

文章编号 1672-6634(2023)04-0044-15

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022100003

基于氧化钨电致变色材料的制备、性能及应用研究

史恩婷¹, 朱志军^{1,2}

(1. 青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266071; 2. 青岛大学 材料科学与工程学院、杂化材料研究院, 山东 青岛 266071)

摘要 电致变色材料因其能进行持久且可还原的变色反应而受到广泛关注。作为在无机电致变色材料中研究最为普遍的阴极电致变色材料,氧化钨具有材料易得、成本低廉、变色性能优异、化学稳定性和热稳定性良好等特点。综述概述了氧化钨的电致变色机理,总结近几年氧化钨电致变色材料的研究成果,介绍了氧化钨薄膜的结构、形貌、结晶度及元素掺杂对其变色性能的影响,深入讨论反应条件及协同构建等手段与氧化钨薄膜的着色效率、光学调制幅度、循环稳定性等的关系,并对不同应用领域的需求特点进行了探讨,为合理设计氧化钨基电致变色材料提供理论指导,最后对该研究领域存在的关键问题和挑战进行讨论和展望。

关键词 电致变色;氧化钨;结构优化;性能提升

中图分类号 O6-1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation, Properties and Application of Tungsten Oxide-Based Electrochromic Materials

SHI Enting¹, ZHU Zhijun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Institute of Hybrid Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract Electrochromic materials have attracted much attention because of their reversible and durable color change. As the most commonly studied cathodic electrochromic material in inorganic electrochromic materials, tungsten oxide has the characteristics of easy availability, low cost, excellent chromic properties, good chemical and thermal stability. The review first outlines the electrochromic mechanism of tungsten oxide. Then it summarizes the recent research achievements of tungsten oxide-based electrochromic materials. It emphasizes the effects of the structure, morphology, crystallinity and element doping on the electrochromic behavior of tungsten oxide films, including the coloring efficiency, optical modulation range, switching speed, and cyclic stability, which provides theoretical guidance for the rational design of tungsten oxide-based electrochromic materials. Importantly, the requirements and limits of tungsten oxide-based electrochromic materials in different application fields are also discussed. Finally, the key problems, challenges and perspectives in this research field are discussed.

Key words electrochromism; tungsten oxide; structure optimization; performance improvement

收稿日期: 2022-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21804074)资助

通讯作者: 朱志军, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 电催化、电致变色器件, E-mail: zhuzhijun@qdu.edu.cn.

1 引言

日益严重的环境污染和能源危机已阻碍社会的可持续发展,能源可再生技术和高效的能源管理是解决问题的关键^[1]。为了能高效利用可再生的太阳能,光电转换、光热转换、光化学能转换和光能调控变色材料相继问世。光能调控变色材料大致可分为光致变色、热致变色和电致变色三大类。光致变色器件若采用有机材料制备,其户外耐候性较差,而采用无机材料则具有良好的稳定性,但制备成本较高,不适合大面积应用推广;热致变色器件常采用基于二氧化钒(VO_2)的变色材料,其对可见光的调制能力较弱,且具有生物毒性,二者均不能实现光学性能的任意连续调节。电致变色(EC)是指在较小的外加电压下,通过薄膜中离子的嵌入和脱出,可逆地改变材料的价态与结构,使其反射率、透射率、吸收率等光学性能发生可逆变化的现象^[2]。电致变色器件在循环稳定性、光学调制连续性、生产成本等方面均具备明显优势。

上世纪六十年代,Deb首次发现在室温下制备的非晶态 WO_3 薄膜具有电致变色现象,并以色心模型解释其变色原理,拉开了电致变色研究的序幕^[3]。此后,电致变色研究进入快速发展时期。良好的可逆性、高效的着色/褪色性能、良好的循环寿命、一定的记忆能力是电致变色材料必须具备的条件。通过磁控溅射方法的氧化钨基变色材料具有循环变色可逆性好、变色幅度大等特点,是制备固态全无机电致变色器件的首选材料。

目前,对氧化钨基电致变色材料的变色机理、技术革新、产品开发等方面的研究已颇有成效。相关研究大致可分为三个层次,(1) 采用不同的制备方法调控氧化钨的尺寸和化学计量数等参数,优化离子传输效率,进而获得不同变色效果;(2) 采用复合化、掺杂等手段,利用无机-无机或无机-有机分子间的协调机制,充分发挥各自优势,提高器件的光学调制效果;(3) 探究电致变色器件的界面兼容机制,改进全固态器件的封装工艺,以促进产业化进程。Zhang等总结研究了缺陷氧化钨纳米材料(特别是 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)的结构起源和合成过程,发现单一的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米材料存在易氧化或不稳定的问题,但与贵金属、半导体或碳材料复合后得到的器件却具有更高光学对比度、更快响应时间等优良性能,能应用于电化学、光催化、生物传感、近红外屏蔽和光疗等领域^[4];Wang等从界面效应入手,以 W/WO_3 构建了超紧凑非对称 Fabry-Perot 纳米腔,增强了无机电致变色材料结构柔性和 WO_3 薄层双界面干涉,实现了 W/WO_3 无机电致变色器件的全色可调性^[5];Diao等通过调节流量比例、压力、功率等参数,系统地研究了通过溅射法制备的 WO_3/NiO 全固态互补型器件的变色性能,并最终得到最优条件^[6-8];Yao等利用乙二醇的水溶性,通过透析法制备了 WO_3 量子点,由于 WO_3 量子点的超小尺寸以及表面无有机覆盖层,大大缩短了嵌入离子的扩散路径,降低了界面势垒,提高了电荷传输和电子转移的速率^[9],在制造廉价电子商务智能窗方面迈出了重要一步。但与国外先进水平相比,国内在柔性、储能^[10,11]、颜色多样性、变色响应时间、循环寿命等方面的研究仍任重道远。

本文首先介绍了氧化钨基电致变色材料的变色机理,总结了氧化钨基电致变色材料的最新研究进展,以氧化钨薄膜的 EC 性能调控策略为主要目的,从制备方法的选择、结构形态的控制、元素掺杂、反应条件的优化以及复合组分间协同效应的构筑等角度出发,讨论了材料的结构、组成与其性能的调变规律,为提高氧化钨基电致变色材料的着色效率、光学调制幅度、循环稳定性等性能提供指引,有望促进大尺寸电致变色器件的开发与实际应用。

2 WO_3 薄膜电致变色机理

电致变色器件的结构通常被设计为五个重叠的薄层,包括透明导体层、电致变色膜、电解质(离子导体)和离子存储膜或电致变色薄膜。电致变色膜是该器件的最重要部件,因为当施加合适的电压时,它执行着色/漂白功能。材料的形貌结构、电子活动与能量状态与其对光学属性的调制能力紧密相关,对其机理的彻底理解必须深化到电子尺度水平。然而 WO_3 颜色变化的诱导因素过多,关于 WO_3 的电致变色机理仍然存在争议。目前主要存在以下几种理论模型。1973年,Deb最早建立 F 色心模型,该模型中非晶态 WO_3 薄膜存在的氧空位缺陷能捕获电子并与之结合形成 F 色心,由于电子处于不稳定状态,易吸收光子而被激发到

导带,导致薄膜呈蓝色。此后,Faughnan 等于 1975 年建立了双注入模型,该模型是目前被广泛接受的变色机理。该模型认为,在外加电场的作用下,小尺寸阳离子与电子在 WO_3 晶格中同时发生注入或抽出,使电致变色器件发生可逆的着色/褪色。不同于双注入模型,1977 年,Schirmer 等提出了小极化子模型,该模型认为电子在注入薄膜后不能自由移动,在某晶格范围内聚集小极化子,其吸收光能后被激发,在其它晶格之间跃迁,从而产生变色现象。

钨原子的外层电子结构是 $5d^4 6s^2$,因此钨元素有 +2、+3、+4、+5 和 +6 等多种价态。理想的 WO_3 晶体为由 $[\text{WO}_6]$ 正八面体组成的钙钛矿结构^[12]。根据 $[\text{WO}_6]$ 八面体的倾斜角和旋转方向,相态包括单斜 II、三斜、单斜 I、正交、四方、六方和立方。室温下,单斜 I 相 WO_3 具有最高的稳定性,是一种 n 型半导体,其晶体结构见图 1(a)。随着纳米结构 WO_3 晶粒尺寸减小,带隙增大,故 WO_3 的光学性质可以被调制,这意味着它的物理颜色可以在外部刺激(如热、光和电效应以及惰性和还原性气氛等)下,从黄色可逆地变为深蓝色,其理化性质也能发生相应的改变。例如,在嵌入 Li^+ 、 Na^+ 或 H^+ 后, WO_3 可从绝缘态转变到金属态。研究认为 Li^+ 和 Na^+ 位于钙钛矿八面体单元的中心,而 H^+ 则附着在氧原子上形成羟基,见图 1(b)。由于其晶格可以承受相当多的氧空位[图 1(c)], WO_3 中钨和氧原子的数量不符合严格的 1:3 的化学计量比。许多缺陷氧化钨 $[\text{WO}_x (x < 3)]$ 具有不同于稳定晶相,比如 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$,其晶体结构如图 1(a)所示,在近红外区域有强的光吸收。大量氧空位的存在提高了 WO_3 晶体的电导率,同时产生了新的离散能带[图 1(d)],缩小了带隙,在 480~700 nm 产生了额外宽吸收峰,与 WO_3 不同, $\text{WO}_x (x < 3)$ 的初始状态为浅绿色。阳离子吸附/解吸时的表面电容充/放电可以改变金属氧化物半导体的自由载流子密度^[13]。结晶态和非晶态氧化钨均具有 EC 性能,然而侧重点不同。晶态 WO_3 结构中 W^{6+} 呈现规则排列,为四边形通道,见图 1(e)。因四边形通道较窄,阳离子在注入晶态 WO_3 时,着色/褪色响应较慢。而非晶态 WO_3 为长程无序的三维网状结构,致密度较低,除了存在晶态 WO_3 中的四边形通道外,还存在尺寸更大的五边形和六边形通道[图 1(e)右],允许阳离子快速迁移,因此具有更加优异的变色响应速率和光学调制性能。然而非晶态 WO_3 的结构稳定性较差,离子的反复嵌入/抽出容易损坏膜的内部结构,阻碍离子的脱出,从而导致薄膜颜色无法逆向还原。薄膜结构中氧空位缺陷的数量也会随着反应进程而减少,降低薄膜性能。对比来看,将结晶态 WO_3 薄膜应用到变色器件具有十分重要的现实意义。

WO_3 薄膜的光学性能变化主要与材料的元素种类、电子跃迁、能带变化等有关,然而目前 WO_3 的电致变色原理还未完善,至今仍不能对 WO_3 的电致变色现象进行完美解释。由迄今已知的 WO_3 的电致变色机理入手,可以从如图 2 所示的几方面调控氧化钨基电致变色材料的光学性能。

除电致变色膜外,电解质层起着提供和传导离子的作用,电解质的选择也对电致变色器件的性能有着重要的影响。电解质可以分为液体、凝胶或固态,离子溶液、离子凝胶和聚合物层都可充当电解质层。其中,液体电解质由于其高离子传导性而被广泛使用,单价离子如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 通常被用作插入离子。然而,单价离子酸的腐蚀性、盐的高成本和危险性以及 Na^+ 和 K^+ 的离子半径大等缺点,阻碍了电致变色器件的广泛应用。因此,许多研究人员试图用其他离子如 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 或一些有机电解质替代它们。其中, Al^{3+} 是地球上第三丰富的元素,具有高电导性。此外, Al^{3+} (0.054 nm) 的半径小于 Li^+ (0.076 nm) 和 Na^+ (0.102 nm),有利于嵌入和脱出,并且能在嵌入过程中表现出较高的活性。显然,只需三分之一的 Al^{3+} 就能提供与单价离子相同的电荷量,这意味着着色/褪色循环过程中涉及的离子数目更少。因此, Al^{3+} 可以提高电致变色器件的长期稳定性并加快开关时间。 Al^{3+} 固然也有其缺陷,例如离子和插层框架之间具有强静电相互作用,导致难以嵌入;另外,只有特定的 WO_3 纳米结构适合 Al^{3+} 。与液体或凝胶电解质相比,固体电解质不仅具有低成本、易加工、广泛可行性和高安全性等优点,而且可以克服外围泄漏和缺乏长期稳定性的缺点,开发下一代电致变色器件的突破口。

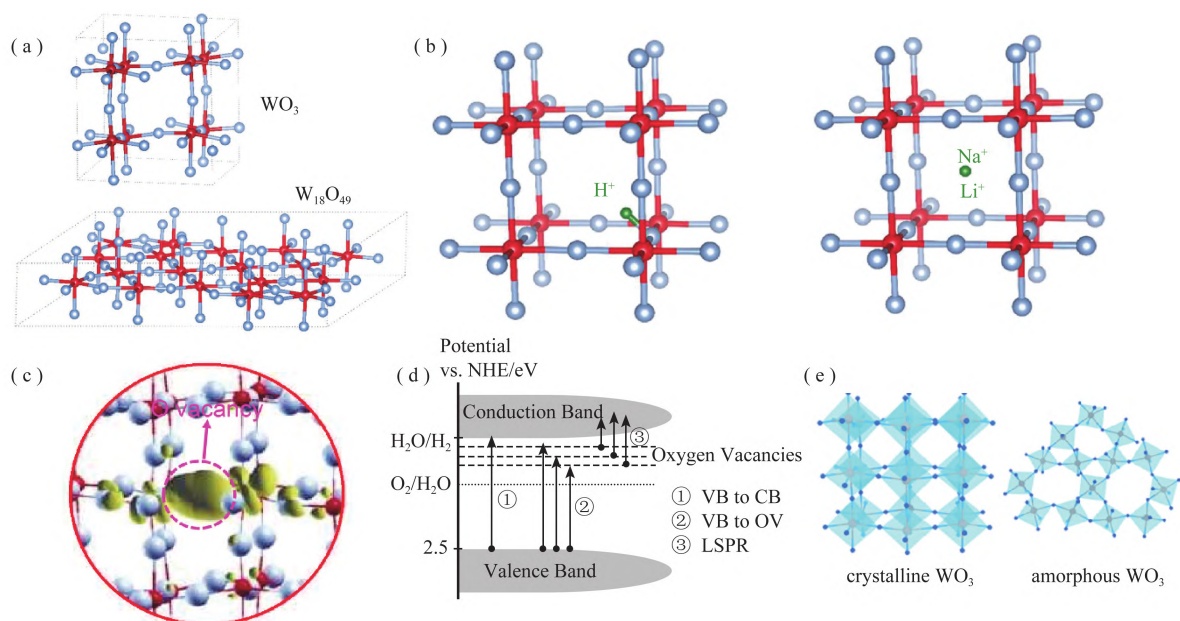


图1 (a) WO_3 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的晶体结构; (b) 不同阳离子在 WO_3 晶格中的嵌入位点示意图; (c) 氧空位示意图; (d) WO_x ($x < 3$) 产生新的离散能带^[12]; (e) 结晶态和无定形 WO_3 的八面体排列^[14]

3 WO_3 薄膜的制备方法

WO_3 薄膜的性能取决于其微观结构,而 WO_3 的结构与制备方法和工艺息息相关。 WO_3 薄膜常见的制备方法有蒸镀法、磁控溅射法、沉积法、溶胶-凝胶法、阳极氧化法、热雾喷解法、水热和溶剂热法等。

早期实验研究一般采用真空蒸发镀膜法制备 WO_3 薄膜,根据加热方式的不同,可分为激光真空蒸发、电子束真空蒸发、电阻加热真空蒸发、脉冲激光沉积等。电子束真空蒸发法作为应用最多的方法,机制简单,能避免加热体和坩埚等造成的污染^[15]。另外,脉冲激光沉积具有薄膜成分与靶材的化学计量比基本一致的

显著优势,是其它制膜技术所无法比拟的^[16]。陈中威等采用热蒸镀法在 FTO 玻璃衬底上沉积了一层 WO_3 薄膜,该薄膜在外加电压下可以在淡蓝色和深蓝色之间切换,光学调节幅度高达 72%,电致变色综合性能突出^[17]。Yang 等通过简易热蒸发法制得 WO_3 薄膜电极,将储能与电致变色结合在一起,设计了多功能玻璃窗。该 WO_3 薄膜在 -0.6 V (vs. Ag/AgCl) 下具有高达 639.8 F/g 的比电容,以及高达 $54.8 \text{ cm}^2/\text{C}$ 的着色效率^[18]。

磁控溅射法是一种既便于实验室研究,又利于大规模工业推广的薄膜制备方法^[19],以金属 W 或 WO_3 为靶材,以 Ar 和 O_2 的混合气或纯 Ar 气为工作气体,在靶材上施加高压以产生辉光放电,并用磁场约束所产生的等离子体,令带电的 Ar 正离子以大约 500 eV 的能量轰击靶材,使靶材表面的原子和原子簇以离子形态被剥离出来,最后沉积于基底表面形成薄膜。Wang 等使用磁控溅射法,在固定厚度的 W 薄膜上溅射不同厚度的 WO_3 薄膜,在不同电位下实现了范围为 243 nm 的色彩调制,且其着色时间为 3.3 s ,漂白时间为 3.1 s ,比传统的商用 FTO 和 ITO 基电致变色电极更快。此外,它在 1000 次循环后仍保持初始电容量的 81%,循环稳定性良好^[5]。Wang 等^[20]通过离子束溅射 Al-WO_3 复合膜、高温退火和铝组分脱合金一系列程序,制备出了具有多孔结构的 WO_3 纳米晶薄膜,此薄膜在可见光波长下具有更高透射率和 2.75 eV 的禁带宽度。



图2 氧化钨薄膜的 EC 性能调控策略示意图

化学气相沉积法(CVD)包括金属有机化学气相沉积、等离子体增强气相沉积、气溶胶辅助气相沉积、常压化学气相沉积(APCVD)、低压化学气相沉积等,一般以 WF_6 或六烷基钨 $[\text{W}(\text{CO})_6]$ 为前驱体制备 WO_3 薄膜。该方法大致包含三个步骤:形成挥发性前体,后输送到沉积区,最后发生一系列化学反应形成薄膜。Ou 等系统地总结了采用 CVD 法制 WO_x 薄膜时,不同种类前驱体对薄膜的化学计量比、形貌、组成以及性能的影响规律^[23]。如由乙醇和 WCl_6 作为前驱体制成的薄膜,显示出长度大于 $1\ \mu\text{m}$ 但宽度仅为 $150\ \text{nm}$ 的针状微晶;若使用乙酸酐和 WCl_6 则为板状微晶形貌。六烷基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$ 避免了金属卤化物产生高腐蚀性 HX 副产物的问题,并且具有高蒸汽压,在 $350\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 下沉积为单斜 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 WO_3 、 W_3O 等具有不同化学计量比的氧化钨薄膜; $\text{WO}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ 与氟化醇盐配体结合,可产生具有良好挥发性的单体络合物,可作为单源前体,通过 APCVD 沉积 $\text{WO}_{2.9}$ 薄膜等。

溶胶-凝胶法将金属醇盐或无机盐胶体用浸渍、提拉、喷雾或旋涂等方式,沉积到基底表面后形成凝胶,经低温热处理得到氧化物薄膜^[25]。Xie 等在 F108 表面活性剂的辅助下,采用溶胶-凝胶法制备了均匀透明的介孔 WO_3 和 NiO 电致变色薄膜,比磁控溅射所得薄膜具有更高的显色/漂白效率,原因是介孔通道可以提供更大的扩散路径,使离子在薄膜中更加容易传输。由该介孔薄膜组装的准固态电致变色器件具有优异的 EC 性能,着色和漂白时间分别为 $3.2\ \text{s}$ 和 $1.1\ \text{s}$,光学调制范围约 45% ,在 $600\ \text{nm}$ 处的着色效率高达 $130.8\ \text{cm}^2/\text{C}$,且具有良好的循环稳定性^[26]。

电化学方法主要包括阳极氧化法和电沉积法。阳极氧化法通常以棒状、片状或薄膜形态的金属钨为基底,在一定的阳极电位下,在酸性溶液或中性溶液中,实现钨的氧化。Xie 等^[27]通过电沉积方法在 FTO 玻璃或 ITO 涂覆的 PET 上成功地合成了非晶态掺钼 $(\text{Mo})\text{WO}_3$ 薄膜,如图 3(a)所示,与耗时且较昂贵的水热和喷雾热解技术相比,电沉积方法更简单经济地实现了 Mo 掺杂 WO_3 薄膜的制备。当 Mo 的掺杂摩尔分数为 2% 时, WO_3 薄膜在 $633\ \text{nm}$ 处具有高达 83.3% 的光学调制范围,以及高达 $117.1\ \text{mF}/\text{cm}$ 的高电容,大大优于纯 WO_3 薄膜。

喷雾热解法是用压缩气体将液态前驱体喷涂在加热的基底表面。喷雾过程中前驱体会分解,或与气氛发生反应,形成 WO_3 薄膜。喷雾热解法所制得的 WO_3 薄膜具有极细的晶粒^[28]与特殊的形貌,且更容易实现元素掺杂。Hunge 等^[29]采用喷雾热解法[图 3(b)]成功地合成了单斜晶 WO_3 薄膜,其最大比表面积为 $31.63\ \text{m}^2/\text{g}$,在可见光照射下, WO_3 光电极对亮蓝的降解率在 $240\ \text{min}$ 后达到 92% 。

水热和溶剂热法是把含有前驱体的溶液置于密闭的压力容器中,在高温高压条件下溶剂处于超临界状态时发生化学反应。水热法能耗低、简便易行,通过控制反应浓度、温度、时间^[31]、pH 值等,易准确制备出各种具有特殊形貌的晶体材料。利用水热法可制备一维结构的 WO_3 纳米材料,例如纳米棒、纳米线、纳米带,以及具有等级结构的海胆状 WO_3 粉体等。Pan 等^[32]是通过一种新颖的低温($120\ ^\circ\text{C}$)甘油酸盐化水热法[图 3(c)]制备了 WO_3 薄膜,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为结构导向剂进一步控制晶体的生长,所得 WO_3 薄膜展示出新颖的珊瑚状纳米结构和良好的电致变色综合性能,具有快速的漂白/着色切换时间($6\ \text{s}/5\ \text{s}$),良好的着色效率($56.5\ \text{cm}^2/\text{C}$),优异光调制幅度(在 $630\ \text{nm}$ 处达到 78.1%)和循环稳定性($15\ 000$ 次循环后无明显衰减)。

上述方法各有利弊。如化学气相沉积法可在较短时间内在各种形状的衬底上制备高质量且易于掺杂的薄膜,但工艺较为复杂,反应温度也较高;磁控溅射法可以通过调整靶材种类与溅射参数,调控薄膜的组成和厚度,且所得膜与基底间结合牢固,成膜均匀,能够实现大面积生产,但其设备价格昂贵,能耗大,初期投入高;溶胶-凝胶法制备的薄膜通常具有较高的含水量和丰富的孔隙结构,可以提供更多的离子扩散通道,有过程易控、薄膜均匀度和纯度高、烧结温度较低等优势,但使用有机溶剂时可能导致薄膜的力学性能较差、容易形成缩孔、制备耗时较长等问题;阳极氧化法制备的 WO_3 薄膜通常具有多孔的表面和疏松的结构,有利于离子嵌入;此外,电沉积法广泛应用于实验室制膜,操作简单,成本低廉。生产成本、工艺复杂程度、能否大面积生产等都是影响方法选择的重要因素。表 1 对以上各类制备方法的优缺点进行了总结以进行更直观的比较。此外,表 2 补充汇总了通过各类方法制备得到的氧化钨基电致变色材料,并列举了相应的性能参数。

表 1 各类氧化钨薄膜制备方法的优缺点对比

制备方法/优点	工艺简单 成本低廉	可精确调控 (组成、厚度等)	成膜致 密牢固	独特形貌结构 (疏松多孔等)	耗时短	制备温度较低 能耗低	大面积 生产	易掺杂
蒸镀法	✓	✓	×	×	—	×	—	—
磁控溅射法	×	✓	✓	×	—	✓	✓	—
化学气相沉积法	×	✓	✓	×	✓	×	✓	✓
溶胶—凝胶法	×	—	×	✓	×	✓	×	—
电化学法	✓	✓	—	✓	✓	✓	×	✓
热雾喷解法	✓	✓	—	✓	✓	×	✓	✓
水热和溶剂热法	✓	—	×	✓	—	✓	×	✓

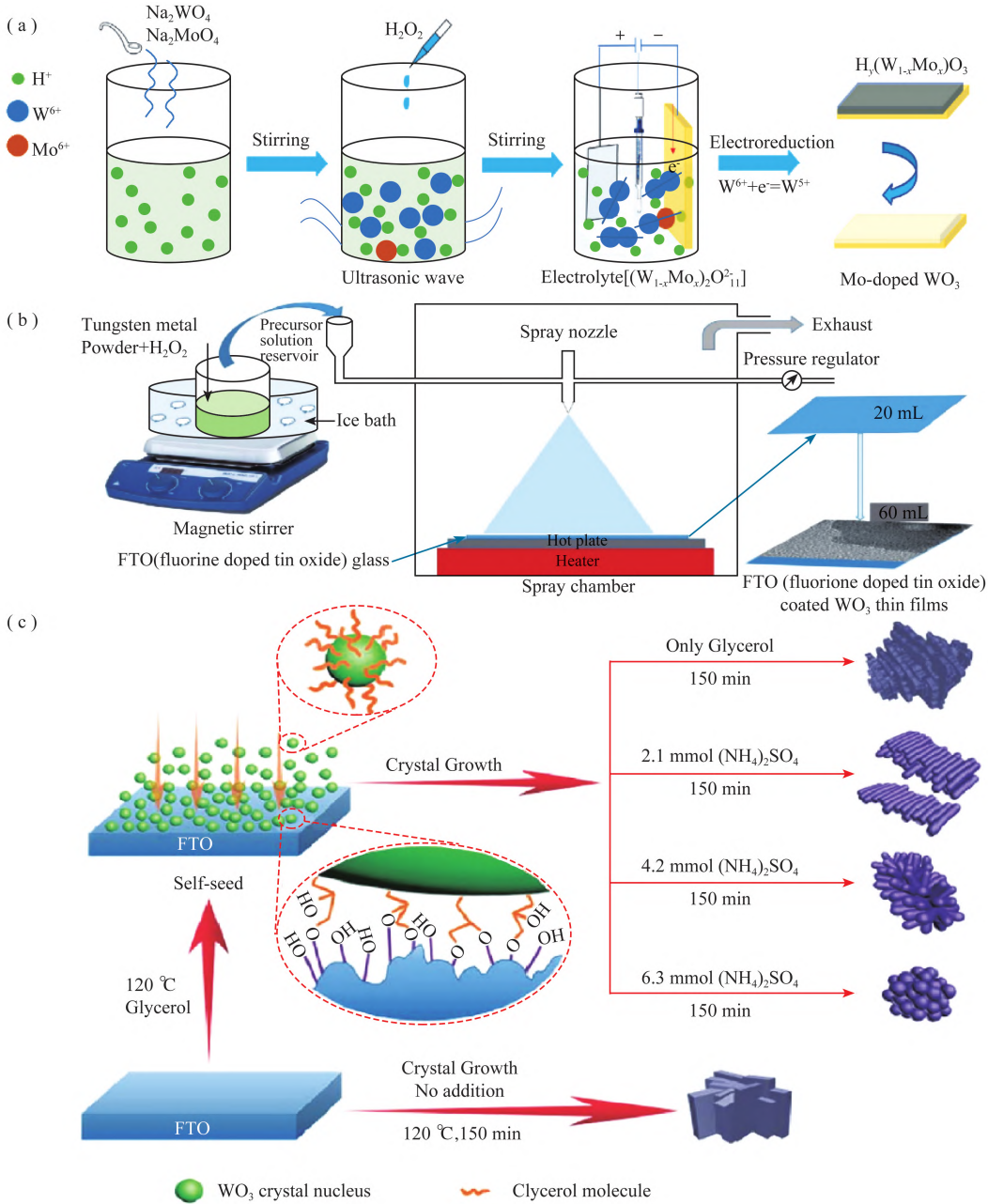
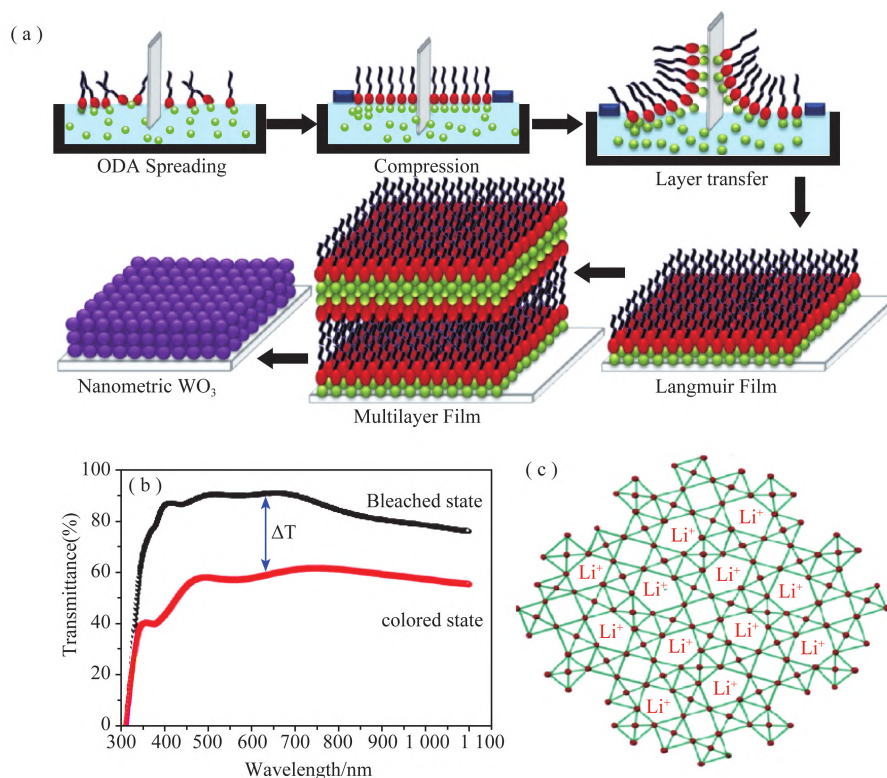


图 3 (a) 电化学沉积法制备 Mo 掺杂 WO₃ 薄膜示意图^[27]; (b) 喷雾热解法制备 WO₃ 薄膜示意图^[29]; (c) 甘油酸盐水热自生长示意图以及不同 (NH₄)₂SO₄ 添加量下 WO₃ 薄膜的纳米结构^[32]

表 2 各类氧化钨基薄膜的制备方法及其性能参数

材料	制备方法	切换时间/s	光学调制幅度	着色效率/($\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)	参考文献
WO ₃ /FTO	真空蒸镀法	30/20	72% (632.8 nm)	—	[17]
WO ₃ /FTO	简易热蒸发法	3.1/0.9	76.2% (633 nm)	54.8	[18]
W/WO ₃	磁控溅射法	3.3/3.1	—	48.6	[5]
WO ₃ /Ag/WO ₃	磁控溅射法	22.4/15	34.5% (633 nm)	30.5	[21]
WO ₃ /SLG	磁控溅射法	13/2	70.9% (600 nm)	84	[22]
WO ₃ -MO ₃	APCVD	—	45.21% (550 nm)	196.46	[24]
WO ₃ /NiO	溶胶-凝胶法	3.2/1.1	45% (600 nm)	130.8	[26]
Mo-WO ₃	电沉积法	1.9/2	83.3% (633 nm)	86.1	[27]
h-WO ₃	空气刷喷涂法	4.5/4	97.8% (633 nm)	76.8	[30]
hex-WO ₃	甘油酸盐化水热法	6/5	78.1% (630 nm)	56.5	[32]

图 4 (a) 通过 LB 制膜技术合成 WO₃ 示意图;(b) WO₃ 薄膜的透射光谱;(c) 锂离子嵌入五边形空穴的示意图^[33]

4 EC 性能调控策略

4.1 合成方法

通过控制氧化钨的结构、形貌可显著提高氧化钨薄膜的 EC 性能。如图 4(a)所示,Kondalkar 采用一种 LB 制膜技术,合成了具有纳米晶态结构的 WO₃ 薄膜,该薄膜的结构十分规则,纳米颗粒像鹅卵石一样有序且紧密地排列,为 Li⁺ 扩散提供了更多活性位点并缩短了扩散路径,见图 4(c),这更利于离子的嵌入/脱嵌。研究表明,虽然薄膜的结晶度较高,但该纳米晶态结构的 WO₃ 薄膜在 630 nm 波长处仍有 32% 的光学调制幅度[图 4(b)],且具有非常短的着色和褪色时间,以及高着色效率和优良的循环稳定性^[33]。Lu 等^[34]首次采用水热法制备出了一维单斜相纳米棒阵列的 WO₃ 薄膜,该阵列的电子传输速度快,10 s 内就能在 0.1 V 下完成变色,且该材料结构致密,比表面积大,其光学调制幅度在 632.8 nm 处能达到 41.2%。以

上两例皆为高效离子、电子传输提供了规则致密的结构通道,而控制 WO_3 薄膜的结晶程度也能实现 EC 性能调控。Sahu 等^[35]采用旋涂法制备了晶态和无定形 WO_3 薄膜,发现经过 500 °C 退火所得的晶态 WO_3 薄膜的稳定性高于无定形 WO_3 薄膜,前者的透过率经过 1 000 次循环后几乎没有变化。Yuan 等^[36]利用椭偏仪拟合晶态和无定形 WO_3 薄膜的折射率,发现在施加相同外压的着色过程中,注入非晶态 WO_3 的 H^+ 数量更多,但晶态 WO_3 的光学参数变化更灵敏。目前的研究多集中于小尺寸薄膜的制备,通过化学方法控制 WO_3 的结构、形貌和结晶程度,虽然能显著提高薄膜的电致变色综合性能,但是所得的薄膜大多面积小,产量低,很难实现大规模生产应用。

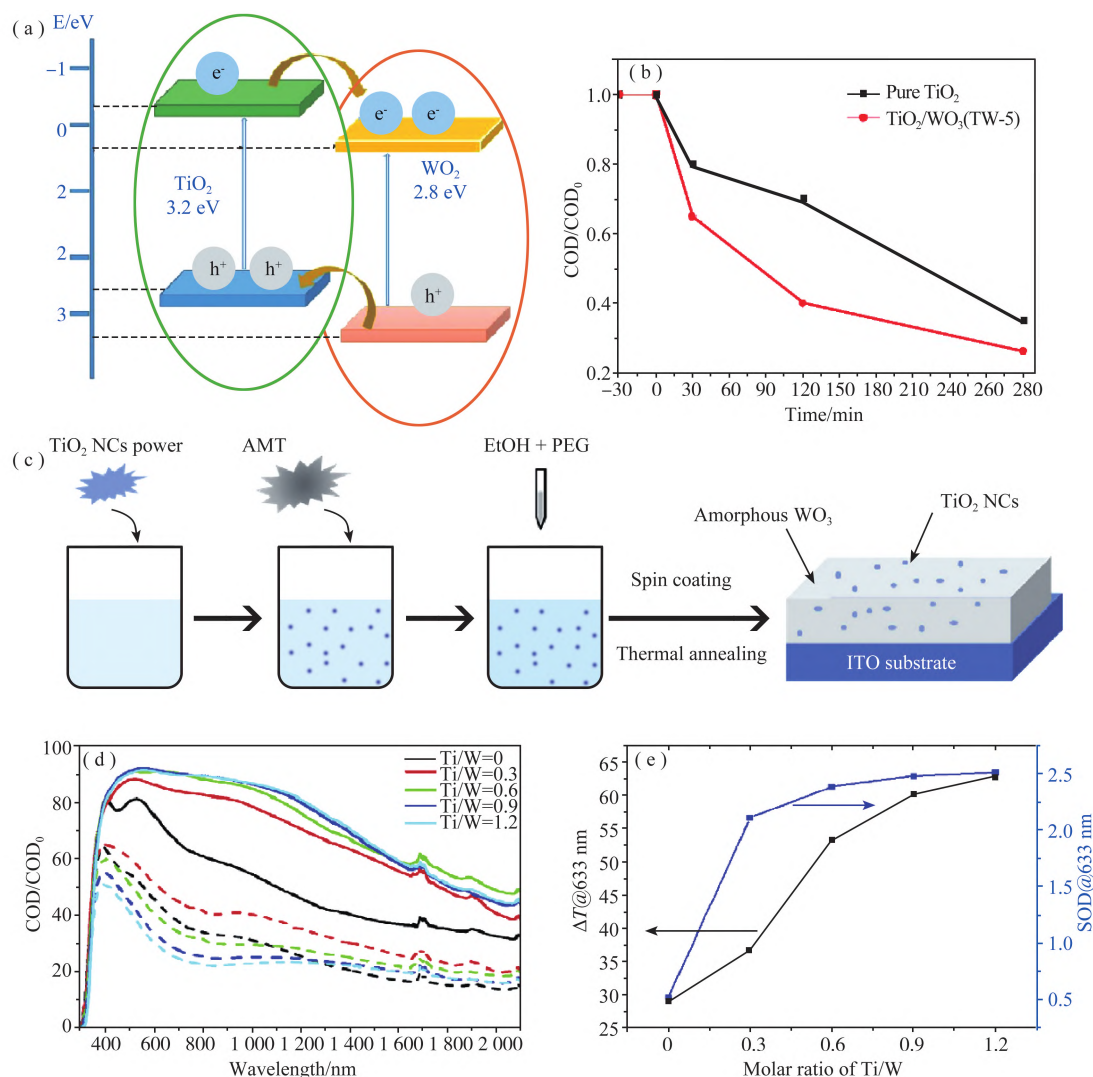


图5 (a) TiO_2 和 WO_3 带隙和光生电荷载流子示意图;(b) 纯 TiO_2 和 TiO_2/WO_3 异质结构光催化剂化学需氧量的演变^[41];(c) WO_3/TiO_2 复合膜的合成过程示意图;(d) 掺杂不同含量 TiO_2 的 WO_3 薄膜在漂白(实线)和着色(虚线)状态下的透射光谱和(e)在 633 nm 处的透射率调制和比光密度^[42]

除了设计 WO_3 薄膜的结构形貌、结晶类型,进行合理的元素掺杂同样可增强 WO_3 的理化性质^[37]。单一的元素掺杂通常具有很多缺陷,而进行多元掺杂往往能进行弥补,并在多方面改善电致变色器件的稳定性、色域等光学调制能力。对氧化钨的掺杂,通常采用比 W 氧化能力更弱或电负性更低的金属元素。如掺杂 Ti 元素能使 W-O 键变长,促进 WO_3 由单斜晶系向立方晶系转变,便于晶格内离子的嵌入、脱出,从而容纳更多的电荷量;与纯 WO_3 薄膜相比,变色所需能量势垒减小,性能更为优良。Dai 等在研究掺杂 Ti 的 WO_3 时,发现其与 WO_3 薄膜相比在没有影响变色幅度的同时,着/褪色速率明显增大,储存电荷量增多,稳定性增加,薄膜循环寿命提高^[38]。Mo 的掺杂可使 WO_3 薄膜由多晶向非晶转变,晶粒尺寸随掺杂剂浓度的

增加而减小,薄膜结构由颗粒状转变为片状,从而增加 WO_3 薄膜的光学带隙和折射率。Madhavi 等在 473 K 下采用溅射法在 ITO 基底上合成了 Mo 掺杂的 WO_3 薄膜^[39],发现着色效率最高时,其掺杂摩尔分数为 1.3%。Zhou 等通过水热法加入钼酸铵,制得掺 Mo 的 WO_3 纳米线薄膜,结果表明,掺杂少量 Mo 有助于在不改变纳米线形态的条件下降低 WO_3 薄膜的结晶度。且相较于纯 WO_3 薄膜,Mo 掺杂摩尔分数为 2.0% 的 WO_3 薄膜具有更大的光调制范围和更快的着/褪色效率,以及相对优良的循环稳定性^[40]。Youssef 等研究发现掺杂 5% WO_3 的 TiO_2 薄膜由于 TiO_2 - WO_3 异质结的形成〔如图 5(a)〕,表现出极佳的光催化活性〔如图 5(b)〕^[41]。如图 5(c)所示,Hua 等^[42]将直径约为 5~10 nm 的锐钛矿型 TiO_2 纳米晶体均匀地嵌入无定形 WO_3 基质中,获得了比纯 WO_3 电致变色性能更高的复合体〔图 5(d,e)〕,其主要原因是纳米晶体的嵌入导致非晶 WO_3 结构的重构,以及 TiO_2 纳米晶体对 WO_3 基质中锂俘获的抑制作用。表 3 中汇总了部分通过元素掺杂以改善电致变色性能的材料,及其掺杂产生的作用,并列举了光学调制幅度、着色效率等数据以供参考。

表 3 各类以掺杂改性的氧化钨基薄膜及相应性能参数

材料	掺杂元素	主要作用	最佳比例	光学调制幅度	着色效率/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)	参考文献
Mo-doped WO_3	Mo	降低晶粒尺寸	1.3%	44.3% (550 nm)	42.5	[39]
MoWO_3	Mo	降低薄膜结晶度	2%	56.7% (750 nm)	123.5	[40]
$\text{TiO}_2 @ \text{WO}_3$	TiO_2	重构非晶 WO_3 矩阵	3/5(Ti/W)	62.8% (633 nm)	57.2	[42]
THMS/ WO_3	Ti	提高电导率	1/15	52% (700 nm)	88.84	[43]
Ti_2WO_3	Ti	增加 H^+ 扩散系数	2%~6%	—	—	[44]
Ti_2WO_3	Ti	形成枝状晶体结构	—	80% (550 nm)	60	[45]
$\text{WO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	降低电荷传输势垒	1/1	57.61% (700 nm)	126	[46]
$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$	Ag	LSPR 效应	2.5%	67.11% (633 nm)	—	[47]
N- WO_3	Ag	加快电荷及离子转移	—	77.6% (776 nm)	126.4	[48]
NWO	Nb	增加氧空位	10%	61.7% (633 nm)	49.7	[49]

4.2 反应条件

制膜过程中的各个条件都会对 WO_3 薄膜的结构、形貌、结晶程度以及电致变色性能产生影响。如磁控溅射制膜时,基片温度、氧含量、工作气压、溅射功率、气氛流量都不同程度地影响 EC 性能。刘洋^[50]研究了在不同氧含量和工作气压下制备的 WO_3 薄膜的形貌、结晶特征以及着色特性和机制,发现最佳工艺参数为氧体积含量 51%,工作气压为 133.32 Pa,此时获得的薄膜在 550 nm 处的光调制幅度高达 63.49%。Tuna 通过调节磁控溅射的功率发现,薄膜密度随功率从 0.7 kW 增加到 1.5 kW 逐渐变大,着/褪色效率随之降低^[51]。Madhavi 研究了基片温度对 WO_3 薄膜的形貌、结构和光学调制性能的影响,结果表明在 473 K 时形成的薄膜的光学调制范围更大,着/褪色态可见光透过率之差可达 40%,而超过此温度后薄膜结构由无定形向正交相转变^[52]。Li 等^[53]采用 DC 溅射法在不同氧气流量下沉积氧化钨薄膜,发现由于等离子体中 WO_3 的形成提高了电阻抗,平均沉积速率随氧气流速的增加而降低〔图 6(a)〕,且在 7.5~8.5 mL/min 氧气流量下沉积出的薄膜显色效率最高,见图 6(b~d)。

此外,溅射后退火处理阶段的温度、时间、气氛也会影响最终结果。苏江滨等^[54]发现在湿氧气氛下, WO_{3-x} ($0 \leq x \leq 1$) 的结晶度与退火温度和时间成正比,且除 WO_3 主晶相外,还会出现 $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ 等缺氧相;在干氧条件下, WO_{3-x} 薄膜的电阻值与退火温度、时间成反比。通过控制退火条件所得变色器件在 632.8 nm 处的光学调制值达到了 70% 左右。

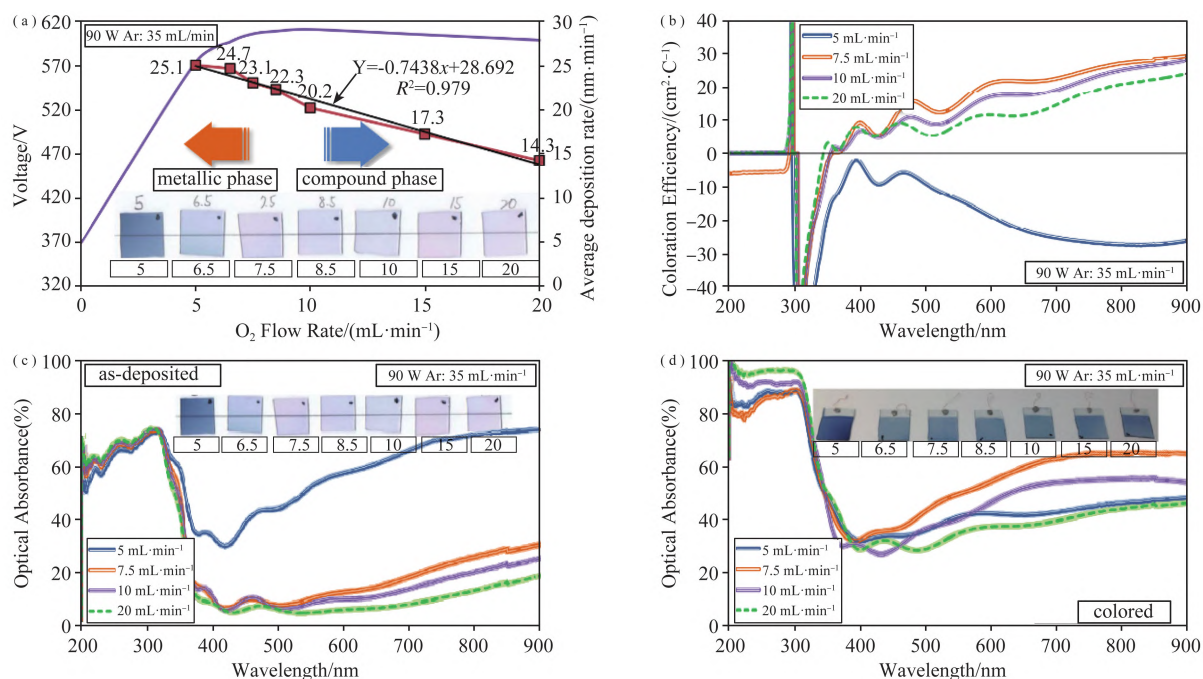


图6 (a) 目标电压和平均沉积速率随氧流量的变化; (b) 恒电位仪测试不同氧流量下沉积的 WO₃ 薄膜的显色效率; (c) 紫外-可见-近红外光谱测得沉积态; (d) 着色态 WO₃ 薄膜的吸光度对比^[53]

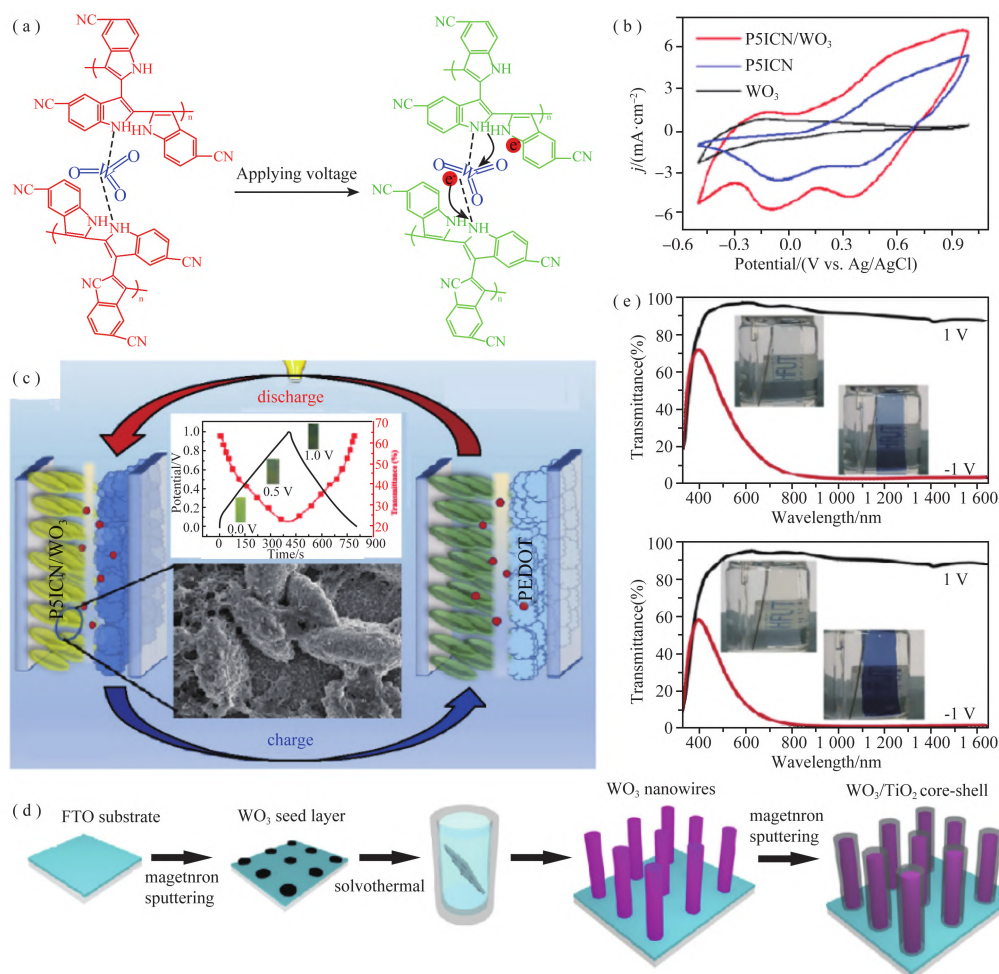


图7 (a) P5ICN 与 WO₃ 的相互作用机制; (b) WO₃、P5ICN、P5ICN/WO₃ 的 CV 对比图; (c) P5ICN/WO₃ 杂化材料变色原理示意图^[56] (d) WO₃/TiO₂ 核壳纳米线异质结构合成过程示意图; (e) 裸 WO₃ 纳米线(上)和 WO₃/TiO₂ 核壳纳米线(下)在 -1.0~1.0 V 电压下的可见光和近红外透射光谱^[59]

4.3 协同构建

作为化学稳定性良好的无机电致变色材料,氧化钨也存在响应速度较慢、颜色变化单一的缺点,而与某些化学稳定性差但具备光学调制幅度大、响应迅速、柔性及分子可剪裁等优点的有机高分子导电聚合物复合^[55],则能体现出较优的综合性能。Zhao等^[56]利用聚5-氰基吡啶(P5ICN)与 WO_3 之间的协同作用[图7(a)],在 WO_3 表面通过电化学聚合P5ICN得到P5ICN/ WO_3 杂化材料。材料表现出增强的电荷转移速率、多色变化和良好的超级电容性能,见图7(b)。在实际应用中,还能通过静电放电的颜色变化或透射率变化实现器件储能状态的智能监测[图7(c)]。

WO_3 与无机导电氧化物(如 ZnO ^[57]、 TiO_2 ^[58]等)的结合力好,可利用两者间的界面相互作用提升材料的电致变色性能。如图7(d)所示,Tang等^[59]构建了 WO_3/TiO_2 核壳纳米线异质结构,在可见光和近红外区域均表现出优异的电致变色性能[图7(e)],且光学调制大(1 500 nm时为87.0%,633 nm时为85.3%),漂白/着色反应时间短(1.1 s/3.0 s),着色效率良好($102.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$),循环稳定性优异(3 000次循环后95.6%)。

5 应用

近年来,电致变色材料在建筑智能窗^[60-62]、飞机舷窗、电致变色眼镜、汽车防眩光后视镜、电致变色显示器^[63]、遮阳板等方面的产品逐渐走向市场,见图8。

电致变色智能窗已走上商业化的道路。智能窗处于工作状态时,能够按需阻挡太阳辐射,控制红外及可见光范围内的光线透过,从而调节室内温度和光照亮度;并且去除外加电压后,在一段时间内仍可保持变色状态,这可大幅减少建筑物内空调和照明等系统的电能损耗,符合绿色、可持续发展战略。如Zhao等^[64]开发了低成本可大面积制备电致变色膜的全溶液技术,并成功研制了具有“分布导电结构和亚微米尺寸孔隙形态的 WO_3/ITO 纳米复合薄膜”,见图9(a)。ITO颗粒均匀分布在 WO_3 纳米棒周围,使电场分布更均匀[图9(b)],为智能窗的工业化生产开启了新思路;如图9(c,d)所示,Lee等^[65]将 WO_3 基电致变色器件和 VO_2 基热致变色器件集成为混合智能窗,可以同时或独立响应电刺激和温度变化,从而对可见光和近红外光进行选择调制。

另外,电致变色器件可用作监视器或显示器中的过滤器,减少环境光线的干扰,减弱或去除眩光,提高成像质量,也能作为低能耗显示器件使用,呈现出高对比度、宽视角的画面。它比液晶显示器更具经济优势。首先,电致变色器件只需消耗很小的功率即可成像,且几乎不需要输入额外的功率来维持成像;其次,只要有相应的技术支持,就可实现大面积电致变色器件的工业化生产,所以它在电视、交通站数据板,甚至广告板等方面具有广阔的应用前景^[66-67]。

近年来,有更多科研工作者投身于电致变色工艺的研究中,电致变色器件在红外隐身及军事可穿戴伪装等领域也得到了广泛应用。柔性可穿戴、便携式电致变色器件已成为一大焦点,但其复杂的制备过程以及弯曲和拉伸的耐久性要求,成为了研发进程的一道难关。对此,研究人员已经开发了几种提高电致变色性能的策略。例如,使用金属导电层(Ag)代替FTO/ITO基底^[68],制造特定纳米结构^[69],与其它电致变色材料结合^[70]等。随着智能穿戴技术的发展,柔性电致变色器件的灵活性及功能性会使其得到普遍应用。

此外,氧化钨基多色可调电致变色器件具有宽色域和颜色可调性,金属层的插入和 WO_3 层与金属层之间特定界面的构造是多色可调电致变色器件的核心^[5],这将弥补传统 WO_3 电致变色器件的颜色单调性。电致变色能量存储等氧化钨基双功能电致变色器件,可以根据存储的电量显示出不同程度的颜色波动,以此将准确的能量状态反馈给用户^[56]。电致变色层是电致变色器件的核心,亟待发明更为优异的制备方法和调控策略,以制备性能更为优良的氧化钨基电致变色薄膜,并用于开发下一代多功能电致变色器件。

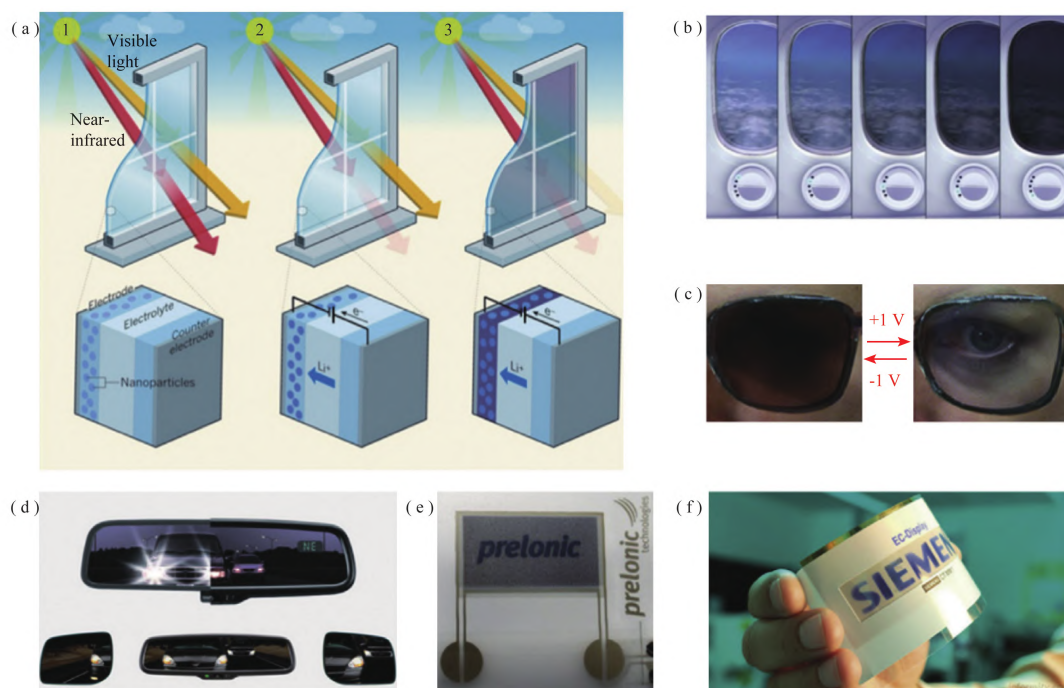


图8 (a) 智能窗的设计;(b) SmartTint 公司生产的应用于波音飞机上的智能可切换窗;(c) 电致变色眼镜;(d) Gentex 公司生产的基于电致变色的汽车防眩光后视镜;(e) Prelonic Technologies 公司和 (f) Siemens 公司宣布的柔性可打印电致变色显示器^[66]

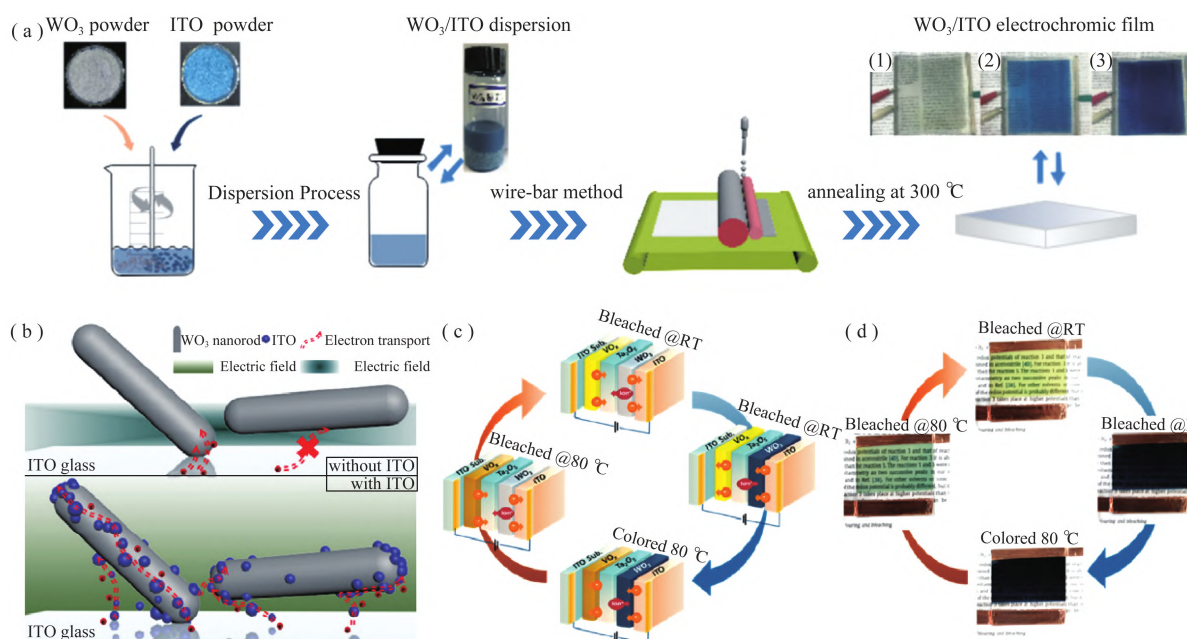


图9 (a) 使用湿化学线棒法合成 WO_3/ITO 纳米复合薄膜的示意图;(b) 电子通过(上)纯 WO_3 膜和(下) WO_3/ITO 复合膜传输的示意图^[64];(c) 混合智能窗的理论模型;(d) 实验产品^[65]

6 总结和展望

本文总结了氧化钨基电致变色材料的发展历程,介绍了真空蒸发镀膜法、磁控溅射法、CVD、溶胶-凝胶法、阳极氧化法、电化学沉积法、喷雾热解法、水溶法与溶剂热法等制膜技术,通过改善氧化钨薄膜的电致变色相关性能,包括改变薄膜结构形貌和结晶程度、元素掺杂、控制合成条件、构建有机-无机、无机-无机复合结构以发挥协同作用等,总结了电致变色机理的规律,认为氧空位的增加能提高 WO_3 薄膜的电荷载流子密度,降低离子扩散势垒,是提高 WO_3 薄膜变色效率的重要途径;颗粒尺寸的降低和多孔结构的形成能提供

更高的比表面积和更短的离子移动路径,进而提高变色效率。

然而目前对氧化钨基电致变色材料的研究仍有许多不足。(1)对氧化钨微观形貌形成机制及电化学过程中衰退机制尚未明确;需要进一步完善多掺杂、阵列化、多孔化、低维纳米结构 WO_3 薄膜的制备,研究薄膜中各种晶体结构的演变规律。(2)变色器件往往难以兼顾光学调制幅度、开关速度以及循环稳定性这三个重要指标,需要从无机/有机复合化和能带设计等角度进行优化,实现未来电致变色器件的多边形发展。(3)国内对大尺度固态互补型器件的研究仍有不足。由于电解质本身的电阻、粘度较大等原因,相关产品往往具有较窄的光学调制幅度和较宽的操作电势范围,器件固态化是实现电致变色材料工业化的重要前提,可发展离子导电性高、透明度高的固态电解质,合成具有多种掺杂、多种协同变色机制、低维纳米结构、多孔结构的新型电致变色材料。(4)成膜技术仍待完善,应开发兼具成膜稳定性、精细可操作性、经济性、环保性的先进技术。(5)电致变色与柔性可穿戴、电化学储能因素相结合受到了越来越多的关注,对电致变色材料的研究任重道远。

参 考 文 献

- [1] LI M, YAN H, NING H, et al. Application of tungsten-oxide-based electrochromic devices for supercapacitors[J]. *Applied System Innovation*, 2022, 5(4): 60.
- [2] CHEN W, ZHANG G, WU L, et al. Study of a novel electrochromic device with crystalline WO_3 and gel electrolyte[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 1430.
- [3] DEB S K. A novel electrophotographic system[J]. *Applied Optics*, 1969, 8: 192-195.
- [4] ZHANG L, WANG H, LIU J, et al. Nonstoichiometric tungsten oxide: structure synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, 2020, 31(2): 861-873.
- [5] WANG Z, WANG X, CONG S, et al. Towards full-colour tunability of inorganic electrochromic devices using ultracompact fabry-perot nanocavities[J]. *Nature Communication*, 2020, 11(1): 302.
- [6] WANG M, DIAO X, DONG G, et al. Optical electrical and electrochemical properties of indium tin oxide thin films studied in different layer-structures and their corresponding inorganic all-thin-film solid-state electrochromic devices[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 2017, 35: 021512.
- [7] DONG D, WANG W, DONG G, et al. Improved performance of co-sputtered Ni-Ti oxide films for all-solid-state electrochromic devices[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(112): 111148-111160.
- [8] DONG D, WANG W, DONG G, et al. Electrochromic properties and performance of NiO_x films and their corresponding all-thin-film flexible devices prepared by reactive DC magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 49-56.
- [9] YAO Y, ZHAO Q, WEI W, et al. WO_3 quantum-dots electrochromism[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104350.
- [10] WANG S, ZHAO S, GUO X, et al. 2D material-based heterostructures for rechargeable batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(4): 2100864.
- [11] SUN S, TANG C, JIANG Y, et al. Flexible and rechargeable electrochromic aluminium-ion battery based on tungsten oxide film electrode[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2020, 207: 110332.
- [12] HUANG Z, SONG J, PAN L, et al. Tungsten oxides for photocatalysis electrochemistry and phototherapy[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5309-5327.
- [13] KIM Y, CHA S, KIM J-H, et al. Electrochromic response and control of plasmonic metal nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 9541.
- [14] TANG K, ZHANG Y, SHI Y, et al. Crystalline WO_3 nanowires array sheathed with sputtered amorphous shells for enhanced electrochromic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143796.
- [15] EL-NAHASS M M, EL-MENYAWY E M. Thickness dependence of structural and optical properties of indium tin oxide nanofiber thin films prepared by electron beam evaporation onto quartz substrates[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177(2): 145-150.
- [16] KATASE T, HIRAMATSU H, KAMIYA T, et al. Thin film growth by pulsed laser deposition and properties of 122-type iron-based superconductor $\text{AE}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (AE=alkaline earth)[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2012, 25(8): 084015.
- [17] 陈中威, 强鹏飞, 杨培华, 等. 热蒸镀法制备 WO_3 薄膜及其电致变色性能[J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2014, 35(2): 196-200.
- [18] YANG P, SUN P, CHAI Z, et al. Large-scale fabrication of pseudocapacitive glass windows that combine electrochromism and energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(44): 11935-11939.
- [19] ATA G, BAYRAK P, MONTERO J, et al. Electrochromic tungsten oxide films prepared by sputtering: optimizing cycling durability by judicious choice of deposition parameters[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 367: 137233.

- [20] WANG Z, SU J, QI H, et al. Porous nanocrystalline WO_3 thin films: fabrication, electrical and optical properties[J]. *Surface Innovations*, 2021, 9(4): 214-221.
- [21] NAJAFI-ASHTIANI H, AKHAVAN B, JING F, et al. Transparent conductive dielectric-metal-dielectric structures for electrochromic applications fabricated by high-power impulse magnetron sputtering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 14871-14881.
- [22] PAN L, HAN Q, DONG Z, et al. Reactively sputtered WO_3 thin films for the application in all thin film electrochromic devices[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 328: 135107.
- [23] OU N C, SU X, BOCK D C, et al. Precursors for chemical vapor deposition of tungsten oxide and molybdenum oxide[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 421: 213459.
- [24] GESHEVA K A, IVANOVA T M, BODUROV G K. APCVD transition metal oxides-functional layers in "smart windows"[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 559: 012002.
- [25] TONNY K N, RAFIQUE R, SHARMIN A, et al. Electrical optical and structural properties of transparent conducting Al doped ZnO (AZO) deposited by sol-gel spin coating[J]. *AIP Advances*, 2018, 8(6): 065307.
- [26] 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 [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 110017.
- [27] XIE S, BI Z, CHEN Y, et al. Electrodeposited Mo-doped WO_3 film with large optical modulation and high areal capacitance toward electrochromic energy-storage applications[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 774-781.
- [28] POKHREL S, BIRKENSTOCK J, SCHOWALTER M, et al. Growth of ultrafine single crystalline WO_3 nanoparticles using flame spray pyrolysis[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(2): 632-639.
- [29] HUNGE Y M, YADAV A A, MAHADIK M A, et al. A highly efficient visible-light responsive sprayed WO_3 /FTO photoanode for photo-electrocatalytic degradation of brilliant blue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 85: 273-281.
- [30] YAO Y, ZHAO Q, WEI W, et al. WO_3 quantum-dots electrochromism[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104350.
- [31] ZHANG S, WU S, WANG J, et al. Controllable syntheses of hierarchical WO_3 films consisting of orientation-ordered nanorod bundles and their photocatalytic properties[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(2): 794-801.
- [32] PAN J, WANG Y, ZHENG R, et al. Directly grown high-performance WO_3 films by a novel one-step hydrothermal method with significantly improved stability for electrochromic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (23): 13956-13967.
- [33] KONDALKAR V V, YANG S, PATIL P S, et al. Langmuir-Blodgett assembly of nanometric WO_3 thin film for electrochromic performance: a new way[J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 102-106.
- [34] LU C, HON M H, LEU I. Direct growth of crystalline tungsten oxide nanorod arrays by a hydrothermal process and their electrochromic properties[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(4): 2080-2084.
- [35] SAHU D R, HUNG C, WANG S, et al. Existence of electrochromic reversibility at the 1000th cyclic voltammetry for spin coating WO_3 film[J]. *Ionics*, 2017, 23(11): 3227-3233.
- [36] YUAN G, HUA C, HUANG L, et al. Optical characterization of the coloration process in electrochromic amorphous and crystalline WO_3 films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 630-635.
- [37] MEENAKSHI M, SIVAKUMAR R, PERUMAL P, et al. Studies on electrochromic properties of RF sputtered vanadium oxide; tungsten oxide thin films[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3: S30-S39.
- [38] ZHAI Y, LI J, SHEN S, et al. Recent advances on dual-band electrochromic materials and devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2109848.
- [39] MADHAVI V, KUMAR P J, KONDAIAH P, et al. Effect of molybdenum doping on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films by RF magnetron sputtering[J]. *Ionics*, 2014, 20(12): 1737-1745.
- [40] 周鼎. 氧化钨基电致变色材料可控制备及其性能改善[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [41] BEN YOUSSEF A, BARBANA N, AL-ADDOS M, et al. Preparation and characterization of photocatalytic TiO_2/WO_3 films on functionalized stainless steel[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(23): 19909-19922.
- [42] HUA C, YUAN G, CHENG Z, et al. Building architecture of TiO_2 nanocrystals embedded in amorphous WO_3 films with improved electrochromic properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 309: 354-361.
- [43] SONG Y, ZHANG Z, YAN L, et al. Electrodeposition of Ti-doped hierarchically mesoporous silica microspheres/tungsten oxide nanocrystallines hybrid films and their electrochromic performance[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9 (12): 1795.
- [44] ACOSTA D R, MAGAÑA C, HERNÁNDEZ F, et al. Electrical, optical and electrochromic properties of Ti: WO_3 thin films deposited by the pulsed chemical spray technique[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 594: 207-214.
- [45] KARUPPASAMY A. Electrochromism and photocatalysis in dendrite structured Ti: WO_3 thin films grown by sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 841-846.
- [46] NGUYEN V T, MIN B K, KIM S K, et al. A flexible and high-performance electrochromic smart window produced by $\text{WO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

- MXene hybrids[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9: 3183-3192.
- [47] DEONIKAR V G, PUGUAN J M C, KIM H. Ag nanoparticles embedded defective tungsten oxide hydrate thin films for the enhanced electrochromic performance: insights on the physico-chemical properties and localized surface plasmon resonance mechanism[J]. *Acta Materialia*, 2021, 207: 116693.
- [48] XU Q, YIN Y, GAO T, et al. Sputter deposition of Ag-induced WO₃ nanoisland films with enhanced electrochromic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154431.
- [49] WANG W, YAO Z, WANG X, et al. Niobium doped tungsten oxide mesoporous film with enhanced electrochromic and electrochemical energy storage properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 535: 300-307.
- [50] 刘洋. WO₃ 电致变色薄膜的制备及性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- [51] TUNA Ö, SEZGIN A, BUDAKOĞLU R, et al. Electrochromic properties of tungsten trioxide (WO₃) layers grown on ITO/glass substrates by magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2015, 120: 28-31.
- [52] MADHAVI V, KONDAIAH P, HUSSAIN O M, et al. Structural optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered WO₃ thin films[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 454: 141-147.
- [53] LI C, HSIEH J H, HUNG M, et al. Electrochromic study on amorphous tungsten oxide films by sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 587: 75-82.
- [54] 苏江滨, 王智伟, 祁昊, 等. 退火处理对离子束溅射 WO_{3-x} 薄膜结构和特性的影响[J]. *微纳电子技术*, 2021, 58(1): 65-71.
- [55] ZENG J, WANG Y, RAJAN K, et al. Transparent-to-black electrochromic smart windows based on N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidine derivatives and tungsten trioxide with high adjustment ability for visible and near-infrared light[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 226: 111070.
- [56] ZHAO X, LI Z, GUO Q, et al. High performance organic-inorganic hybrid material with multi-color change and high energy storage capacity for intelligent supercapacitor application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157480.
- [57] YANG S, TSENG G, KAO C. Electron thermionic field emission and flow model of rapid-switching energy-saving electrochromic WO₃/ZnO core-shell nanorod channels[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(2): H70-H76.
- [58] WANG Z, WANG H, GU X, et al. Hierarchical structure WO₃/TiO₂ complex film with enhanced electrochromic performance[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 338: 168-176.
- [59] TANG K, ZHANG Y, SHI Y, et al. Fabrication of WO₃/TiO₂ core-shell nanowire arrays: Structure design and high electrochromic performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 330: 135189.
- [60] NGUYEN T V, DO H H, GUO W, et al. Tungsten oxide-modified ITO electrode for electrochromic window based on reversible metal electrodeposition[J]. *Electronic Materials Letters*, 2022, 18: 36-46.
- [61] WANG K, MENG Q, WANG Q, et al. Advances in energy-efficient plasmonic electrochromic smart windows based on metal oxide nanocrystals[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2: 2100117.
- [62] COTS A, DICORATO S, GIOVANNINI L, et al. Energy efficient smart plasmochromic windows: properties, manufacturing and integration in insulating glazing[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105894.
- [63] THUMMAVICHAI K, XIA Y, ZHU Y. Recent progress in chromogenic research of tungsten oxides towards energy-related applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 88: 281-324.
- [64] ZHAO Q, FANG Y, QIAO K, et al. Printing of WO₃/ITO nanocomposite electrochromic smart windows[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 194: 95-102.
- [65] LEE S J, CHOI D S, KANG S H, et al. VO₂/WO₃-based hybrid smart windows with thermochromic and electrochromic properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 7111-7117.
- [66] YANG P, SUN P, MAI W. Electrochromic energy storage devices[J]. *Materials Today*, 2016, 19(7): 394-402.
- [67] DING Y, HUANG R, LUO L, et al. Full-spectrum responsive WO_{3-x}@HA nanotheranostics for NIR-II photoacoustic imaging-guided PTT/PDT/CDT synergistic therapy[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8: 636.
- [68] WANG Y, MENG Z, CHEN H, et al. Pulsed electrochemical deposition of porous WO₃ on silver networks for highly flexible electrochromic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7: 1966-1973.
- [69] XIAO L, LV Y, DONG W, et al. Dual-functional WO₃ nanocolumns with broadband antireflective and high-performance flexible electrochromic properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 27107-27114.
- [70] SHAO Z, HUANG A, MING C, et al. All-solid-state proton-based tandem structures for fast-switching electrochromic devices[J]. *Nature Electronics*, 2022, 5: 45-52.

(责任编辑: 蒲锡鹏)