



УДК 521.357

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-46-58>Научная статья
Research article

Влияние условий оксидирования на коэффициент контраста титанового электрохромного электрода

М. П. Кузьмин¹✉, М. Ю. Кузьмина¹, А. С. Кузьмина¹, Kaixin Song²¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83² Колледж электронной информации и инженерии, Университет Ханчжоу Дяньцзы
Китай 310018, Ханчжоу✉ Кузьмин Михаил Петрович (mike12008@yandex.ru)

Аннотация. Исследованы электрохромные свойства оксидных пленок TiO_2 , полученных методом электрохимического оксидирования титана в нитратных расплавах щелочных металлов с добавками. Основное внимание уделено изучению коэффициента контраста (K), который является ключевым параметром для оценки эффективности электрохромных материалов. Установлено, что его максимальные значения ($K = 7\div 8$) достигаются при анодном оксидировании в расплавах с добавкой фторида калия (KF) в концентрации 0,01–0,04 моль/кг при температуре 625 ± 10 К, напряжении 20 ± 5 В и длительности процесса 5–12 мин в потенциостатическом режиме. Показано, что введение фторид-ионов способствует формированию дефектной структуры оксидного слоя, что улучшает его электрохромные характеристики. Оптимальные условия синтеза обеспечивают получение пленок TiO_2 с высокой коррозионной стойкостью и обратимостью электрохромного эффекта. Визуальные наблюдения и количественные измерения подтвердили, что такие пленки демонстрируют интенсивное окрашивание в темно-синий цвет при катодной поляризации и полное обесцвечивание при анодной. Длительные циклические испытания в 1 М растворе H_2SO_4 (эквивалент 2Н) показали высокую стабильность электрохромных свойств оксидных слоев, что делает их перспективными для применения в индикаторных устройствах, таких как дисплеи и «умные» окна. Результаты работы также подчеркивают важность выбора состава электролита и параметров оксидирования для получения воспроизводимых и высококачественных электрохромных материалов. Проведенное исследование вносит значительный вклад в разработку новых электрохромных технологий, обеспечивающих высокую контрастность, долговечность и энергоэффективность. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оптимизации процессов синтеза и создания композитных материалов на основе TiO_2 .

Ключевые слова: титан, переходные металлы, оксидирование, электрохромизм, электрохромные материалы, электрохромные индикаторы (дисплеи), эффект памяти, коэффициент контраста

Для цитирования: Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Кузьмина А.С., Kaixin Song. Влияние условий оксидирования на коэффициент контраста титанового электрохромного электрода. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2026;32(2):46–58.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-46-58>

Effect of oxidation conditions on the contrast ratio of a titanium electrochromic electrode

M. P. Kuz'min¹✉, M. Yu. Kuz'mina¹, A. S. Kuz'mina¹, Kaixin Song²

¹ Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

² College of Electronic Information and Engineering, Hangzhou Dianzi University
Hangzhou 310018, China

✉ Mikhail P. Kuz'min (mike12008@yandex.ru)

Abstract. This study investigates the electrochromic properties of TiO₂ oxide films produced by the electrochemical oxidation of titanium in alkali metal nitrate melts with additives. The study focuses on the contrast ratio (K), a key parameter for evaluating the performance of electrochromic materials. It was found that the highest contrast ratio values of $K = 7\div 8$ were achieved during anodic oxidation in melts containing potassium fluoride (KF) at a concentration of 0.01–0.04 mol/kg under the following conditions: temperature of 625 ± 10 K, voltage of 20 ± 5 V, and process duration of 5–12 min in potentiostatic mode. The introduction of fluoride ions promotes the formation of a defect-rich oxide layer, thereby improving its electrochromic characteristics. The optimal synthesis conditions yield TiO₂ films with high corrosion resistance and reversible electrochromic behavior. Visual observations and quantitative measurements confirmed that these films exhibit intense dark-blue coloration under cathodic polarization and complete bleaching under anodic polarization. Long-term cycling tests in 1 M H₂SO₄ solution, equivalent to 2 N, demonstrated high stability of the electrochromic properties of the oxide layers, making them promising for use in indicator devices, such as displays and smart-window applications. The results also emphasize the importance of electrolyte composition and oxidation parameters for obtaining reproducible, high-quality electrochromic materials. The obtained data can be used for further optimization of synthesis processes and the development of TiO₂-based composite materials.

Keywords: titanium, transition metals, anodic oxidation, electrochromism, electrochromic materials, electrochromic indicators, displays, memory effect, contrast ratio

For citation: Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'mina A.S., Kaixin Song. Effect of oxidation conditions on the contrast ratio of a titanium electrochromic electrode. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2026;32(2):47–58.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-46-58>

Введение

Электрохромный эффект представляет собой обратимое изменение оптических свойств материала, проявляющееся в виде окрашивания или обесцвечивания под действием внешнего электрического поля или тока [1–4]. Данное явление проявляется в изменении коэффициента поглощения электроматериала на определенной длине волны, что может быть связано как с усилением существующей полосы поглощения, так и с появлением новой вследствие генерации электрически индуцированных хромофорных центров. Материалы, демонстрирующие подобные свойства, объединяются в категорию электрохромных соединений. Наибольшее практическое значение среди неорганических электрохромных веществ имеют оксиды переходных металлов, такие как WO₃, MoO₃, TiO₂, V₂O₅ и Nb₂O₅ [4–7].

Одним из наиболее перспективных электрохромных материалов является оксид титана TiO₂ [8–15]. Электрохромные индикаторы (дисплеи) демонстри-

руют ряд преимуществ перед жидкокристаллическими аналогами, включая отсутствие необходимости в поляризаторах, повышенную контрастность при внешнем освещении, широкий угол обзора, возможность управления импульсным напряжением, а также устойчивость к температурным колебаниям (от 223 до 373 K) [3; 4; 9–15]. Ключевой особенностью электрохромных материалов является наличие эффекта памяти, обеспечивающего сохранение оптического состояния после снятия управляющего напряжения. Однако основным ограничением их применения остается низкое быстродействие, выражающееся в медленных процессах окрашивания и обесцвечивания [3; 4; 16; 17–22]. Например, WO₃, несмотря на детальную изученность, подвержен образованию необратимых фаз (вольфраматов) в щелочных средах. Дополнительным фактором, снижающим долговечность материала, являются объемные деформации, вызванные интеркаляцией ионов, что приводит к постепенной деградации структуры. Для эффективного внедрения электрохромных технологий тре-

буется углубленное исследование электрооптических характеристик оксидных пленок на основе переходных металлов [10–15].

В работе [8] впервые была продемонстрирована принципиальная возможность создания электрохромного дисплея на основе TiO_2 , однако количественная оценка ключевого параметра – коэффициента контраста (K) – в их исследовании отсутствовала, а долговечность пленок не превышала 10^4 циклов.

Несмотря на предварительные исследования, систематическое изучение влияния состава расплава и параметров оксидирования на электрохромные свойства, в частности на коэффициент контраста, пленок TiO_2 , полученных в нитратных расплавах, ранее не проводилось. Так, количественная роль фторид-ионов в формировании дефектной структуры оксида и ее связи с электрохромными характеристиками осталась невыясненной.

В ходе проведенных исследований был выполнен комплексный анализ влияния различных параметров на электрохромные свойства оксидов титана, включая природу электролитического расплава, температурные условия, величину приложенного напряжения и продолжительность процесса оксидирования. Использовались нитратные расплавы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (эвт), $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (эвт), KNO_3 , а в качестве добавок – Na_2O_2 , NaNO_2 , KOH , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KF . Первоначальные эксперименты продемонстрировали незначительное влияние выбора условий электрохимического оксидирования (гальваностатического или потенциостатического) на конечные электрохромные характеристики получаемых оксидных слоев. В связи с этим основной массив исследований был проведен в потенциостатическом режиме, охватывающем широкий диапазон напряжений при температурах от 423 до 653 К.

Для количественной оценки электрохромных свойств полученных оксидных покрытий, помимо визуального наблюдения за процессами окрашивания–обесцвечивания, применялась методика определения коэффициента контраста.

В работе был определен коэффициент контраста электрохромного титанового электрода [3] и изучена его зависимость от условий оксидирования (состава электролита, температуры, времени и напряжения оксидирования). Экспериментально были подобраны оптимальные условия его измерения.

В ранее проведенных исследованиях [18] контраст титанового электрохромного электрода количественно не определялся. Имелись только указания, что он был приемлемый при частоте поляризации 0,1 Гц, а электрохромная реакция при этом протекала обратимо. Максимальная частота, при которой был получен хороший контраст, составляла около 1 Гц. В отличие от работы [8], где электрохромный эффект

TiO_2 был продемонстрирован лишь качественно (визуальное наблюдение «хорошего» контраста при 0,1 Гц, долговечность $\leq 10^4$ циклов), в настоящем исследовании впервые проведена количественная оценка коэффициента контраста. Показано, что введение F^- в нитратный расплав позволяет достичь $K = 7\div 8$, что более чем вдвое превышает значения для других добавок ($K \leq 3$). Долговременная стабильность ($1,03 \cdot 10^6$ циклов) на 2 порядка выше, чем в работе [8] (10^4 циклов). Впервые установлена корреляция между микроструктурой (пористость, фазовый состав: рутил или анатаз) и электрохромными характеристиками для пленок TiO_2 , полученных в нитратных расплавах.

Таким образом, настоящее исследование восполняет имеющийся в литературе пробел и впервые представляет систематические количественные данные о влиянии состава расплава, температуры, напряжения и времени оксидирования на коэффициент контраста и долговременную стабильность электрохромных электродов на основе TiO_2 .

Целью данной работы было установление корреляции между условиями анодного оксидирования титана в нитратных расплавах с добавками F^- , микроструктурой получаемых оксидных пленок TiO_2 и их ключевыми функциональными характеристиками: коэффициентом контраста, кинетикой окрашивания–обесцвечивания и долговременной стабильностью. Научная новизна работы заключается в комплексном подходе, сочетающем оптимизацию синтеза с детальным изучением морфологии, фазового состава и электрохимических свойств для создания высокоэффективных электрохромных электродов на основе TiO_2 .

Методика экспериментов

Исследование состояло из двух этапов – электрохимического оксидирования титановых образцов в расплавах, а также последующей оценки электрохромных и коррозионных свойств полученных оксидных пленок.

Анодное оксидирование

В качестве исходных материалов использовали пластины из технически чистого титана ВТ1-0 размерами $20 \times 10 \times 0,5$ мм. Перед оксидированием поверхность образцов последовательно обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Анодное оксидирование проводили в коррозионно-стойком реакторе из нержавеющей стали, который одновременно служил катодом. В качестве электролитов применяли нитратные расплавы щелочных металлов (KNO_3 , эвтектическую смесь $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$

(50 мол. %) и тройную эвтектику $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ с введением добавок (Na_2O_2 , NaNO_2 , KOH , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KF) в заданных концентрациях. Процесс осуществляли в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата П-5827М (Завод измерительных приборов, Беларусь) в термостатированной печи, позволяющей поддерживать температуру с точностью ± 2 К.

Электрохимическое оксидирование проводили в ячейке, где титановая пластина (анод) и реактор из нержавеющей стали AISI 316 (катод) были погружены в расплав электролита объемом 200 мл. Расстояние между ними составляло 25 мм. Электроды подключались к потенциостату с помощью жаростойких токоподводов из никелевой проволоки. Перед каждым экспериментом расплав выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч для стабилизации и удаления остаточной влаги.

Исследование электрохромных свойств

После оксидирования образцы извлекали, промывали от остатков расплава и высушивали. Электрохромные свойства исследовали в 3-электродной ячейке с рабочим электродом (оксидированный Ti), платиновой сеткой в качестве противоэлектрода и хлорсеребряным электродом (ХСЭ) в качестве опорного. Все значения потенциалов в работе приведены относительно ХСЭ. Поляризацию осуществляли прямоугольными импульсами напряжения с амплитудой 1,0 В. Длительность катодного и анодного импульсов составляла по 30 с, что соответствовало частоте $\sim 0,017$ Гц для полного цикла.

Определение коэффициента контраста. Коэффициент контраста – это безразмерная величина, характеризующая эффективность переключения между окрашенным и обесцвеченным состояниями. Он рассчитывается как отношение интенсивности света, отраженного от поверхности образца ($I_{\text{об}}$) в его полностью обесцвеченном состоянии, к интенсивности света в полностью окрашенном состоянии ($I_{\text{ок}}$) [3]: $K = I_{\text{об}}/I_{\text{ок}}$.

Измерения проводили с использованием гелий-неонового лазера ЛГН-105 (длина волны 632,8 нм) в качестве источника монохроматического когерентного излучения и фоторезистора СФ2-8 в качестве приемника. Перед каждым измерением образец подвергали катодной поляризации при потенциале $-0,85$ В до достижения максимального окрашивания в темно-синий цвет, а затем анодной поляризации при $+3,0$ В для полного обесцвечивания. Замеры интенсивности отраженного света проводили не ранее чем через 30 с после установления стабильного оптического состояния. Для обеспечения сопоставимости все

образцы измеряли на фиксированной длине волны 632,8 нм, соответствующей максимуму поглощения окрашенной формы TiO_2 [21]. Перед измерением их подвергали 10 циклам окрашивания–обесцвечивания для стабилизации отклика.

При определении электрооптических свойств оксидных пленок поляризацию электрохромной ячейки осуществляли прямоугольными импульсами напряжения различной полярности и временной длительности с использованием потенциостата П-5827 М, который в этом случае с помощью генератора Г6-15 был переведен в режим автоматического импульсного режима работы с частотой от 0,01 до 1,0 Гц. В экспериментальных исследованиях электрохромного эффекта преимущественно применяли образцы с исходной светлой поверхностью оксидного слоя (желтоватой или сероватой окраски). Это позволяло в процессе электрохромного окрашивания наблюдать более высокий контраст цвета электрода. Помимо визуальных наблюдений качество окрашивания и обесцвечивания электрохромного титанового электрода оценивали путем определения коэффициента контраста.

Определение характеристик полученных образцов. Морфологию и микроструктуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB-4500 Multibeam (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Толщину пленок определяли по поперечным сколам. Перед оксидированием на образец наносили защитное покрытие для сохранения кромки. Фазовый состав оценивали методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом – путем взвешивания образцов до и после испытаний на аналитических весах с точностью $\pm 0,1$ мг. Все значения рассчитывали для общей площади образца. В случаях точечной коррозии применяли усредненную оценку, а визуальные наблюдения фиксировали локальный характер повреждений.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены зависимости коэффициента контраста (K) от условий оксидирования, которые отражают установившиеся режимы после начальной стадии формирования барьерного слоя. В потенциостатическом режиме ток изначально высокий и экспоненциально падает по мере роста диэлектрического оксидного слоя, тогда как в гальваностатическом – линейно возрастает напряжение. Указанные значения соответствуют конечным стабилизировавшимся параметрам процесса.

Из представленных данных видно, что оксидная пленка TiO_2 , сформированная при анодном окисле-

Таблица 1. Зависимость коэффициента контраста от условий оксидирования
Table 1. Effect of oxidation conditions on the contrast ratio

	<i>T</i> , К	<i>I</i> , А/м ²	<i>U</i> , В	<i>τ</i> , мин	<i>K</i> , отн. ед.
NaNO ₃ –KNO ₃ (50 мол. %)	623	–	20,0	20	1,002
		500	31,0	0,5	1,001
	518	–	21,0	20	1,601
		500	37,0	0,7	1,400
LiNO ₃ –NaNO ₃ –KNO ₃ (эвт)	630	–	20,0	20	1,002
		500	30,5	0,5	1,001
	523	–	21,0	20	1,500
		500	36,5	0,7	1,400
KNO ₃	625	–	19,5	20	1,003
		500	30,5	0,5	1,001
(NaNO ₃ –KNO ₃)–Na ₂ O ₂ (нас)	623	–	20,0	20	1,056
	523	–	26,0	20	1,750
KNO ₃ –NaNO ₂ (59,4 мол. %)	625	–	21,0	20	1,100
		500	36,0	1,0	1,000
	523	–	25,0	20	2,150
		500	40,0	1,5	1,510
	423	–	26,5	20	2,010
		–	–	–	–
(NaNO ₃ –KNO ₃)–KOH (<i>C</i> _{KOH} = 0,5 моль/кг)	623	–	21,2	20	1,100
	523	–	26,1	20	2,540
(LiNO ₃ –NaNO ₃ –KNO ₃)–KOH (<i>C</i> _{KOH} = 0,5 моль/кг)	623	–	21,0	20	1,090
	523	–	26,2	20	2,460
(NaNO ₃ –KNO ₃)–KOH (<i>C</i> _{KOH} = 0,9 моль/кг)	623	–	22,0	20	1,160
	523	–	27,0	20	2,600
(NaNO ₃ –KNO ₃)–K ₂ CrO ₄ (нас)	623	–	11,5	20	1,210
		–	11,5	10	1,206
	523	–	13,8	20	1,600
		–	14,0	10	1,000
(NaNO ₃ –KNO ₃)–K ₂ Cr ₂ O ₇ (нас)	609	–	10,0	20	1,264
		–	9,8	10	1,300
	523	–	15,0	20	2,000
		–	15,0	10	1,300
(NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (<i>C</i> _{KF} = 0,01 моль/кг)	625	–	20,1	20	2,000
		–	20,1	10	7,500
	527	–	20,0	20	1,550
		–	20,0	10	6,000
KNO ₃ –KF (<i>C</i> _{KF} = 0,01 моль/кг)	625	–	20,0	20	2,180
		–	20,0	10	7,400
(LiNO ₃ –NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (<i>C</i> _{KF} = 0,01 моль/кг)	625	–	20,0	20	4,000
		–	20,0	10	4,100
	523	–	20,0	20	3,000
		–	20,0	10	4,100
(NaNO ₃ –KNO ₃)–K ₂ CrO ₄ (нас)–KF (<i>C</i> _{KF} = 0,01 моль/кг)	623	–	11,4	10	4,000
	523	–	13,8	10	1,000
(NaNO ₃ –KNO ₃)–K ₂ Cr ₂ O ₇ (нас)–KF (<i>C</i> _{KF} = 0,01 моль/кг)	609	–	10,0	10	4,250
	523	–	13,2	10	2,170

нии титана в расплаве нитрата калия и в эвтектических смесях $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ и $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ в гальвано- и потенциостатических условиях при $T > 573 \text{ K}$, имеет модификацию рутила и не обладает электрохромными свойствами ($K = 1,002$). Это объясняется высокими диэлектрическими характеристиками TiO_2 (рутил). Увеличенные размеры элементарной ячейки кристаллической решетки TiO_2 (анатаз) [5–7], образованного в этих расплавах при $T = 518\text{--}523 \text{ K}$, по сравнению с высокотемпературной модификацией TiO_2 (рутил), облегчают процесс внедрения ионов водорода, и его коэффициент контраста несколько возрастает ($K = 1,6$).

Наличие ряда добавок в нитратном расплаве вызывает повышение проводимости оксидной пленки и коэффициента контраста (см. табл. 1). Однако введение в расплав кислородосодержащих анионов: O_2^{2-} , NO_2^- , OH^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, не обеспечивает минимально необходимый для электрохромного дисплея контраст 3:1 [3]. Это отчасти можно связать с трудностями получения оксидных пленок на титане, имеющих светлую окраску поверхности, при низких температурах в расплавах, содержащих наиболее агрессивные ионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Оксидный слой TiO_2 , обладающий хорошим электрохромным контрастом, высокой скоростью окрашивания и повышенной коррозионной устойчивостью, формируется в нитратном расплаве при введении в него фторида калия. Смешанные добавки хромата и фторида калия или бихромата и фторида калия приводят к заметному снижению контраста (см. табл. 1) в сравнении с добавкой KF. В этом случае наблюдалась более низкая скорость окрашивания и обесцвечивания полученных оксидных пленок TiO_2 , что можно объяснить также сложностью получения качественных светлых оксидных пленок на титане при температурах оксидирования 523–623 K в расплавах со смешанными добавками. Полученные пленки были похожи на пленки, сформированные в нитратных расплавах с добавлением хромата и бихромата калия.

Оксидные слои TiO_2 , образованные при анодировании титана в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ с добавкой KF в потенциостатических условиях при температурах 523–653 K, характеризуются равномерной светло-серой окраской. При циклической катодно-анодной поляризации таких оксидных слоев в 1 M растворе серной кислоты наблюдалось изменение цвета из светло-серого в темно-синий, и обратно. При оксидировании титана в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ выше 653 K происходит заметное растворение TiO_2 с образованием нерастворимого белого осадка K_2TiF_6 . Получающаяся при этом неравномерная окраска поверхности анода, вызванная неоднородностью толщины оксидного слоя, приводит к различной интенсивности окрашивания образца в растворе

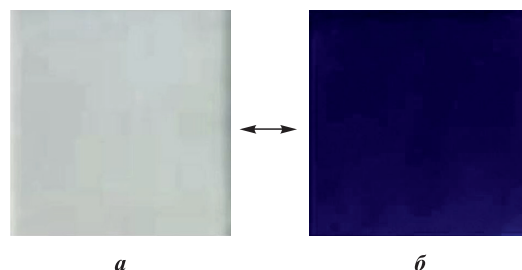


Рис. 1. Фотографии обесцвеченного (а) и окрашенного (б) титанового электрохромного электрода, предварительно оксидированного в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$, содержащем добавки фторида калия в количестве 0,01 моль/кг

Fig. 1. Optical images of a titanium electrochromic electrode in the bleached (a) and colored (b) states after preliminary oxidation in a $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ melt containing potassium fluoride additives at a concentration of 0.01 mol/kg

серной кислоты при протекании электрохромной реакции. Отдельные участки поверхности оксидированного титанового электрода оказываются окрашенными в голубой, синий или темно-синий цвета (см. рис. 1). Практическое использование подобных оксидных пленок в индикаторных устройствах нецелесообразно.

Концентрация вводимых добавок фторида калия определялась его растворимостью в нитратном расплаве [8; 9]. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента контраста оксидного слоя от концентрации KF в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при температуре оксидирования 625 K. Из полученных данных видно, что увеличение содержания иона F^- в расплаве от 0,005 моль/кг до насыщения незначительно сказывается на качестве окрашивания электрохромного титанового электрода. Небольшое уменьшение

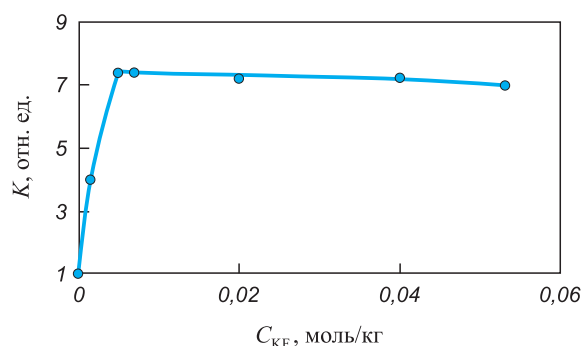


Рис. 2. Зависимость коэффициента контраста от содержания фторида калия в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (50 мол. %)

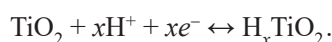
Условия оксидирования: $T = 625 \text{ K}$, $U = 20 \text{ В}$, $\tau = 10 \text{ мин}$
Условия измерения: 1 M раствор H_2SO_4 , $\varphi_{\text{к}} = -0,85 \text{ В}$, $\varphi_{\text{а}} = 3,0 \text{ В}$

Fig. 2. Contrast ratio as a function of potassium fluoride concentration in the $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ melt (50 mol %)

Oxidation conditions: $T = 625 \text{ K}$, $U = 20 \text{ V}$; $\tau = 10 \text{ min}$
Measurement conditions: 1 M H_2SO_4 solution, $\varphi_{\text{c}} = -0.85 \text{ V}$, $\varphi_{\text{a}} = 3.0 \text{ V}$

коэффициента контраста при насыщении нитратного расплава фторидом калия объясняется возрастанием агрессивности электролита и заметным увеличением скорости растворения образующейся оксидной пленки.

Под «агрессивностью электролита» здесь понимается его коррозионная активность по отношению к формирующемуся оксидному слою. Фторид-ионы химически взаимодействуют с TiO_2 , образуя растворимые комплексы $[\text{TiF}_6]^{2-}$, что приводит к селективному травлению оксида и созданию пористой, дефектной структуры с большой удельной поверхностью. Кроме того, F^- может встраиваться в решетку оксида, создавая кислородные вакансии, которые выступают центрами захвата для электронов и облегчают одновременную интеркаляцию катионов H^+ для сохранения электронейтральности по реакции



Именно увеличение скорости и глубины этого процесса за счет дефектной структуры приводит к росту коэффициента контраста. Данный механизм согласуется с литературными данными о влиянии фторид-ионов на оксиды титана [5; 6].

Для получения в таком расплаве качественных электрохромных оксидов, по нашим данным, необходимо снизить продолжительность анодирования титана до 1–3 мин. Использование малых концентраций фторида калия ($\leq 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) приводит к незначительному травлению поверхности титанового электрода. Получающиеся при этом оксидные пленки обладают слабым электрохромным эффектом. Дальнейшие исследования проводились в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$, содержащем добавку KF в количестве 0,01 моль/кг, которая позволяла получать оксидные пленки с хорошими электрохромными свойствами (см. табл. 1).

Установлено, что существенное влияние на электрохромные свойства образующихся оксидных слоев оказывает продолжительность оксидирования. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента контраста от времени оксидирования титана в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$, ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг) при постоянном напряжении (20 В) и температурах 652 и 527 К (рис. 3). Потенциал при анодном обесцвечивании электрохромного электрода составлял 3,0 В. Из анализа полученных данных следует, что оксидные пленки обладают хорошими электрохромными характеристиками при продолжительности процесса в потенциостатическом режиме 5–12 мин. Коэффициент контраста в этом интервале времени остается практически неизменным. Снижение его значений в начальный период электрохимического окисления титана объясняется тем, что за малый про-

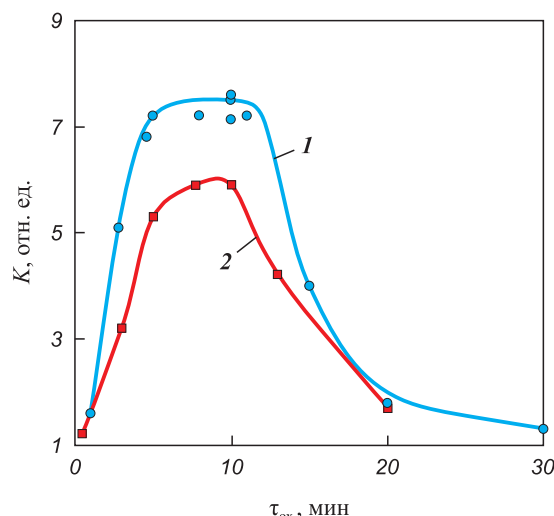


Рис. 3. Зависимость коэффициента контраста от времени оксидирования титана в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$, ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг)

Условия оксидирования: $T = 625 \text{ К}$ (1) и 527 К (2), $U = 20 \text{ В}$
Условия измерения: 1 М раствор H_2SO_4 , $\varphi_{\text{к}} = -0,85 \text{ В}$, $\varphi_{\text{а}} = 3,0 \text{ В}$

Fig. 3. Contrast ratio as a function of titanium oxidation time in the $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ melt, ($C_{\text{KF}} = 0.01 \text{ mol/kg}$)

Oxidation conditions: $T = 625 \text{ K}$ (1) and 527 K (2), $U = 20 \text{ V}$
Measurement conditions: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution, $\varphi_{\text{c}} = -0.85 \text{ V}$, $\varphi_{\text{a}} = 3.0 \text{ V}$

межутков времени толщина оксидной пленки не успевает полностью сформироваться. Заметное уменьшение величины K при увеличении продолжительности оксидирования ($\tau \geq 15$ мин) можно связать с преобладанием процесса растворения оксида титана над скоростью его образования в этих условиях.

Повышение температуры оксидирования (выше 573 К при постоянном напряжении) способствует возрастанию коэффициента контраста оксидных слоев. Это обусловлено образованием в указанных условиях более толстой равномерно окрашенной оксидной пленки на поверхности титана, которая, по полученным данным рентгеноструктурного анализа, состоит из TiO_2 (рутил). Увеличение температуры оксидирования повышает также агрессивность расплава, что, в свою очередь, ведет к образованию оксидных слоев с дефектной структурой и, следовательно, к увеличению значений K .

Значительно менее дефектная, более тонкая пленка TiO_2 , состоящая из двух фаз – анатаза и рутила, образованная при $T = 527 \text{ К}$, позволяет получить коэффициент контраста, не превышающий 6,5. При этом на вольт-амперной кривой [15], снятой в 1 М растворе H_2SO_4 , наблюдалось снижение предельных токов, что указывает на уменьшение скорости электрохромного процесса в этих пленках.

Значения электрохромных характеристик оксидных слоев, образованных в расплаве KNO_3 с добав-

кой KF в количестве 0,01 моль/кг, аналогичны приведенным выше для расплава $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. При использовании в качестве электролита эвтектического расплава $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ наблюдается меньшая коррозия оксида титана. Из-за снижения агрессивности расплава в этом случае наблюдается заметное уменьшение коэффициента контраста в сравнении с расплавом $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ (см. табл. 1). Кроме того, полученные в расплаве $(\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг) оксидные пленки имеют исходный темно-серый цвет, что также затрудняет их использование в электрохромных устройствах.

Толщина образующейся пленки TiO_2 пропорциональна напряжению окисления ($U_{\text{ок}}$), поэтому его увеличение с 5 до 20 В вызывает повышение коэффициента контраста в пределах 4,15–7,50 (время оксидирования составляло 10 мин, температура – 625 К) (рис. 4). При более высоких значениях U , существенно превышающих напряжение пробоя, на поверхности образца наблюдалось бурное газовыделение, которое вызывало частичное отслоение от подложки и срыв оксидной пленки. При этом также происходили сильный разогрев расплава из-за имевших место высоких токов и связанное с этим значительное растворение титановых образцов, что приводило к низкому качеству образующихся оксидных пленок. В результате при напряжении от 25 до 50 В наблюдалось монотонное убывание коэффициента контраста. Поэтому для получения оксидов с высокими электрохромными свойствами ($K = 7,0 \div 7,5$) процесс электрохимического окисления титана нужно проводить в потенциостатическом режиме при $U = 15 \div 25$ В. В этом случае полученная на титане оксидная пленка

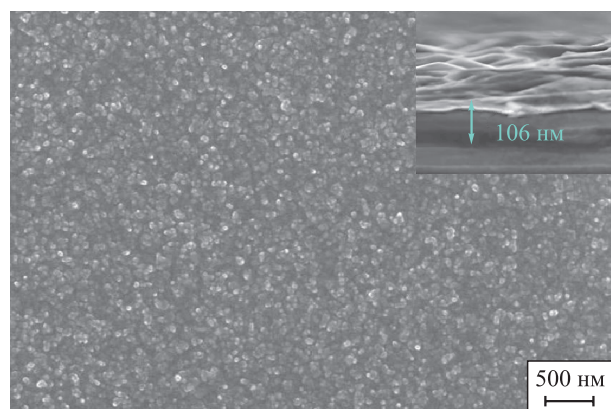


Рис. 4. СЭМ-изображение пленки TiO_2 , полученной оксидированием в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг)

Условия оксидирования: $T = 625$ К, $U = 20$ В, $\tau = 10$ мин

Fig. 4. SEM images of a TiO_2 film obtained by anodic oxidation in a $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ melt ($C_{\text{KF}} = 0.01$ mol/kg)
Oxidation conditions: $T = 625$ K, $U = 20$ V; $\tau = 10$ min

имеет достаточную толщину ($106 \pm 9,0$ нм), светлую окраску и хорошую коррозионную стойкость.

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение образца TiO_2 , синтезированного в нитратном расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ с добавкой фторида калия в количестве 0,01–0,04 моль/кг в потенциостатическом режиме окисления. Результаты СЭМ-анализа демонстрируют однородность микроструктуры пленки TiO_2 . Дополнительно на вставке к рис. 4 приведено ее поперечное сечение. Полученные пленки TiO_2 имеют толщину 578 нм, что служит дополнительным подтверждением превосходных электрохромных характеристик синтезированных образцов. Следует отметить, что в различных партиях образцов, полученных в идентичных условиях, наблюдался разброс значений толщины от ~100 до ~600 нм, что объясняется локальными колебаниями температуры и гидродинамики в расплаве. Данные, представленные на рис. 4 и в тексте, относятся к разным, но репрезентативным образцам.

На рис. 5 представлены значения коэффициента контраста в зависимости от катодной поляризации титанового электрода в 1 М водном растворе H_2SO_4 , предварительно оксидированного в следующих условиях: расплав $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг); потенциостатический режим;

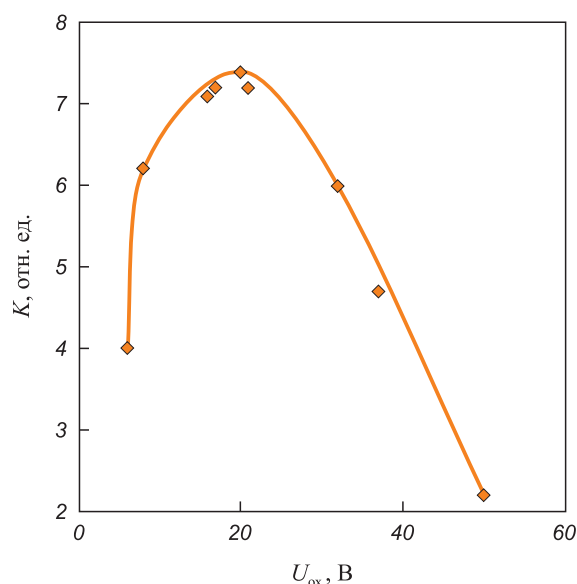


Рис. 5. Зависимость коэффициента контраста от напряжения оксидирования титана в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ ($C_{\text{KF}} = 0,01$ моль/кг)

Условия оксидирования: $T = 625$ К, $\tau = 10$ мин

Условия измерения: 1 М раствор H_2SO_4 , $\varphi_{\text{к}} = -0,85$ В, $\varphi_{\text{а}} = 3,0$ В

Fig. 5. Contrast ratio as a function of titanium oxidation voltage in the $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ melt ($C_{\text{KF}} = 0.01$ mol/kg)

Oxidation conditions: $T = 625$ K; $\tau = 10$ min
Measurement conditions: 1 M H_2SO_4 solution;
 $\varphi_{\text{к}} = -0.85$ V; $\varphi_{\text{а}} = 3.0$ V

$T = 625 \text{ K}$; $U = 20 \text{ В}$; $\tau = 10 \text{ мин}$. Такой режим оксидирования обеспечивает высокое значение коэффициента контраста.

Как видно из рис. 6, основное окрашивание, т.е. рост коэффициента контраста, происходит при потенциалах отрицательнее $-0,7 \text{ В}$. Спад значений K в области потенциалов отрицательнее $-0,9 \text{ В}$ связан с началом выделения водорода, что наблюдалось визуально. При анодной поляризации электрода при $\varphi = +3,0 \text{ В}$ произошло полное обесцвечивание оксида, что указывает на обратимость электрохромной реакции. Видимых изменений поверхности оксидной пленки при этом не обнаружено. Для сравнения на рис. 6 (кр. 2) приведена зависимость K – φ для того же электрода после длительной циклической катодно-анодной поляризации ($N = 1,03 \cdot 10^6$ циклов). В результате возрастания дефектности оксидной пленки в процессе длительных испытаний наблюдается рост коэффициента контраста ($K = 10$). В этом случае процесс выделения водорода происходил при более положительных потенциалах ($-0,75 \text{ В}$), что связано со снижением диэлектрических свойств оксидного слоя.

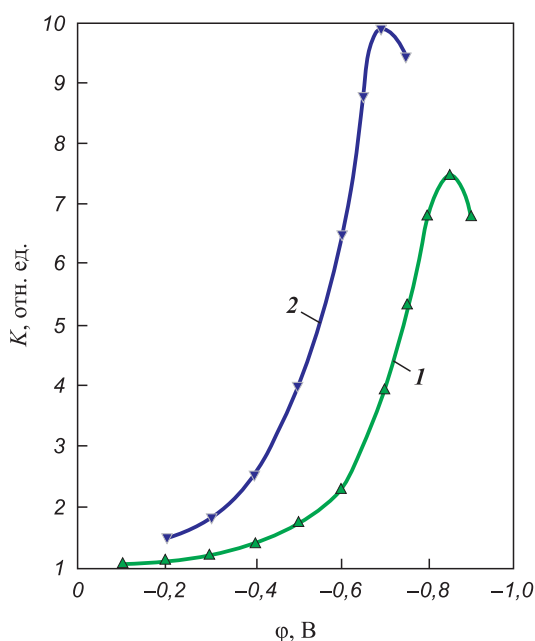


Рис. 6. Зависимость коэффициента контраста от потенциала при катодной поляризации титанового электрода в 1 М растворе H_2SO_4

1 – нерасциклированный образец; 2 – образец после длительных циклических испытаний ($N = 1,03 \cdot 10^6$ циклов)

Условия оксидирования: расплав $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$, ($C_{\text{KF}} = 0,01 \text{ моль/кг}$); $T = 625 \text{ K}$; $U = 20 \text{ В}$; $\tau = 10 \text{ мин}$

Fig. 6. Contrast ratio as a function of potential during cathodic polarization of a titanium electrode in 1 M H_2SO_4 solution

1 – as-prepared sample (uncycled); 2 – sample after long-term cycling tests ($N = 1.03 \cdot 10^6$ cycles)

Oxidation conditions: $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ melt ($C_{\text{KF}} = 0.01 \text{ mol/kg}$); $T = 625 \text{ K}$; $U = 20 \text{ V}$; $\tau = 10 \text{ min}$

При применении оксидированного титана в электрохромных индикаторных устройствах одним из важных свойств оксидной пленки является ее химическая стойкость по отношению к рабочему электролиту. Поэтому были проведены длительные коррозионные испытания полученных оксидов в растворах серной и соляной кислот при комнатной температуре. Коррозионным испытаниям подвергались образцы, оксидированные в потенциостатическом режиме в расплаве $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ ($C_{\text{KF}} = 0,01 \text{ моль/кг}$) при $U = 20 \text{ В}$, $\tau = 10 \text{ мин}$ и $T = 625$ или 527 K . С целью сравнения коррозионной устойчивости оксидных пленок на титане, образованных в различных средах, параллельно в тех же условиях проводились испытания титановых образцов, электрохимически окисленных в 1 М водном растворе H_2SO_4 при $T = 293 \text{ K}$ в потенциостатическом режиме ($\tau = 10 \text{ мин}$, $U = 20 \text{ В}$). Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно из приведенных результатов, оксидные пленки на титане, образованные в нитратных расплавах с добавкой фторида калия, обладают гораздо большей химической стойкостью по сравнению с полученными в водном электролите.

Объяснить различную коррозионную устойчивость образцов можно на основании данных рентгеноструктурного анализа. Проведенные исследования показали, что при оксидировании в 1 М водном растворе H_2SO_4 образуются оксид TiO_2 (анатаз) и ряд низших оксидов Ti_4O_7 , Ti_2O_3 и TiO (рис. 7). В случае же нитратных расплавов полученная при $T = 625 \text{ K}$ оксидная пленка преимущественно состоит из TiO_2 (рутил), а при 527 K – из смеси двух фаз TiO_2 (рутил) и TiO_2 (анатаз).

Отсутствие коррозии полученных оксидов TiO_2 (рутил) в 1 М растворе H_2SO_4 позволяет рекомендовать его в качестве рабочего электролита для электрохромных индикаторов, создаваемых на основе TiO_2 .

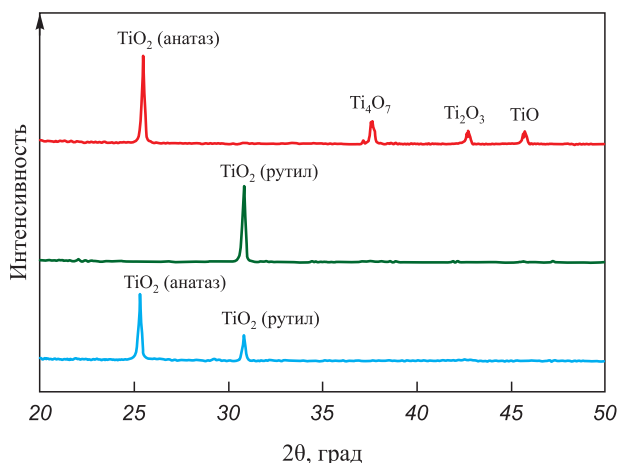


Рис. 7. Дифрактограммы пленок TiO_2

Fig. 7. Diffraction patterns of TiO_2 films

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний оксидированных титановых образцов

Table 2. Corrosion test results for oxidized titanium samples

Коррозионная среда	Электролит для оксидирования титана	Структура образующегося оксида	Время коррозионных испытаний, мин	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Результаты визуальных наблюдений
1 М раствор H ₂ SO ₄	1. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 625 К	TiO ₂ (рутил)	490	0	Коррозия отсутствует
	2. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 527 К	TiO ₂ (рутил) + TiO ₂ (анатаз)		0	Коррозия отсутствует
	3. 1М раствор H ₂ SO ₄ T = 293 К	TiO ₂ (анатаз) + Ti ₄ O ₇ , Ti ₂ O ₃ и TiO		0,0035	Точечная (питтинговая) коррозия
Раствор H ₂ SO ₄ (60 мас. %)	1. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 625 К	TiO ₂ (рутил)	325	0	Коррозия отсутствует
	2. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 527 К	TiO ₂ (рутил) + TiO ₂ (анатаз)		0,002	Слабая точечная (питтинговая) коррозия
	3. 1М раствор H ₂ SO ₄ T = 293 К	TiO ₂ (анатаз) + Ti ₄ O ₇ , Ti ₂ O ₃ и TiO		0,004	Точечная (питтинговая) коррозия
Раствор HCl (16 мас. %)	1. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 625 К	TiO ₂ (рутил)	185	0	Коррозия отсутствует
	2. (NaNO ₃ –KNO ₃)–KF (C _{KF} = 0,01 моль/кг) T = 527 К	TiO ₂ (рутил) + TiO ₂ (анатаз)		0,016	Частичное растворение оксида титана
	3. 1М раствор H ₂ SO ₄ T = 293 К	TiO ₂ (анатаз) + Ti ₄ O ₇ , Ti ₂ O ₃ и TiO		0,277	Анодная пленка на титане полностью растворилась

Изменение параметров оксидных пленок TiO₂ при длительной работе модельной электрохромной ячейки. С целью оценки стабильности электрохромных характеристик анодных оксидных пленок TiO₂ (рутил), полученных в нитратных расплавах, были проведены эксперименты по длительному циклированию электрохромной ячейки. Опыты проводились в 1 М растворе H₂SO₄. Рабочим электродом служил предварительно окисленный в расплаве (NaNO₃–KNO₃)–KF (C_{KF} = 0,01 моль/кг) титановый образец, а катодом – графитовый стержень (S = 3,2·10^{–4} м²) [3]. Поляризация ячейки осуществлялась прямоугольными импульсами напряжения различной полярности с частотой 1 Гц и амплитудой напряжения 1,0 В с помощью генератора Г6-15. В процессе циклирования через определенные интервалы времени проводились измерения коэффициента контраста. Продолжительность циклирования ячейки составила 287 ч (1,03·10⁶ циклов), что значительно превышало данные, полученные авторами [18].

Результаты испытаний представлены на рис. 8. Как видно, в начальный период времени (в течение 24 ч) наблюдается значительное увеличение коэффициента контраста, связанное с возрастанием дефектности оксидной пленки на электроде. По истечении 48 ч он практически стабилизируется и достигает величины, близкой к 10. Постоянство значений K в процессе последующего циклирования указывает на высокую стабильность электрохромных свойств изученных оксидных слоев.

Таким образом, в ходе длительных испытаний установлено, что оксидные пленки на титане, полученные при оксидировании в нитратных расплавах с добавкой иона F[–] при температурах 615–635 К, характеризуются высокой скоростью электрохромной реакции и интенсивностью окрашивания, а также стабильностью по отношению к кислым водным растворам. Несомненно, это делает их перспективными для дальнейшего использования при разработке электрохромных индикаторных устройств.

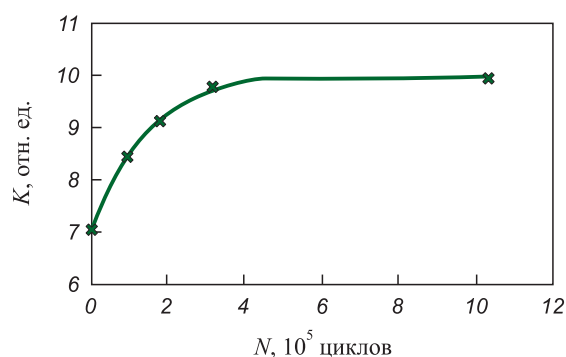


Рис. 8. Зависимость коэффициента контраста титанового электрохромного электрода от продолжительности циклических испытаний
Условия оксидирования: расплав $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$, $(C_{\text{KF}} = 0,01 \text{ моль/кг})$; $T = 625 \text{ K}$; $U = 20 \text{ В}$; $\tau = 10 \text{ мин}$

Fig. 8. Contrast ratio of a titanium electrochromic electrode as a function of cycling test duration

Oxidation conditions: $(\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--KF}$ melt $(C_{\text{KF}} = 0.01 \text{ mol/kg})$; $T = 625 \text{ K}$; $U = 20 \text{ V}$; $\tau = 10 \text{ min}$

Выводы

Проведенные комплексные исследования позволили установить корреляцию между условиями анодного оксидирования титана, микроструктурой формируемых оксидных пленок и их функциональными электрохромными характеристиками.

1. Установлено, что анодное оксидирование титана в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ с добавкой фторида калия в концентрации $0,01\text{--}0,04 \text{ моль/кг}$ является оптимальным для синтеза электрохромных пленок TiO_2 . Максимальные значения коэффициента контраста ($K = 7\div 8$) достигаются в потенциостатическом режиме при температуре $625 \pm 10 \text{ K}$, напряжении $20 \pm 5 \text{ В}$ и продолжительности процесса $5\text{--}12 \text{ мин}$.

2. Показано, что ключевым фактором, определяющим высокие электрохромные свойства, является формирование дефектной микроструктуры оксидного слоя под действием фторид-ионов. Последние повышают агрессивность электролита, что приводит к контролируемому травлению и образованию пористой структуры с высокой удельной поверхностью, благоприятной для процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов H^+ .

3. Обнаружено, что пленки, синтезированные в оптимальных условиях (см. вывод 1), демонстрируют высокую стабильность электрохромных свойств. Длительные циклические испытания в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ показали сохранение высокого коэффициента контраста после $1,03 \cdot 10^6$ циклов переключения, что на 2 порядка превышает долговечность аналогов, описанных в литературе.

4. Установлена высокая коррозионная стойкость полученных оксидных покрытий в сернокислых

средах ($1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), что подтверждено результатами испытаний. Это делает перспективным применение данных пленок в электрохромных устройствах с кислотным электролитом. В соляной кислоте ($16 \text{ мас. \% HCl}$) наблюдается частичное растворение пленок, поэтому ее использование в качестве рабочего электролита не рекомендуется.

5. Пленки TiO_2 , полученные в оптимальных условиях, характеризуются высокой скоростью электрохромного отклика, интенсивностью окрашивания и обратимостью, что в сочетании с эффектом памяти позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для создания энергоэффективных индикаторных устройств, таких как дисплеи и «умные» окна.

Таким образом, проведенное исследование вносит значительный вклад в разработку технологий синтеза воспроизводимых и высококачественных электрохромных материалов на основе оксида титана, устанавливая четкую взаимосвязь между параметрами получения, структурой и функциональными свойствами покрытий. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оптимизации процессов и создания композитных электрохромных систем.

Список литературы / References

1. Mortimer R.J. Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*. 1997; 26:147–156. <https://doi.org/10.1039/CS9972600147>
2. Somani P.R., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;77:117–133. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2)
3. Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*. 2014;564:1–38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
4. Mukherjee R., Sahay P.P. Improved electrochromic performance in sprayed WO_3 thin films upon Sb doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 660:336–341. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.136>
5. Niklasson G.A., Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*. 2007;17:127–156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
6. Cheng W., He J.F., Dettelbach K.E., Johnson N.J.J., Sherbo R.S., Berlinguette C.P. Photodeposited amorphous oxide films for electrochromic windows. *Chemistry*. 2018;4:821–832. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.024>
7. Sunseri C., Di Quarto F., Di Paola A. Kinetics of coloration of anodic electrochromic films of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1980;5:669–675. <https://doi.org/10.1007/BF00614087>
8. Okzuku T., Hirai T. An electrochromic display based on titanium dioxide. *Electrochimica Acta*. 1982;9:1263–1266. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80141-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80141-2)

9. Antonaia A., Addonizio M.L., Minarini C., Polichetti T., Vittori-Antisari M. Improvement in electrochromic response for an amorphous/crystalline WO₃ double layer. *Electrochimica Acta*. 2001;46:2221–2227. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00336-7)
10. Avellaneda C.O., Bueno P.R., Faria R.C., Bulhoes L.O.S. Electrochromic properties of lithium doped WO₃ films prepared by the sol-gel process. *Electrochimica Acta*. 2001;46:1977–1981. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00367-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00367-7)
11. Hashimoto S., Matsuoka H. Lifetime of electrochromism of amorphous WO₃-TiO₂ thin-films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991;138:2403–2408. <https://doi.org/10.1149/1.2085977>
12. Krasovec U.O., Topic M., Georg A., Drazic G. Preparation and characterisation of nano-structured WO₃-TiO₂ layers for photoelectrochromic devices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2005;36:45–52. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-4548-2>
13. Nah Y.C., Ghicov A., Kim D., Berger S., Schmuki P. TiO₂-WO₃ composite nanotubes by alloy anodization: growth and enhanced electrochromic properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130:16154. <https://doi.org/10.1021/ja807106y>
14. Gui Y., Blackwood D.J. Electrochromic enhancement of WO₃-TiO₂ composite films produced by electrochemical anodization. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014;161:P. 191–201. <https://doi.org/10.1149/2.003405jes>
15. Li H., Robichaud J., Djaoued Y. A simple way to fabricate pure anatase 2D TiO₂ IO monolayer: structure, color control and its application in electrochromism. *RSC Advances*. 2021;11:8065–8072. <https://doi.org/10.1039/D0RA10897K>
16. Liu Y., Yuan G.Z., Hua C.Z., Zhang Y.X., Han G.R., Jiang H. Improvement of electrochromic performance by embedding ITO nanocrystals in amorphous WO₃ film. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8:1–6. <https://doi.org/10.1149/2.0011901jss>
17. Meenakshi M., Gowthami V., Perumal P., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. Influence of dopant concentration on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films. *Electrochimica Acta*. 2014;174:302–314. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.178>
18. Ohsuku T., Hirai T. ChemInform Abstract: An electrochromic display based on titanium dioxide. *Chemischer Informationsdienst*. 1982;13(49). <https://doi.org/10.1002/chin.198249007>
19. Zhang B., Wang H., Liu Z., Zhao N., Zou Q., Tian Y. Electronic structure changes of TiO₂ thin films due to electrochromism. *Optical Materials*. 2024;154:115685. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115685>
20. Zhang B., Yan X., Liu S., Wu E., Tian Y. Polydopamine modified Nd-doped TiO₂ films for improved electrochromism and energy storage. *Optical Materials*. 2025;163:116969. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116969>
21. Mostafa M., Bassioni G., El-Faramawy N., El-Kinawy M. Physicochemical and thermoluminescence characterizations of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2025;284;121280. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121280>
22. Wang X., Zhang Y., Liu C. Amorphous/crystalline TiO₂ heterostructures for high-contrast and durable electrochromic devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024;16(11):13890–13899. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c19055>

Информация об авторах

Михаил Петрович Кузьмин — к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ)

 ORCID: 0000-0002-8714-5004

 E-mail: mike12008@yandex.ru

Марина Юрьевна Кузьмина — к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ

 ORCID: 0000-0001-7215-5501

 E-mail: kuzmina.my@yandex.ru

Кузьмина Алина Сергеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем, ИРНИТУ

 ORCID: 0000-0001-9553-5179

 E-mail: kuzmina.istu@gmail.com

Kaixin Song — Ph.D., профессор Колледжа электронной информации и инженерии, Университет Ханчжоу Дзяньцзы, Китай

 E-mail: kxsong@hdu.edu.cn

Information about the Authors

Mikhail P. Kuz'min — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Non-Ferrous Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University (INRTU)

 ORCID: 0000-0002-8714-5004

 E-mail: mike12008@yandex.ru

Marina Yu. Kuz'mina — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Non-Ferrous Metallurgy, INRTU

 ORCID: 0000-0001-7215-5501

 E-mail: kuzmina.my@yandex.ru

Alina S. Kuz'mina — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Non-Ferrous Metallurgy, INRTU

 ORCID: 0000-0001-9553-5179

 E-mail: kuzmina.istu@gmail.com

Kaixin Song — Ph.D., Professor, College of Electronic Information and Engineering, Hangzhou Dianzi University, China

 E-mail: kxsong@hdu.edu.cn

Вклад авторов

М. П. Кузьмин – определение цели работы, разработка методологии исследования, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи, рецензирование и редактирование.

М. Ю. Кузьмина – определение цели работы, проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А. С. Кузьмина – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

Kaixin Song – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the Authors

M. P. Kuz'min – defined the research objectives, developed the research methodology, participated in the discussion of the results, drafted the manuscript, and reviewed and edited the manuscript.

M. Yu. Kuz'mina – defined the research objectives, conducted the experimental research, drafted the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A. S. Kuz'mina – conducted the experimental research, drafted the manuscript, and participated in the discussion of the results.

Kaixin Song – conducted the experimental research, drafted the manuscript, and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 26.11.2025 г.
Доработана 14.04.2026 г.
Принята к публикации 20.04.2026 г.

Received 26.11.2025
Revised 14.04.2026
Accepted 20.04.2026