性。Li 等^[34]通过水热法合成了 MoO₃ 纳米棒和纳米片。通过精确调控关键合成参数，提出了 *h*-MoO₃ 与 α -MoO₃

之间的转化机理，实现了 *h*-MoO₃ 和 α -MoO₃ 的相互转化。Yao 等^[35]通过水热法成功合成了一种柔性透明的分散良好、平均长度为 200 μ m 的超长 MoO₃ 纳米片。图 3a 和 3b 评估了超薄透明 MoO₃ 纳米片电极在 5 mol/L LiCl 电解液中的电化学性能。如图 3a 所示，在 100 mV/s 的扫描速率下，超薄 MoO₃ 纳米片电极的 CV 面积远大于厚 MoO₃ 纳米片电极。值得注意的是，在扫描速率为 2 mV/s 时，超薄 MoO₃ 纳米片电极的比电容达到 1198 F/g (图 3c)，接近 MoO₃ 在 0.8 V 工作电位窗口下的理论比电容 (1256 F/g)。超薄 MoO₃ 纳米片电极显示出了出色的循环稳定性，在 20 000 次循环中电容保持率高达 99.1%。通过组装这些超长纳米片，在可见光区域可达到 90% 的平均透光率 (图 3d)。

Zheng 等^[36]使用水热法从预制的过氧化物钼酸盐前驱体溶液中合成了具有大孔道结构的新型亚稳态 *h*-MoO₃ 纳米片。当施加 -1.0 V 电压时，薄膜立即显示出蓝色；当施加电压为 -2.0 V 时，整个薄膜呈现出饱和的深蓝色。在 1500 nm 的波长下，原始 *h*-MoO₃ 纳米片薄膜的透光率为 63.0%。在着色电位分别为 -1.0 和 -2.0 V 时，

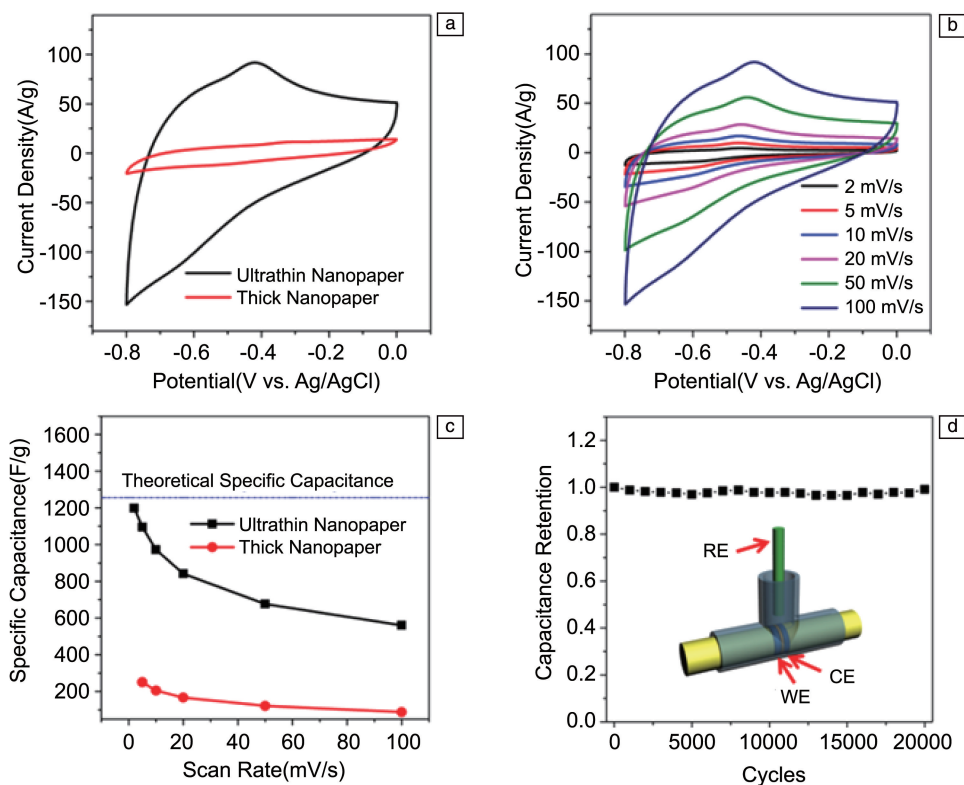


图 3 100 mV/s 下，超薄 (0.076 mm²/cm²) 和厚 (2.44 mm²/cm²) MoO₃ 纳米片电极的 CV 曲线 (a)；超薄 MoO₃ 纳米片在不同扫描速率下的 CV 曲线 (b)；超薄和厚 MoO₃ 纳米片的比电容和扫描速率的关系 (c)；超薄 MoO₃ 纳米片电极在 100 mV/s 下 20 000 次循环的容量保留率 (插图测试单元示意图) (d)^[35]

Fig. 3 CV curves of ultrathin (0.076 mm²/cm²) and thick (2.44 mm²/cm²) MoO₃ nanosheet electrodes at 100 mV/s (a); CV curves of ultrathin MoO₃ nanosheets at different scan rates (b); specific capacitance of ultrathin and thick MoO₃ nanosheets as a function of scan rate (c); cycling performance of ultrathin MoO₃ nanosheet electrodes measured at 100 mV/s for 20 000 cycles (the inset shows a schematic of the test cell) (d)^[35]

透光率均降低到 13.0% 左右。在褪色状态下, 薄膜的透光率可以恢复到 59.5%。该薄膜在 800 nm 以上获得超过 30% 的光调制能力, 表明 $h\text{-MoO}_3$ 是一种可应用于“智能窗”的理想红外开关材料。

3.6 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[37]是将含高化学活性组分的化合物经过溶液-溶胶-凝胶的转变过程, 实现材料固化, 再经热处理形成氧化物或其它化合物的方法。溶胶-凝胶法的优点是: 制备的材料具有较高的比表面积, 能精确控制材料的结构和性质, 实现纳米级的均匀分散, 具有较好的实用性和通用性, 尤其是合成反应通常能够在较低温度下进行, 有利于材料的稳定性。Cong 等^[38]通过控制柠檬酸的分解速率, 使用溶胶-凝胶法合成了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 。通过控制合成条件, 可获得更长的棒状纳米氧化钼。所得样品的形貌取决于钼酸盐、柠檬酸与溶剂的物质的量的比和烧结时间。以二甲基乙酰胺为溶剂, 在 400 °C 下烧结 15 min, 得到的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 纳米棒的平均长度约为 500 nm, 纳米棒最大长度可延长至约 600 nm。

3.7 朗缪尔-布洛杰特沉积法

Zhang 等^[39]通过一种简易的朗缪尔-布洛杰特(Langmuir-Blodgett, LB)沉积法, 将疏基功能化还原氧化石墨烯基氧化钼纳米杂化物(mRGO-MoO_{3-x})用于柔性电致变色。仅一个挤压管, mRGO-MoO_{3-x} 就可以实现在各种基底上的高覆盖。图 4a 通过比较应用电位前后可见光区域的透光率, 评价了 FTO 玻璃上 mRGO 和 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜的电致变色性能。mRGO 和 mRGO-MoO_{3-x} LB 两种薄膜均具有超过 90% 的高初始透射率, 这与观察到的薄膜极薄厚度相符, 而只有 mRGO-MoO_{3-x} 的透射率显著下降。特别是在 550 nm 处, mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜显示出与 mRGO LB 薄膜相同的透射率(在 550 nm 处为 97%)。在施加 2.0 V 的电位后, mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜的透射率(550 nm 处)显著降低到 22% ($\Delta T = 75\%$)。相比之下, mRGO LB 薄膜的透光率仅下降到 83%, 说明 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜的透光率变化主要是由于 MoO_{3-x} 在 mRGO 薄片上的电致变色特性。如图 4b 所示, 由于 MoO_{3-x} 的插层, 与 mRGO 相比, mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜具有较高的

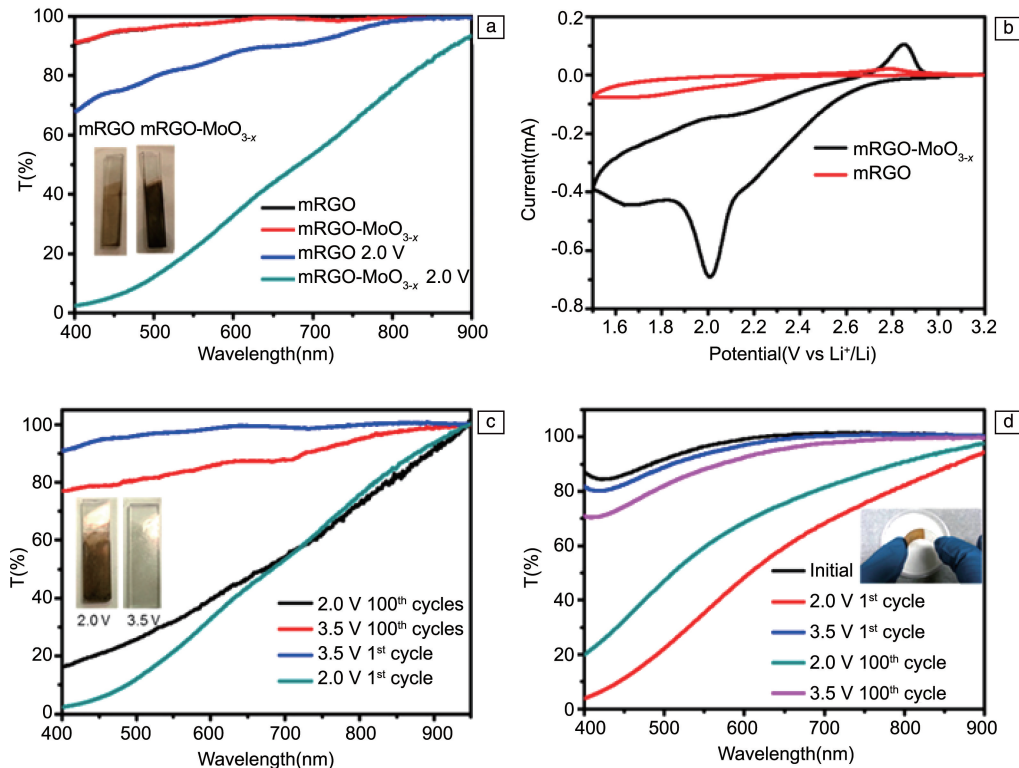


图 4 施加电位前后 mRGO 和 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在 FTO 玻璃上的透光率 (a); 扫描速率为 10 mV/s 时 mRGO 和 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在 FTO 玻璃上的循环伏安曲线 (b); 电致变色 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在 FTO 玻璃 (c) 和 ITO-PET (d) 上不同循环次数的可逆循环曲线^[39]

Fig. 4 Transmittance of mRGO and mRGO-MoO_{3-x} LB films on FTO glass before and after applying potential (a); cyclic voltammograms of mRGO and mRGO-MoO_{3-x} LB films on FTO glass with a scanning rate of 10 mV/s (b); electrochromic mRGO-MoO_{3-x} LB films on FTO glass (c) and ITO-PET (d) with reversible cycling up to 100 cycles^[39]

透光率，在 2.2 和 3.0 V 出现一对显著的电流峰。如图 4c 所示，mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在 FTO 玻璃基底上表现出优异的电致变色可逆性。图 4d 为施加电位前后 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在 ITO-PET 上的透光率。研究表明 mRGO-MoO_{3-x} LB 薄膜在刚性和柔性衬底上都具有良好的可逆电致变色效率。

3.8 氧化剥离法

Novak 等^[40]通过插入和剥离的方法研究了二维 MoO₃ 纳米片的电致变色性能。如图 5 所示，通过插入和剥离

MoS₂ 形成部分氧化的 MoS_xO_y，然后用硝酸进行完全氧化。这些完全氧化的 MoO₃ 纳米片保留了脱落 MoS₂ 的二维性质(70%纳米片厚度小于 9 nm)，与大体积 MoO₃ 粉末相比，MoO₃ 纳米片允许离子更容易通过薄膜扩散。当作为电致变色材料使用时，该器件表现出显著的对比如(在 700 nm 处为 48.6%)和快速响应时间(着色为 9.8 s，褪色为 11.3 s)，远远优于商用 MoO₃ 粉末，并可与许多纳米结构的 WO₃ 相媲美。这显示了这些 MoO₃ 纳米片在电致变色应用中的突出潜力。

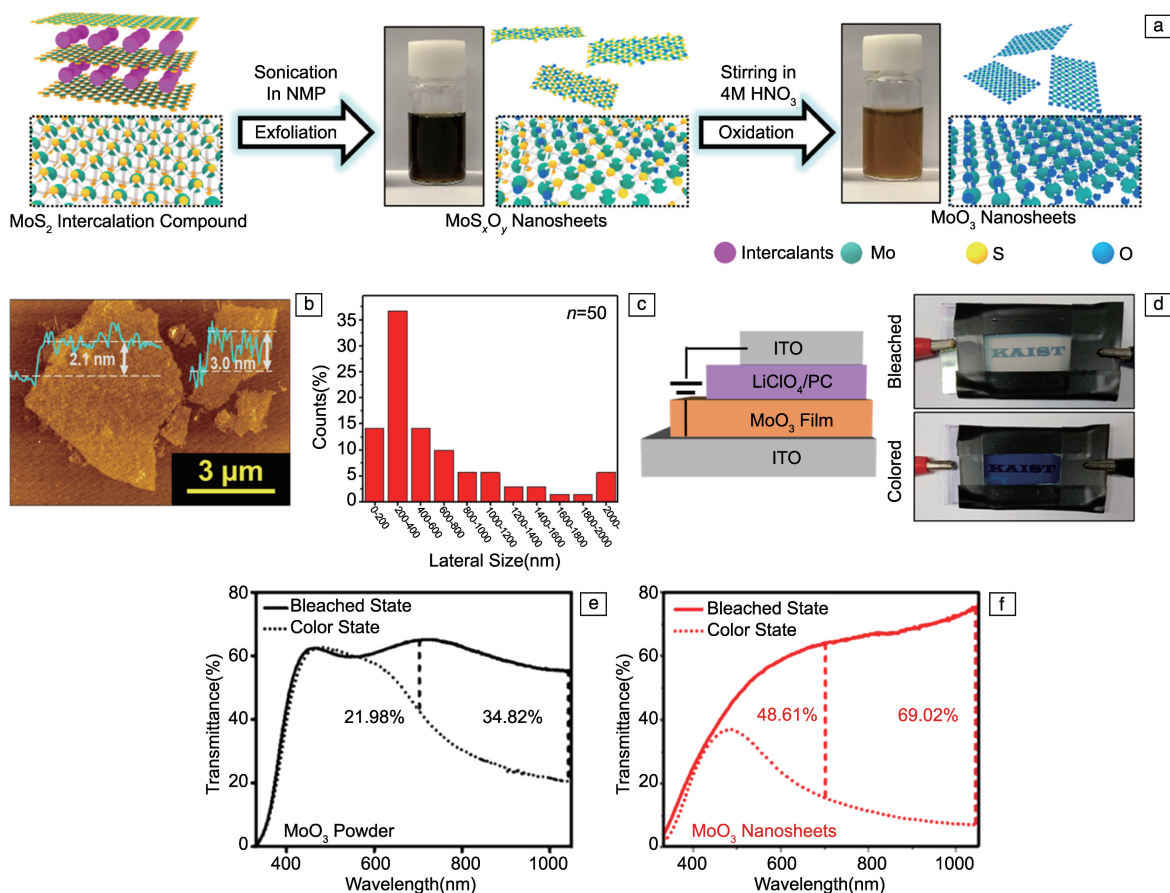


图 5 氧化法制备 MoO₃ 的示意图(a); MoO₃ 纳米片的 AFM 照片, 线扫描显示表面厚度(b); MoO₃ 纳米片的横向尺寸分布(c); 基于 MoO₃ 纳米片制备器件的示意图和所制备器件分别在褪色和着色状态下的数码照片(d); 商用 MoO₃ 粉末(e)和 MoO₃ 纳米片(f)制备器件的光学调整范围^[40]

Fig. 5 Schematic of MoO₃ prepared by oxidation method (a); AFM image of MoO₃ nanosheets with line scan showing surface thickness (b); transverse size distribution of MoO₃ nanosheets (c); schematic of the prepared devices based on MoO₃ nanosheets and digital photographs of the prepared devices in faded and colored states, respectively (d); optical tuning range of commercially available MoO₃ powder (e) and MoO₃ nanosheet (f) prepared devices^[40]

4 氧化钼薄膜的元素掺杂方法

氧化钼的电致变色性能取决于薄膜的微观结构特性，而在主晶格网络中加入合适的掺杂剂可以改变这一特性。掺入离子可提高 MoO₃ 薄膜中电荷的注入量，使得掺杂后

的薄膜具有良好的可逆性能。Gao 等^[41]报道了一种基于 ITO 衬底的创新方法，通过电化学沉积技术成功制备了氧化钼掺杂的电致变色复合薄膜，该薄膜在响应时间和着色效率方面具有优越的性能。响应时间从 5.5 减少到 3.9 s，着色效率从 15.47 提高到 40.43 cm²/C。W 掺杂 MoO₃ 薄

膜的透光率超过了纯 MoO_3 薄膜。研究表明, W 掺杂提高了 MoO_3 的电致变色性能, 表明了智能窗、低功耗显示器件、柔性电子以及节能建筑玻璃等领域进一步的应用前景。Tutel 等^[42]利用超声波喷雾沉积制备了纯

MoO_3 和 Co 掺杂 MoO_3 ($\text{MoO}_3:\text{Co}$) 薄膜。研究表明, 与纯 MoO_3 薄膜相比, Co 掺杂显著提高了薄膜的循环稳定性。如图 6 所示, 经过 5000 次循环后, 与纯 MoO_3 薄膜电极 (54%) 相比, $\text{MoO}_3:\text{Co}$ 电极显示出明显更高的电容保留

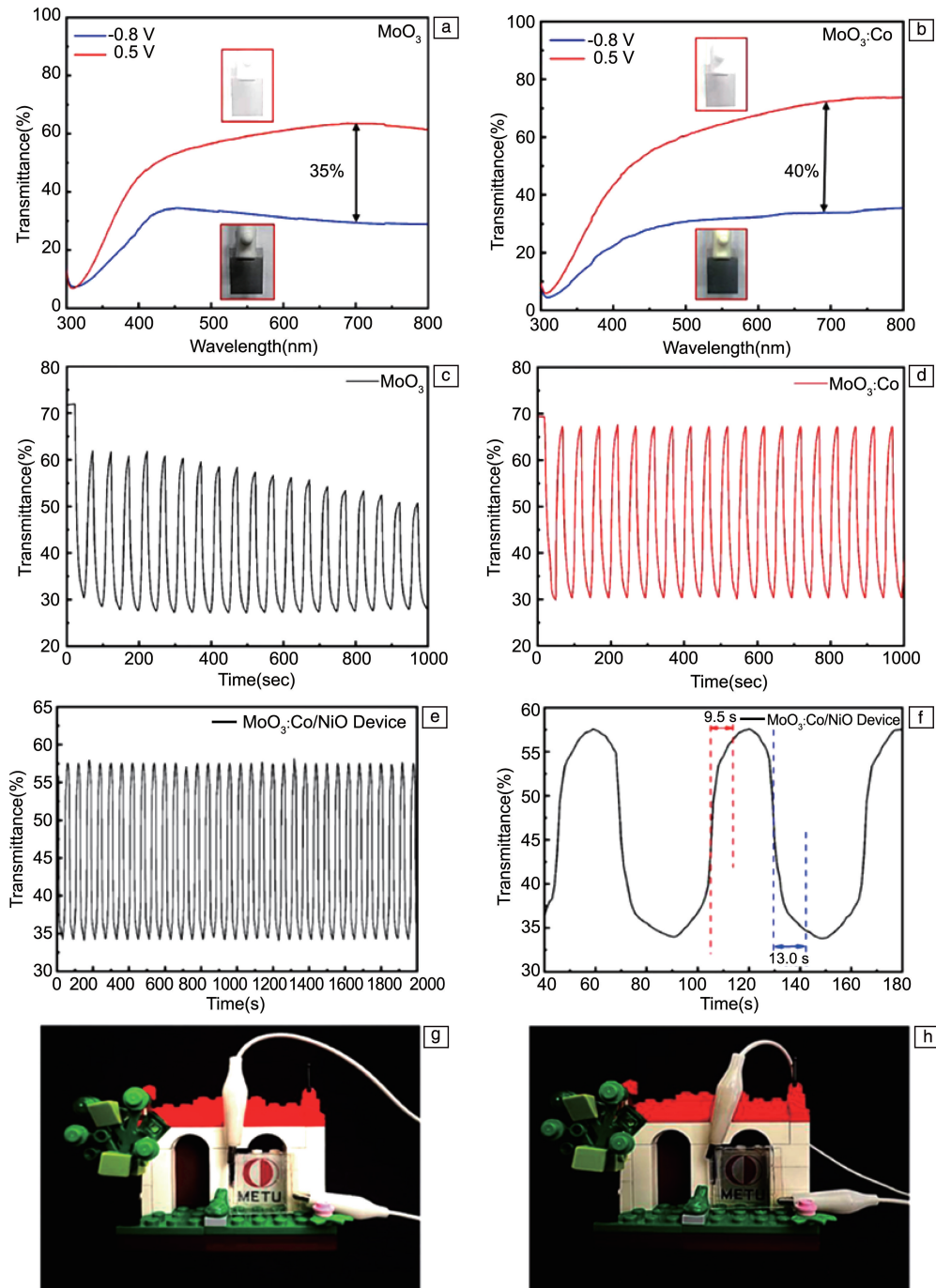


图 6 纯 MoO_3 薄膜 (a) 和 $\text{MoO}_3:\text{Co}$ 薄膜 (b) 在着色和褪色状态下的透光光谱, 插图分别为对应状态下的数码照片; 纯 MoO_3 薄膜 (c) 和 $\text{MoO}_3:\text{Co}$ 薄膜 (d) 在 700 nm 波长下的动态透过率随时间的变化曲线; 电致变色器件在 700 nm 波长下的动态透射率变化曲线 (e) 和放大后的电致变色器件动态透射率变化曲线 (f); 电致变色器件在褪色 (g) 和着色 (h) 状态下的数码照片^[42]

Fig. 6 Transmission spectra of pure MoO_3 films (a) and $\text{MoO}_3:\text{Co}$ films (b) in the colored and bleached states, the insets are digital photographs of the corresponding states, respectively; dynamic transmittance versus time curves of pure MoO_3 film (c) and $\text{MoO}_3:\text{Co}$ film (d) at 700 nm; dynamic transmittance change curve of ECD at 700 nm (e); zoomed-in dynamic transmittance change curve of ECD (f); digital photographs of ECD in bleached (g) and colored (h) states^[42]

率(92%)。MoO₃:Co 电极比纯 MoO₃ 电极具有更高的最大透射率变化。双波段电致变色器件具有优异的循环性能,在循环 5000 次后电容保持率可达 99%。这些结果表明,Co 掺杂的 MoO₃ 薄膜是制备高性能电致变色器件的理想材料之一。

Kamoun 等^[43]通过喷雾热解制备了 MoO₃ 和 Fe-Co 共掺薄膜,发现掺杂 Fe-Co 的 MoO₃ 带隙能值随 Fe-Co 浓度增加而增加。对薄膜进行电热解测试表明薄膜具有金属特性,导热性对掺杂浓度不敏感,MoO₃ 的导热系数高达 24.1 W/(m·K),热扩散系数为 3.8×10⁻⁶ m²/s。2%Fe-1%Co(物质的量分数)掺杂的 MoO₃ 薄膜具有最高的导热性。MoO₃ 和 Fe-Co 掺杂的 MoO₃ 薄膜呈现出一个粗糙的表面,具有随机取向的胰岛状形态,这对于 2%Fe-1%Co 掺杂的 MoO₃ 的光催化活性尤为重要。对未掺杂和 Fe-Co 共掺杂的 MoO₃ 薄膜的综合研究,展示了其优异的光学、热学和光催化多功能特性,阐明了掺杂对 MoO₃ 某些特性的显著影响。结合低成本的喷雾热解工艺,极大地降低了将金属氧化物半导体薄膜集成到设备中的成本。

Dhanasankar 等^[44]采用溶胶-凝胶法,在 250 °C 条件下,在 FTO 玻璃衬底上制备了 Ce(5%~15%,质量分数)掺杂 MoO₃ 薄膜。Ce 掺杂样品的非晶态结构有利于嵌入与脱出过程。Ce 掺杂量为 10%的 MoO₃ 薄膜的最大阳极扩散系数为 24.99×10⁻¹¹ cm²/s,着色与褪色状态之间(550 nm 处)的透光率变化为 79.28%,光密度为 1.15,具有较好的电致变色性能,光透射率变化最大,循环稳定性更好。Mahajan 等^[45]采用喷雾热解技术制备了 Ti 掺杂的 MoO₃ 薄膜。增加 Ti 掺杂浓度会影响正交 MoO₃ 的多晶性质,并随着晶粒尺寸的减小而从多晶结构向非晶结构转变。随着 Ti 掺杂浓度的增加,着色效率提高,9%(质量分数)Ti 掺杂 MoO₃ 薄膜着色效率为 37 cm²/mC,透射率为 45%。

5 氧化钼电致变色器件的研究

在实际应用中,需要将电致变色薄膜组装成相应的器件,电致变色器件一般呈现“三明治”结构,主要包括工作电极、对电极和中间的电解质层。近年来,电致变色器件的发展日新月异,其应用领域也越来越广泛,尤其是电致变色技术在手机上的应用,OPPO Reno5 Pro+ 艺术家限定版首发量产的电致变色技术,增加了手机外观设计的多样性,同时也让手机整体的科技感更强。电致变色技术手机增加了约 0.15 mm 的厚度和约 1.5 g 的质量,可以带给用户全新的体验,电致变色技术也为用户在情感表达方面提供了新的便捷体验。如今单一 MoO₃ 电致变色器件的制备依然是研究重点。Han 等^[19]

将 MoO₃ 薄膜作为电致变色器件(ATF-ECDs)中的阴极电致变色层。通过监测反应溅射过程中的靶电压,采用气体回路控制器调节输入氧气通量。如图 7 所示,基于 4 Pa MoO₃ 的 ATF-ECD 实现了约 50%的高光调制(600 nm)和 149.4 cm²/C。结果表明,工作压力对 MoO₃ 和 ATF-ECDs(钠石灰玻璃(SLG)/ITO/NiO_x/Ta₂O₅/MoO₃/ITO)的沉积速率、晶粒尺寸、光学性能和电致变色性能都有很大的影响。

由单一氧化钼薄膜制备的电致变色器件虽然可以变色,但是光调制幅度较小、着色效率不高,因此复合电致变色器件应运而生。将氧化钼薄膜与其它电致变色薄膜组成复合变色器件可以改善颜色变化单一、响应速度慢等缺陷,使器件具有更好的电致变色性能。

Hsu 等^[46]用微波辅助水热法制备了 WO₃/MoO_x 纳米复合材料。经过研磨处理,得到了具有纳米异质结构的稳定的 WO₃/MoO_x 悬浮液,在研磨过程中,向氧化钼纳米带(MoO_x)中引入了氧空位。因此,与纯 WO₃ 和 MoO₃ 薄膜相比,WO₃/MoO_x 复合膜表现出增强的电致变色性能,这种互补的电致变色器件在 650 nm 处产生了 55.4%的透过率调制。如图 8 所示,器件切换时间为 7.4 s(褪色)和 3.6 s(着色),在 2000 次循环后,电致变色器件的着色效率为 154 cm²/C,透光率保留率为 80.6%。研究表明,WO₃/MoO_x 复合材料是一种制备高性能电致变色器件的理想材料。

除制备复合电致变色器件外,多功能器件也是人们的研究热点,其中一种既变色又储能的电致变色器件得到了人们的关注。Dong 等^[47]首次利用混合 MoO₃-WO₃ 作为介电层,实现了基于热致变色和电致变色双功能 MoO₃-WO₃/Ag MoO₃-WO₃(MWAMW)薄膜的高效刚性和柔性电致变色器件的制备。混合 MWAMW 薄膜显示出良好的整体性能,电阻为 9.4 Ω,平均透光率高达 77.4%,该材料在可见光区域具有优异的宽带光学调制性能,2.7 s(着色)和 4.1 s(褪色)的快速颜色切换时间,70 cm²/C 的高着色效率以及 40 nm 的电致变色层厚度。所沉积的 MAM(MoO₃/Ag/MoO₃)、MWAMW-31、MWAMW-21、MWAMW-11 和 WAW(MoO₃/Ag/WO₃)薄膜,在 400~800 nm 内的平均透射率为 72.9%,76.5%,77.4%,73.9%和 79.3%,表明 WO₃ 掺杂可以提高 WAW 薄膜的视觉透明度。将所施加的电压从-0.50 逐次改变为+0.55 V,这些薄膜的颜色从深色可逆地由灰蓝色(MAM 和 MWAMW 的着色状态)更改为透明(褪色状态)或深蓝色(WAW)。这些优异的电致变色性能可归因于电子间跃迁的增加以及快速的电荷转移和离子扩散。双功能电致变色器件为提高钨和氧化钼材料的电致变色性能提供了另一种途径,并且该方法也可以扩展应用到其它材料系统光电性能的调控。

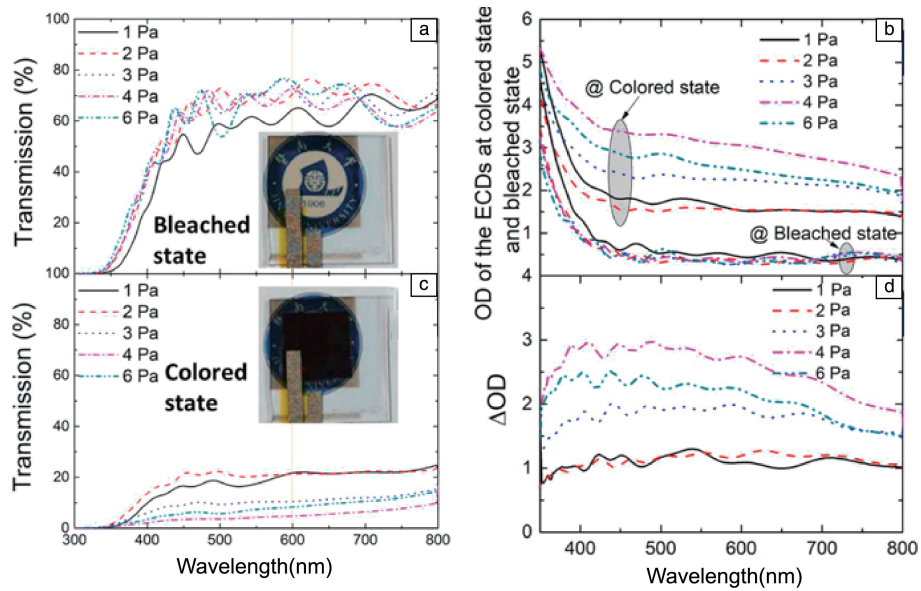


图 7 基于 MoO_3 的 ATF-ECDs 在褪色状态(a)和着色状态(b)下的透射光谱(插图为 ATF-ECD 数码照片); 在褪色态和着色态下的光密度(OD)光谱(c)以及相应的光密度差(ΔOD)(d)^[19]

Fig. 7 Transmission spectra of MoO_3 -based ATF-ECDs in bleached state (a) and colored state (b) (inset is a digital photo of ATF-ECD); optical density (OD) spectra (c) in the bleached and colored states and the corresponding ΔOD (d)^[19]

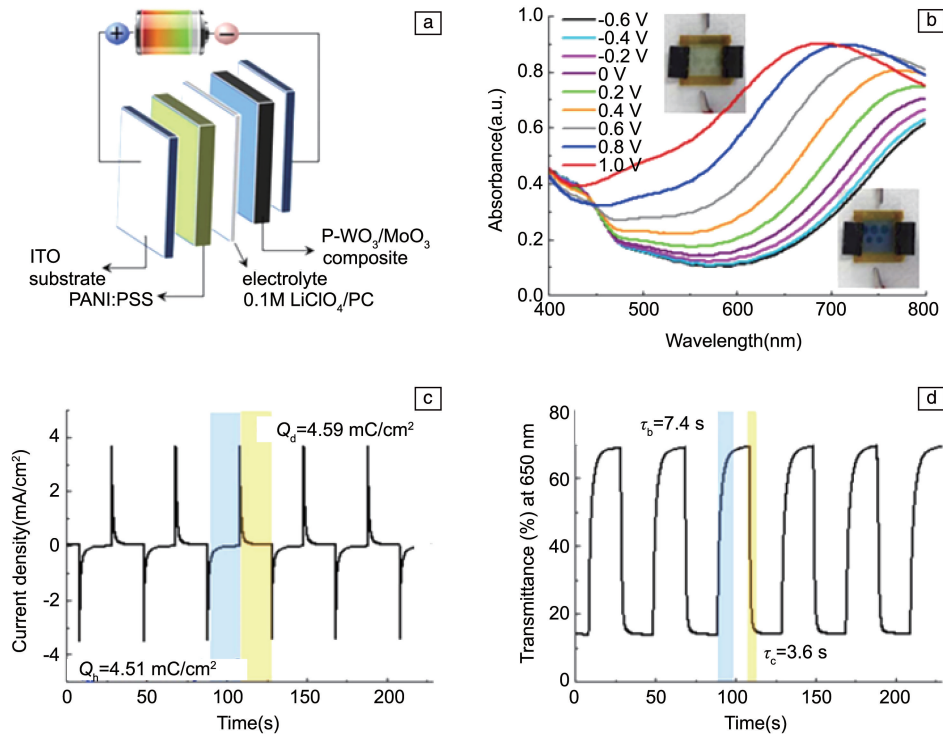


图 8 互补型电致变色器件示意图(a), 原位紫外-可见光吸收光谱(插图为电致变色器件分别在褪色和着色状态下的数码照片)(b), 电致变色器件的计时电流曲线(c), 电致变色器件透过率随时间的变化曲线(d)^[46]

Fig. 8 Schematic diagram of the complementary ECD (a), *in situ* UV-Vis absorption spectra (insets are digital photographs of ECDs in faded and colored states, respectively) (b), timing current curve of the ECD (c), variation curve of ECD transmittance as a function of time (d)^[46]

6 结 语

MoO₃ 电致变色材料的研究已经十分广泛, 有多种制备 MoO₃ 的方法, 但仍存在一定的局限性。化学气相沉积法制备出的薄膜纯度高, 具有良好的均匀性, 但表面处理要求高, 生产速度较慢。物理气相沉积法制备 MoO₃ 薄膜的速率高, 薄膜附着力高, 均匀性好, 薄膜厚度可精确控制, 但需要的设备较为昂贵。水/溶剂热法对环境影响较小, 更加安全, 可循环使用, 减少资源消耗, 降低生产成本, 但前驱液的溶解度有限, 无法满足某些特定的生产需求。溶胶-凝胶法制备的 MoO₃ 薄膜具有较高的比表面积, 能精确控制材料的结构和性质, 实现纳米级的均匀分散, 具有较好的实用性和通用性, 尤其是通常能够在较低温度下进行, 有利于材料的稳定性, 但制备的薄膜的电致变色性能需要进一步提高, 制备工艺需要进一步探究。

MoO₃ 电致变色材料在着色/褪色响应时间短、颜色变化可逆性高等方面展现出显著优势, 但是 MoO₃ 电致变色薄膜的颜色变化仍然较为单一, 循环稳定性达不到商用标准(商用器件的循环次数要达到 10⁵ 以上), 所组装的 MoO₃ 电致变色器件寿命较短。为提高 MoO₃ 薄膜及器件的电致变色性能, 可以从以下几个方面改进。

(1) 进一步提高 MoO₃ 薄膜的稳定性, MoO₃ 薄膜在实际应用中要实时接触电解质, 极大地影响了薄膜的长期循环稳定性, 因此需要制备更加稳定的 MoO₃ 薄膜, 可通过掺杂不同的元素离子, 在不影响 MoO₃ 形貌、结构的同时, 提高薄膜的稳定性。

(2) 开展互补型电致变色器件的研究, 与其他电致变色薄膜相结合, 组装出互补型电致变色器件以显示更加丰富的颜色变化。

(3) 降低薄膜和器件的生产成本。目前的制备工艺成本偏高, 设备昂贵、复杂, 需要优化合成工艺, 大幅度扩大生产规模, 降低成本, 尤其是应用于“智能窗”领域时。

参考文献 References

- [1] WANG S Z, CAI S W, CAI W A, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 14627.
- [2] WANG Z, WANG X Y, CONG S, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 302.
- [3] WANG Z, WANG X, CONG S, *et al.* Materials Science and Engineering: R: Reports[J], 2020, 140: 100524.
- [4] HASANI A, LE Q V, NGUYEN T P, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 13258.
- [5] VIDALES-HURTADO M A, MENDOZA-GALVÁN A. Solid State Ionics[J], 2008, 179(35/36): 2065–2068.
- [6] WANG C K, SAHU D, WANG S C, *et al.* Ceramics International[J], 2012, 38(4): 2829–2833.
- [7] GRANQVIST C G, AVENDAÑO E, AZENS A. Thin Solid Films[J], 2003, 442(1/2): 201–211.
- [8] 赵瑞瑞, 杨明庆, 牛春晖, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(4): 353–360.
ZHAO R R, YANG M Q, NIU C H, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(4): 353–360.
- [9] 康浩, 杨明庆, 牛春晖, 等. 中国材料进展[J], 2022, 41(3): 197–205.
KANG H, YANG M Q, NIU C H, *et al.* Materials China[J], 2022, 41(3): 197–205.
- [10] 胡灵杰, 汪刘应, 刘颀, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(5): 1503–1516.
HU L J, WANG L Y, LIU G, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(5): 1503–1516.
- [11] LIN Y S, LAI J Y, TSAI T H, *et al.* Thin Solid Films[J], 2011, 519(11): 3875–3882.
- [12] YANG S, WANG Z, HU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(17): 9247–9253.
- [13] CHEN X, LEI W, LIU D, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C [J], 2009, 113(52): 21582–21585.
- [14] HU H, DENG C, XU J, *et al.* Journal of Experimental Nanoscience [J], 2015, 10(17): 1336–1346.
- [15] NGUYEN T T, NGUYEN T D, VU T B, *et al.* Physica Scripta[J], 2023, 98(12): 125961.
- [16] WANG C, BAO C H, WU W Y, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2022, 57(26): 12341–12355.
- [17] CHEN J, LIU C, XU S, *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2021, 132: 105920.
- [18] SINGH M, VASUDEV H, KUMAR R. Materials Today: Proceedings [J], 2020, 26: 2277–2282.
- [19] HAN Q, WANG R, ZHU H, *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2021, 126: 105686.
- [20] USHA N, SIVAKUMAR R, SANJEEVIRAJA C. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2015, 30: 31–40.
- [21] ALVARADO J A, MALDONADO A, JUAREZ H, *et al.* Beilstein Journal of Nanotechnology[J], 2015, 6: 971–975.
- [22] BROMLEY D, WRIGHT A J, JONES L A H, *et al.* Scientific Reports[J], 2022, 12(1): 7786.
- [23] ARFAOUI A, TOUIHRI S, MHAMDI A, *et al.* Applied Surface Science[J], 2015, 357: 1089–1096.
- [24] YEH T H, LEE C C, SHIH C J, *et al.* Organic Electronics[J], 2018, 59: 266–271.
- [25] CHEN X, LEI W, LIU D, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C [J], 2009, 113(52): 21582–21585.
- [26] IVANOVA T, GESHEVA K A, POPKIROV G, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2005, 119(3): 232–239.

- [27] WORKIE A B, NINGSIH H S, SHIH S J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2023, 170: 105915.
- [28] SRIRAM S R, PARNE S R, POTHUKANURI N, *et al.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2022, 164: 105527.
- [29] PATIL C E, JADHAV P R, TARWAL N L, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126(3): 711–716.
- [30] KUMAR A, PRAJAPATI C S, SAHAY P P. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2019, 104: 104668.
- [31] 王金敏, 后丽君, 马董云. *无机材料学报*[J], 2021, 36(5): 461–470.
WANG J M, HOU L J, MA D Y. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2021, 36(5): 461–470.
- [32] ELKHOLY A E, DUIGNAN T T, SUN X, *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2021, 4(4): 3210–3220.
- [33] YANG G J, PARK S J. *Materials*[J], 2019, 12(7): 1177.
- [34] LI Z, MA J, ZHANG B, *et al.* *CrystEngComm*[J], 2017, 19(11): 1479–1485.
- [35] YAO B, HUANG L, ZHANG J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(30): 6353–6358.
- [36] ZHENG L, XU Y, JIN D, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(23): 5681–5690.
- [37] BOKOV D, TURKI JALIL A, CHUPRADIT S, *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2021, 2021(1): 5102014.
- [38] CONG S, SUGAHARA T, WEI T, *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2015, 15(9): 4536–4542.
- [39] ZHANG H, JEON K W, SEO D K. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(33): 21539–21544.
- [40] NOVAK T G, KIM J, TIWARI A P, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(30): 11276–11282.
- [41] GAO G, TAO X, HE Y, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2023, 640: 158346.
- [42] TUTEL Y, DURUKAN M B, HACIOGLU S O, *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2023, 35: 101924.
- [43] KAMOUN O, MAMI A, AMARA M A, *et al.* *Micromachines*[J], 2019, 10(2): 138.
- [44] DHANASANKAR M, PURUSHOTHAMAN K, MURALIDHARAN G. *Materials Research Bulletin*[J], 2010, 45(12): 1969–1972.
- [45] MAHAJAN S, MUJAWAR S, SHINDE P, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2009, 93(2): 183–187.
- [46] HSU S C, CHAO S H, WU N J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 945: 169256.
- [47] DONG W, LV Y, XIAO L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(49): 33842–33847.