

WO₃薄膜的特性研究进展

周金辉, 张 驰, 谭付越洋, 郭钺杰, 陈 洁, 杨璨源, 赵志斌, 李昕洋, 徐东昕, 李再金*

海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南省院士团队创新中心, 半导体激光海南省国际联合研究中心, 海南师范大学物理与电子工程学院, 海南 海口

收稿日期: 2025年1月6日; 录用日期: 2025年2月18日; 发布日期: 2025年2月27日

摘 要

本文介绍了WO₃薄膜电致变色机理, 总结了电致变色器件的性能四项评价指标: 光学调制幅度、响应时间、着色效率和循环稳定性, 其中光学调制幅度是评价电致变色器件性能的关键参数。概述了WO₃薄膜四种主要制备技术: 溶胶-凝胶技术、电化学沉积技术、电子束蒸发技术和磁控溅射技术, 并综述了近几年使用这几种技术制备WO₃薄膜的研究工作, 通过对比分析, 磁控溅射技术制备的WO₃薄膜附着力强, 光学调制幅度高, 循环稳定性好, 是最有前景的一项WO₃薄膜制备技术。最后, 文章对该电致变色技术领域未来的研究方向进行了展望: 柔性衬底以及全固态电解质可能会被广泛使用。

关键词

氧化钨薄膜, 电致变色, 制备技术

Research Progress on Properties of WO₃ Thin Films

Jinhui Zhou, Chi Zhang, Fuyueyang Tan, Zhengjie Guo, Jie Chen,
Canyuan Yang, Zhibin Zhao, Xinyang Li, Dongxin Xu, Zaijin Li*

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, Hainan International Joint Research Center for Semiconductor Lasers, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Jan. 6th, 2025; accepted: Feb. 18th, 2025; published: Feb. 27th, 2025

Abstract

In this paper, the electrochromic mechanism of WO₃ thin films is introduced, and four evaluation indexes of the performance of electrochromic devices are summarized: optical modulation amplitude,

*通讯作者。

文章引用: 周金辉, 张驰, 谭付越洋, 郭钺杰, 陈洁, 杨璨源, 赵志斌, 李昕洋, 徐东昕, 李再金. WO₃薄膜的特性研究进展[J]. 物理化学进展, 2025, 14(1): 59-71. DOI: 10.12677/japc.2025.141006

response time, coloring efficiency and cycling stability, among which optical modulation amplitude is the key parameter to evaluate the performance of electrochromic devices. This paper summarizes the four main preparation technologies of WO_3 films: sol-gel technology, electrochemical deposition technology, electron beam evaporation technology and magnetron sputtering technology, and summarizes the research work on the preparation of WO_3 films using these technologies in recent years. Finally, the paper looks forward to future research in the field of electrochromic technology, where flexible substrates and all-solid-state electrolytes may be widely used.

Keywords

WO_3 Thin Film, Electrochromism, Preparation Technology

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源消耗相关挑战的增加,新型节能材料的开发,如电致变色材料引起了人们的关注[1]-[3]。电致变色指的是材料的光学属性(反射率、透过率、吸收率等)在外加电场的作用下发生稳定、可逆的颜色变化的现象,在外观上表现为颜色和透明度的可逆变化[4]。太阳光在地球上的辐射主要分为三个波段,可见光波段、红外波段和紫外波段,它们分别占辐射总能量的 44.7%、48.7%和 6.6%。研究表明,由电致变色器件(ECDs)组成的智能窗具有调节可见光和红外光透过率的能力,从而可在一定程度上控制室内的光照和温度,有利于节能[5]。

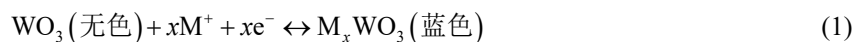
电致变色材料按照材料类型主要可分为有机聚合物和无机金属氧化物两大类,一般情况下,有机电致变色材料的抗氧化性和在紫外光下的稳定性是弱于无机电致变色材料的[6]。有研究表明,有机聚合物电致变色材料在褪色状态下总是会有一部分残留的颜色,会影响器件的最大光学调制幅度[7]。因此无机电致变色材料在实际使用中会有更大优势。常见的无机电致变色材料有氧化钨(WO_3)、氧化镍(NiO)、二氧化钛(TiO_2)和五氧化二钒(V_2O_5),其中 WO_3 是研究最多的一种电致变色材料,是阴极电致变色材料的代表,和有机电致变色材料相比,它具有光学调制幅度大、着色率高、驱动电压低、循环稳定性好等优点,受到了国内外研究者的广泛关注。 WO_3 薄膜在智能光窗、玻璃幕墙和防眩光反光镜等诸多领域有着广阔的应用前景,是一种重要的电致变色材料。

2. WO_3 基电致变色器件

2.1. WO_3 薄膜的电致变色机理

氧化钨(WO_3)是典型的宽禁带半导体,具有优异的光学和电学性质。最早对 WO_3 薄膜的电致变色机理的研究可以追溯到 1973 年 Deb [8]提出的色心模型,此后又出现了多种变色机理,如双注入模型、能带理论、小极化子模型等。现如今被普遍接受的电致变色机理为双注入模型。

双注入模型由 Brian W. Faughnan [9]于 1975 年提出,认为 WO_3 薄膜的变色可能是部分 W 由正六价还原为正五价所引起的。该模型提出,当给褪色状态薄膜施加负电压时,电子从阴极注入薄膜中,同时电解质中的阳离子也注入薄膜中,形成钨青铜(M_xWO_3),从而使薄膜颜色发生改变;当向着色状态的薄膜施加正向电压时,电子和阳离子从薄膜中抽出,薄膜重新变成无色。其过程可表示如下:



其中 M^+ 表示来自电解质介质的阳离子, 如 H^+ , Li^+ , Na^+ 或 K^+ 。

为实现 WO_3 薄膜的电致变色功能, 需要将其封装成电致变色器件(ECDs), 经典结构的 ECDs 中, 通常包含透明电极层、离子储存层、电解质层以及电致变色层。其中电解质层被离子储存层和电致变色层所包围, 电致变色层、离子储存层和电解质层又被两个透明导电层所包围。它们的结构如图 1 所示。

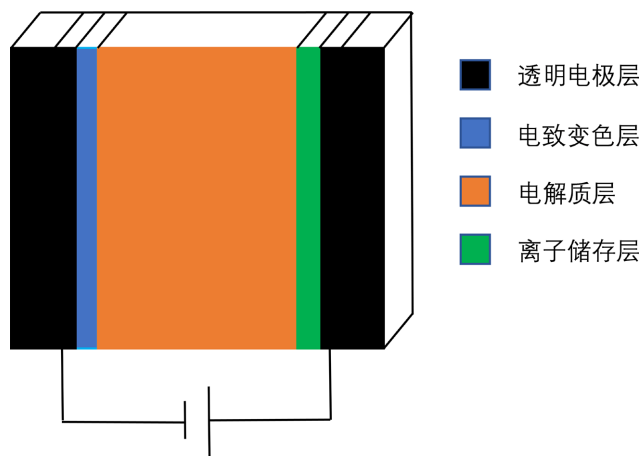


Figure 1. The structure of electrochromic devices
图 1. 电致变色器件结构

其中, 透明电极层指的是器件外围的透明电极, 与外部电源连接, 为阳离子在 WO_3 薄膜的注入和抽出提供动力。透明导电层通常是一种兼具透明性和导电性的氧化物, 如 $\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$ (即氧化铟锡, ITO) [10]、掺氟氧化锡(FTO)和掺铟氧化锡。

电致变色层即 WO_3 薄膜层, 它一般情况下直接镀制在透明电极层上, 与透明电极层直接相连, 是 ECDs 中的功能层, 我们在电致变色过程中看到器件颜色的变化就是该层的颜色变化。

离子储存层又称为对电极层, 储存着电致变色层在电致变色过程中发生氧化还原反应所需要的金属离子, 是一个十分重要的结构, 直接影响着电致变色器件颜色循环的稳定性。

电解质层是离子储存层和电致变色层发生离子交换的一个传输层, 电解质层中的离子扩散效率也直接影响着器件的响应速率, 电解质浓度也影响着器件的循环稳定性。作为 ECDs 的电解质, 一般需要满足以下条件: (1) 在工作温度下有较高的离子迁移率和电导率; (2) 良好的电化学稳定性; (3) 在工作波段内有高透过率[11]。电解质一般可以分为固体电解质、凝胶电解质和液体电解质三大类, 他们的区别如表 1 所示:

ECDs 的电致变色现象具有开路记忆性[12], 一旦它在外加电压的作用下完成着色, 即使断开电源, 它也将长时间维持着色状态, 直至给它加反向电压才会重新变成褪色状态。

2.2. 电致变色性能评价

对于用于“智能窗户”的 ECDs, 电致变色性能的评价参数主要有四个, 分别为光学调制率、响应时间、着色效率和循环稳定性。

(1) 光学调制幅度

在给定的波长范围内, 器件在着色状态和褪色状态下的透过率的差值(ΔT), $\Delta T = T_b - T_c$, T_b 和 T_c 分别为褪色、着色状态下的透过率。它是评价材料电致变色性能的关键参数。

Table 1. Comparison of different electrolytes
表 1. 不同种类电解质的比较

电解质种类	主要成分	主要代表	优点	缺点
固体电解质	固体聚合物	砷酸锂、钽酸锂[13]等	结构稳定、安全系数高	透过率和电导率相对较低、工艺复杂
凝胶电解质	包含增塑剂、电解质和有机溶剂等	聚环氧乙烷(PEO)凝胶聚合物电解质[14]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)凝胶聚合物电解质[15]等	结构稳定、透过率和电导率高	成本较高
液体电解质	包含电解质盐类、有机溶剂等	LiClO ₄ 水溶液[16]、MgCl ₂ 水溶液[17]	配置简单、透过率和电导率高、成本低	易泄露，不易封装

(2) 响应时间

在着色和褪色的过程中，光学调制幅度达到总调制幅度的 90%所需要的时间。

(3) 着色效率

在着色过程中，每单位密度电荷变化所造成的光学密度差值，记作 CE ，计算公式如下：

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} = \frac{\log \frac{T_b}{T_c}}{\Delta Q} \quad (2)$$

其中， ΔOD 为光学密度差， ΔQ 为电荷密度变化， T_b 为褪色状态下的透过率， T_c 为着色状态的透过率。

(4) 循环稳定性

器件在经过一定次数的着色褪色循环后，其光学调制幅度占初始状态光学调制率的百分比。

3. WO₃ 薄膜的制备技术

常用的薄膜沉积技术有热蒸发技术、电子束蒸发技术、磁控溅射技术、脉冲激光沉积技术、化学气相沉积技术、溶胶-凝胶技术和电化学沉积技术。WO₃ 薄膜电致变色性能受材料的组成、表面形貌以及微观结构的影响，因此不同的制备技术制备的薄膜电致变色性能差异较大。近些年文献中主要用到的 WO₃ 薄膜制备技术有溶胶-凝胶技术、电化学沉积技术、电子束蒸发技术以及磁控溅射技术。

3.1. 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶(Sol-gel)技术是一种被广泛研究的湿法化学技术，以无机盐或金属醇盐作为前驱体，在液相将原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系，溶胶经陈化，胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶。凝胶经过干燥，烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料[18]。该方法的制备流程如图 2 所示。溶胶-凝胶技术优点是设备成本低、薄膜纯度高、工艺简单，而且可以使用柔性材料作为衬底，其缺点是薄膜易脱落且制备周期长。

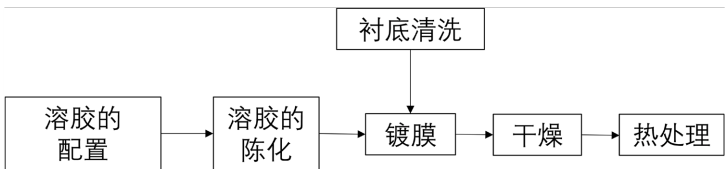


Figure 2. The technological process of Sol-gel technology
图 2. 溶胶-凝技术的工艺流程

使用 Sol-gel 技术制备 WO₃ 薄膜, 有多种前驱体可供选择, 可以使用金属钨在乙醇中溶解得到乙醇钨(W(OEt)₆) [19], 或者使用氧代氯化钨(WOCl₄) [20]在各种醇中溶解, 该两种方式制备的前驱体溶液价格昂贵, 且醇溶液易挥发, 对水的敏感性很高, 因此这些缺点限制了他们在商业生产中的应用[21]。也常将六氯化钨(WCl₆)溶解在有机溶剂中来制备前驱体溶液, 但由于有机溶剂会将部分六价钨离子还原为五价钨离子, 导致最后得到的薄膜中含有杂质, 因此, 这种前驱体需要经过长时间的老化, 将五价钨离子的含量降到最低, 使得溶胶变得透明[22]。钨酸水溶液也被广泛用作前驱体, 通常是将钨酸钠水溶液酸化得到的。过氧钨酸溶液在环境中具有良好的稳定性, 因此它可能是 Sol-gel 技术合成 WO₃ 薄膜中应用最广泛的前驱体, 该前驱体通常是将金属钨溶解在浓过氧化氢溶液中得到。

2020 年, Jinxiang Liu 等[23]使用 Sol-gel 技术在 ITO 衬底上制备了 WO₃ 薄膜, 使用了钨酸铵作为前驱体溶液, 并加入了适量甘油作为改性材料。研究表明, 使用甘油改性的钨酸铵制备的 WO₃ 薄膜具有更小的表面粗糙度, 其中甘油体积分数为 25%的前驱体溶液制备的具有最佳的电致变色性能, 薄膜在 400℃ 的温度下退火后, 在波长 700 nm 处光学调制幅度为 40%。

2021 年, 曹静等[24]使用 Sol-gel 技术制备 WO₃ 电致变色薄膜, 探究了热处理温度对 WO₃ 薄膜光学调制幅度的影响。结果表明, 相比 150℃ 和 100℃, 薄膜在 200℃ 的温度下热处理时, 其性能会更高, 光学调制幅度为 64.8%, 着色效率为 6.7 cm²/C 在 1000 次循环后, 其光学调制幅度仍能达到 45%以上。

2022 年, Bo Zhang 等[25]使用 Sol-gel 技术在 FTO 衬底上制备了掺铌 WO₃ 薄膜, 探究了铌掺杂对薄膜微观结构和电致变色特性的影响。结果表明, 掺铌 WO₃ 薄膜在可见光和近红外光波段可独立的表现出透过率的可调节性。当 W 与 Nb 的摩尔比为 1:0.07 时, 薄膜具有最佳的电致变色性能, 在波长 640 nm 处, 其光学调制幅度大于 45%, 其着色、褪色时间分别为 71 s 和 48 s; 在波长 1200 nm 处, 其光学调制幅度大于 25%, 其着色、褪色时间分别为 1.3 s 和 2.4 s。

2023 年, 李梓嘉等[26]使用了 Sol-gel 法制备了 WO₃ 胶前驱体并加入了适量的十二烷胺作为模版剂, 使用浸渍提拉法制备了 WO₃ 薄膜后, 对薄膜进行热处理使得十二烷胺受热完全分解, 从而得到了多孔的 WO₃ 薄膜。对多孔薄膜进行测试, 结果表明, 多孔 WO₃ 薄膜具有更好的电致变色性能。在波长 600 nm 处, 其光学调制幅度为 58.42%, 较致密 WO₃ 薄膜增加了 4.18%; 其着色和褪色时间分别为 4.7 s 和 5.4 s, 而致密 WO₃ 薄膜着色和褪色时间分别为 5.7 s 和 6.1 s。

2024 年, Wanxiong Yong 等[27]使用 Sol-gel 技术制备了 WO₃ 基光电致变色薄膜, 研究了 MoO₃ 的掺杂水平对光电致变色性能的影响。结果表明, MoO₃ 含量的增加使材料的着色范围更广, 颜色变化响应更快。在波长 550 nm 处, 光学调制幅度为 55%。

Sol-gel 技术制备 WO₃ 薄膜的研究进展对比分析情况如表 2 所示, 从表 2 中可以看出, 使用该技术得到的薄膜根据制备工艺的不同, 可得到晶态或者无定形形态的 WO₃ 薄膜, 其中无定形形态的薄膜电致变色性能要明显由于晶态的薄膜, 其原因是无定形形态的薄膜具有疏松多孔的结构, 增大了电致变色薄膜

Table 2. Comparison of electrochromic properties of WO₃ thin films prepared by Sol-gel technology
表 2. Sol-gel 技术制备 WO₃ 薄膜电致变色性能对比分析

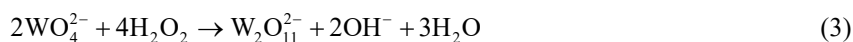
薄膜组成	薄膜形态	光学调制幅度	着色/褪色响应时间(s)	衬底类型	文献
WO ₃	晶态	40%	/	ITO 导电玻璃	[23]
WO ₃	无定形	64.8%	42/14	FTO 导电玻璃	[24]
Nb-WO ₃	晶态	45%	71/48	FTO 导电玻璃	[25]
WO ₃	无定形	58.42%	2.4/1.3	ITO 导电玻璃	[26]
Mo-WO ₃	晶态	55%	/	玻璃	[27]

与电解质的接触面积,从而加快了离子注入和抽出薄膜的速率,提升了电致变色性能。因此在使用 Sol-gel 技术制备 WO_3 薄膜时应注意控制好工艺条件,使得最终制备的薄膜为无定形形态。Sol-gel 技术制备的薄膜光学调制幅度较高,但响应时间较长。前驱体的制备过程较长,因此比较容易引入杂质,使得薄膜的纯度不高。

3.2. 电化学沉积技术

电化学沉积法是一种湿法薄膜制备技术,在外电场的作用下,通过电解质溶液中正负离子的迁移并在电极上发生得失电子的氧化还原反应而形成镀层的技术。使用电沉积法制备 WO_3 薄膜在工业生产中有大量应用,它具有设备成本低、操作简单、生产效率高的优点。

使用电化学沉积法制备 WO_3 薄膜时,电解液的配置可以是向 Na_2WO_4 加入 H_2O_2 溶液,并加入适量稀 HNO_3 酸化[28]。制备过程中的反应原理如下所示:



通过改变沉积条件,如电流、电位、电解液浓度、电解液 pH 值、温度、沉积时间等可精准的控制膜层的厚度[29]。图 3 为电化学沉积法的工作原理图, WO_3 薄膜沉积在电解池的负电极上。

电解液浓度和电解液 pH 值直接影响着电解液的稳定性和 WO_3 薄膜的成膜质量,电解液 pH 值能够有效地调节溶液内可迁移离子数目,从而影响着沉积速率。电化学沉积法制备薄膜只能在一定电流范围下才能进行,通常情况下,电流密度越大,沉积速率越快,因此选择合适的沉积电流密度十分重要。沉积时间不仅影响着 WO_3 薄膜的厚度,也影响着薄膜的微观结构和形貌,因此合理地调控沉积时间不仅可以控制 WO_3 薄膜的厚度,还可以实现对薄膜性能的优化。

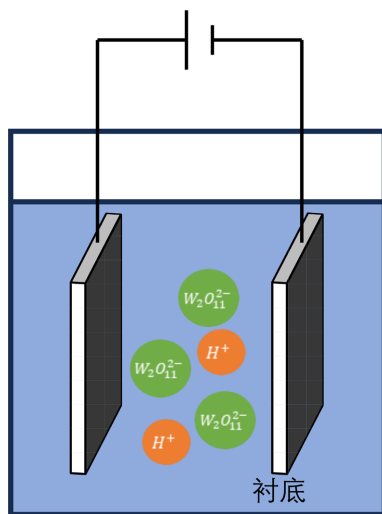


Figure 3. Schematic diagram of electrochemical deposition technology
图 3. 电化学沉积技术工作原理图

2020 年, Zhiyuan Li 等[30]使用电化学沉积技术和水热合成技术制备了 WO_3 纳米复合材料,并基于此制备了电致变色超级电容器。该电致变色电容器在放电状态下,光学调制幅度为 62%,薄膜呈现为黄绿色。在充满电的状态下,其光学调制幅度为 7%,薄膜呈现蓝黑色。因此,电致变色超级电容器的储能状态可以通过其颜色变化来监测。

2021 年, 张旭等[31]使用电化学沉积技术制备了 WO₃ 与聚多巴胺(PDA)复合薄膜, 研究了电解液中不同体积的 PDA 对复合薄膜电致变色性能的影响。结果表明, 25 mL 过钨酸电解液中含 1.17 μg/mL PDA 时所制备的复合薄膜性能较为理想, 在波长 680 nm 处, 其光学调制幅度为 77%, 着色响应时间为 7.0 s, 褪色响应时间为 5.5 s, 经过 1200 次电化学周期循环后, 其光学调制幅度为初始值的 80%, 具有良好的循环稳定性。

2022 年, Wenli Li 等[32]通过电沉积技术和水热法制备掺钼 WO₃ 薄膜。通过优化电沉积参数, 得到了优越的电致变色薄膜, 光学调制幅度达到 67.8%, 着色效率达到 104.98 cm²/C。

2023 年, 宋艳玲等[33]使用电化学沉积法在 ITO 导电玻璃基底上制备了 WO₃·2H₂O 薄膜, 通过改变电沉积液中过氧化氢(H₂O₂)的加入量来优化沉积液的成分, 获得了具有纳米多孔结构的薄膜。使用 18 mL 的质量分数为 30% H₂O₂ 溶液与 4.6 g 钨粉混合制备的电沉积液通过电化学沉积技术制备的电致变色薄膜的光学调制幅度在波长 633 nm 处为 92%, 其着色和褪色响应时间分别为 6.5 s 和 8.0 s。

2024 年, Aryal Krishna Prasad 等[34]使用了电化学共沉积技术制备了掺钼的 WO₃ 纳米薄膜, 研究了 Mo-WO₃ 薄膜作为电致变色和储能器件的多功能用途。结果表明, 作为电致变色薄膜, 其最佳光学调制幅度为 84.5%, 最高的显色效率为 90.4 cm²/C, 最小的着色响应时间为 0.4 s, 是一种优秀的电致变色薄膜。作为储能器件, 其电容密度为 39.1 mF/cm², 电容保持率为 80.4%。

电化学沉积技术制备 WO₃ 薄膜的特性对比分析如表 3 所示。从表 3 中我们可以看出通过电化学沉积技术得到的 WO₃ 薄膜具有非常高的光学调制幅度以及非常快的着色/褪色响应时间, 而且该技术可使用柔性材料作为衬底进行薄膜制备, 如 PET [32]等。因此该技术在制备 WO₃ 电致变色薄膜领域内有非常大的潜力。但薄膜的电致变色性能与电解液的浓度、pH 联系较为紧密, 在大批量生产时需要注意控制好电解液的浓度。且目前而言该技术不适合在大面积的衬底上进行薄膜的制备, 因此这一缺点有可能会限制其在商业生产上的应用。

Table 3. Comparison of electrochromic properties of WO₃ thin films prepared by electrochemical deposition technology
表 3. 电化学沉积技术制备 WO₃ 薄膜电致变色性能比较

薄膜组成	薄膜形态	光学调制幅度	着色/褪色响应时间(s)	衬底类型	文献
WO ₃	/	62%	/	FTO 导电玻璃	[30]
WO ₃	/	77%	7.0/5.5	ITO 导电玻璃	[31]
Mo-WO ₃	晶态	67.8%	/	ITO/PET 衬底	[32]
WO ₃ ·2H ₂ O	晶态	92%	6.5/8.0	ITO 导电玻璃	[33]
Mo-WO ₃	/	85%	/	ITO 导电玻璃	[34]

3.3. 电子束蒸发技术

电子束蒸发技术是物理气相沉积法的一种, 其中待蒸发材料被来自电子枪的电子束轰击, 当电子束撞击目标材料时, 它的能量转化为热能, 使目标材料达到蒸发的状态, 并将其转化为气态, 在高真空中, 这些蒸发的原子或分子沉积在基板上形成薄膜。电子束的能量大小和焦点位置可以通过调整电子枪的电压和磁场来控制, 从而允许在薄膜沉积过程进行精细的控制。

使用电子束蒸发技术制备 WO₃ 薄膜时, 通常使用的是 WO₃ 靶材, 需要控制的工艺参数有蒸发速率、衬底类型、衬底温度等。图 4 为电子束蒸发法原理图。电子束蒸发技术的优点是薄膜质量高, 其缺点为设备昂贵、镀膜成本高、工艺复杂。

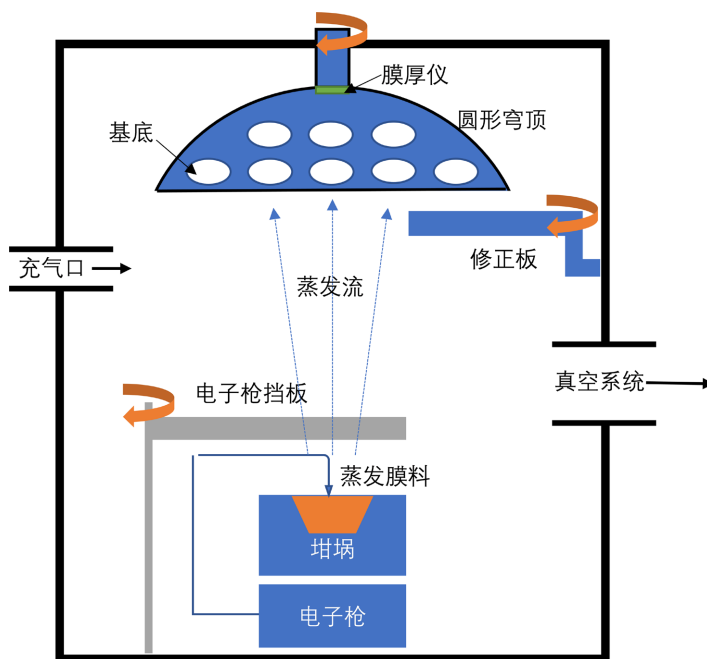


Figure 4. Schematic diagram of electron beam evaporation technology
图 4. 电子束蒸发技术原理图

2020 年, Agata Obstarczyk 等[35]使用了电子束蒸发技术制备了 TiO_2 、 WO_3 和 TiO_2 - WO_3 混合薄膜, 并对薄膜使用管式炉在 600°C 和 800°C 的温度下进行退火处理。结果表明对 TiO_2 、 WO_3 薄膜进行退火处理, 会导致薄膜的透射率发生明显下降, 而 TiO_2 - WO_3 混合薄膜则不会发生这种情况。

2021 年, Xi Chen 等[16]使用了电子束蒸发技术制备, 探究了退火温度对薄膜结构、形貌和光学性能的影响。结果表明, 当退火温度为 200°C 时, WO_3 薄膜表现出更大的光学调制幅度和更好的开路记忆性。在波长 $650\sim 1000\text{ nm}$ 波段范围内, ECDs 的光学调制幅度均大于 40% , 器件在完成着色 4000 s 后, 其透过率光谱基本维持不变, 表明其优越的开路记忆性, 如图 5 所示。

2022 年, Jyothi Gupta 等[36]使用电子束蒸发技术制备了 WO_3 薄膜, 探究了薄膜的沉积速率对电致变色薄膜性能的影响。结果表明, 沉积速率为 $1.5\text{ \AA/s}$ 时, 薄膜表面形貌为纳米团簇, 着色效率为 $15.5\text{ cm}^2/\text{C}$, 具有最大的离子扩散速率。

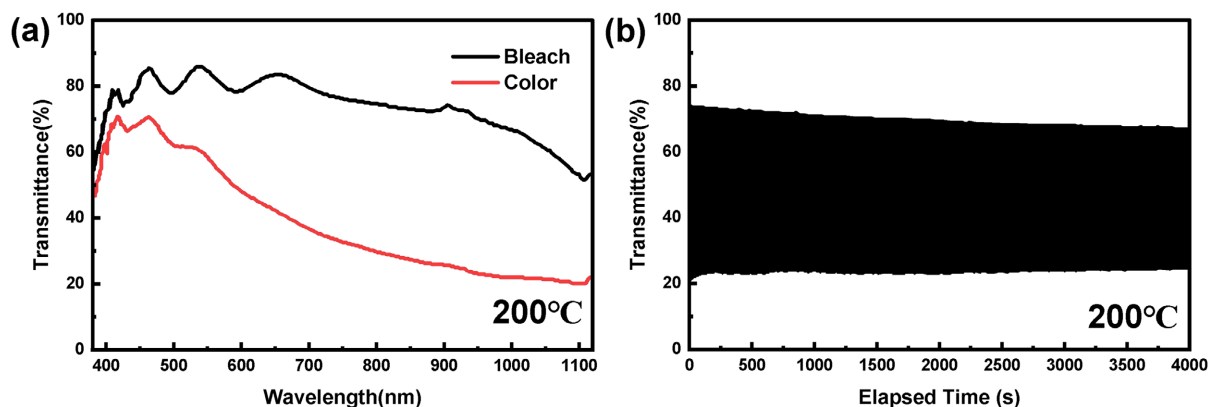


Figure 5. (a) Transmission spectrum in colored/faded state; (b): Vary of colored/faded transmittance over time [16]

图 5. (a)着色/褪色状态下的透射光谱; (b)着色/褪色状态透射率随时间的变化[16]

2023 年, Chien-Chung Hsu 等[37]将氧化锂(Li₂O)掺入氧化钨(WO₃)粉末中, 得到不同 Li 含量的 LiWO₃ 粉末, 再使用电子束蒸发技术制备 LiWO₃ 电致变色薄膜, 探究不同 Li 含量 LiWO₃ 薄膜电致变色特性。结果表明, Li_{0.2}WO₃ 薄膜在波长 550 nm 处光学调制幅度为 33%, 显色效率为 92 cm²/C。

2024 年, Mingjun Chen 等[38]使用了电子束蒸发技术制备了正交缺氧型氧化钨(o-WO_{3-x})薄膜, 该薄膜表现出显著的双波段电致变色性能, 可对可见光波段和近红外波段进行选择性的调制, 在波长 633 nm 处的光学调制幅度为 89.1%, 着色和褪色响应时间分别为 17.9 s 和 6.88 s。在波长 1000 nm 处的光学调制幅度为 84.1%。

电子束蒸发技术制备 WO₃ 薄膜特性对比分析如表 4 所示, 可以看出该技术制备的薄膜电致变色性能浮动较大, 其主要原因是该技术制备工艺较为复杂, 在不同工艺条件下生长的薄膜, 其微观结构、光学性质等会有较大的差异。该技术是通过电子束对靶材进行加热从而将膜料蒸镀到衬底上, 因此对衬底有一定的限制, 比如无法使用塑胶材料。综上可知电子束蒸发技术在未来的电致变色薄膜的制备没有太大的竞争力。

Table 4. Comparison of electrochromic properties of WO₃ thin films prepared by electron beam evaporation technology
表 4. 电子束蒸发技术制备 WO₃ 薄膜电致变色性能比较

薄膜组成	薄膜形态	光学调制幅度	着色/褪色响应时间(s)	衬底类型	文献
TiO ₂ -WO ₃	无定形	/	/	熔融石英玻璃/硅/钛合金	[35]
WO ₃	无定形	40%	14.3/16.3	ITO 导电玻璃	[16]
WO ₃	无定形	/	/	FTO 导电玻璃	[36]
LiWO ₃	无定形	33%	/	ITO 导电玻璃	[37]
WO _{3-x}	无定形	89.1%	17.9/6.88	ITO 导电玻璃	[38]

3.4. 磁控溅射技术

磁控溅射法是一种通过高能粒子轰击固体靶材而将原子从靶材中喷射出来的过程, 是一种高度可控的成熟的物理气相沉积法。其工作原理是在高真空的条件下充入适量的氩气, 在阴极和阳极之间施加几百千伏电压, 在镀膜室内产生磁控型异常辉光放电, 电子在电场的作用下, 在飞向基片过程中与氩原子发生碰撞, 使氩气发生电离, 形成氩离子和二次电子, 氩离子在电场的加速作用下轰击靶材, 使得靶材表面的中性原子或分子获得足够动能脱离靶材表面, 沉积在基片表面形成薄膜。

使用磁控溅射法制备薄膜需要控制的工艺参数主要包括溅射功率、衬底温度、衬底类型, 真空度和氧压, 通过控制这些工艺参数可精准的控制薄膜的沉积速率、厚度、晶粒尺寸、结晶度和纳米结构形态[39]。磁控溅射法按照电源种类的不同可以分为直流(DC)磁控溅射和射频(RF)磁控溅射。其中在溅射过程中需要向腔体中通入反应气体(一般为氧气或者氮气)的磁控溅射称为反应磁控溅射。图 6 为磁控溅射法工作原理图。

2020 年, Zhu-jie Xia 等[40]使用磁控溅射法, 通过控制衬底温度制备了不同结晶度的 WO₃ 薄膜, 研究了衬底温度对薄膜晶体结构以及电致变色性能的影响。结果表明, WO₃ 薄膜的结晶度随温度的升高而增大, 在 537 K 的衬底温度下制备的薄膜处于无定形到结晶的过渡态, 具有最佳的电致变色性能, 在波长 550 nm 处的光学调制幅度为 73.1%, 着色效率为 42.9 cm²/C, 在 1500 次循环之后, 光学调制幅度为 65.4%, 具有极高的循环耐久性。

2021 年, Pattarapon Pooyodying 等[41]使用射频磁控共溅射技术制备 Mo 掺杂的 WO₃ 薄膜, 通过控制 Mo 靶的溅射功率得到了不同 Mo 含量的 Mo:WO₃ 薄膜, 经过测试, 电致变色性能最佳的薄膜光学

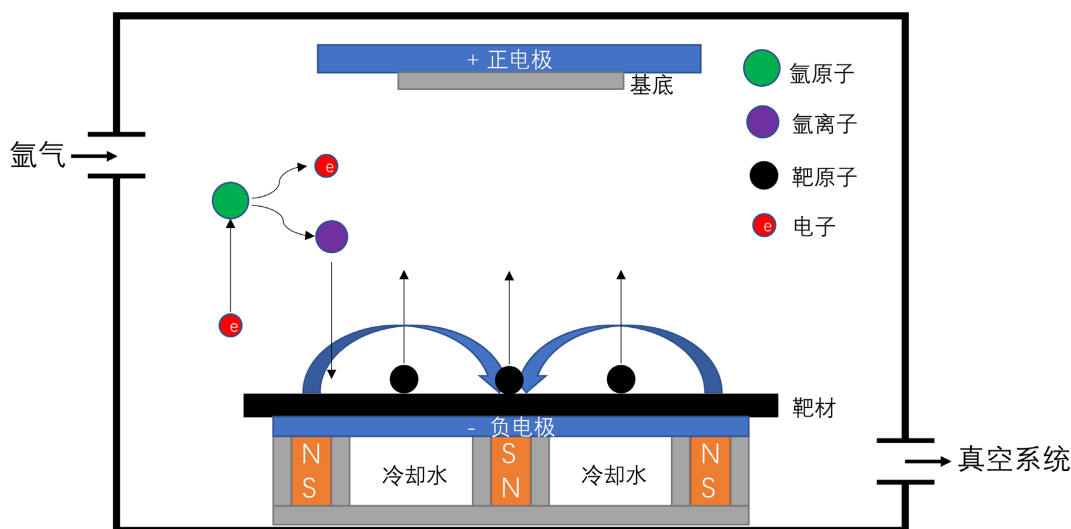


Figure 6. Schematic diagram of magnetron sputtering technology
图 6. 磁控溅射技术工作原理图

调制幅度为 47.46%，着色和褪色响应时间分别为 36 s 和 26 s。

2022 年，祁昊等[42]使用磁控溅射技术制备了非晶 WO₃ 薄膜，研究了 WO₃ 薄膜在不同溶液中的浸泡处理对薄膜电致变色性能的影响。研究表明，在乙醇中浸泡后的 WO₃ 薄膜以及在氢氧化钠溶液中浸泡后得到的 Na₂WO₄ 薄膜光学调制幅度显著提升，在波长 676.2 nm 处着色态与褪色态的透过率之差均大于 85%，表现出了优异的电致变色性能。

2023 年，Huizhong Ma 等[43]使用直流磁控溅射技术制备了 WO₃ 薄膜，探究了溅射气压对薄膜结构、形貌和电致变色性能的影响。在最佳的工艺参数下，WO₃ 薄膜在 455 nm 处的光学调制幅度为 84.66%，着色和褪色响应时间为 7.64 s 和 6.76 s。

2024 年，唐岩等[44]探究了 WO₃ 薄膜的厚度对其电致变色性能的影响，作者采用直流反应磁控溅射制备 WO₃ 薄膜，通过控制溅射时间制备多组不同厚度的薄膜样品，结果表明，800 nm 厚度的 WO₃ 薄膜表现出的电致变色性能和循环稳定性明显优于其他厚度，其光学调制幅度达到 72.13%，经过 1000 次循环后，光学调制幅度仍然能达到 70.89%。

磁控溅射技术制备 WO₃ 薄膜特性对比分析如表 5 所示，由表 5 可以看出该技术制备的 WO₃ 薄膜光学调制幅度较高，响应时间也较短，具有较好的电致变色性能。该技术的工作原理是使用氩离子轰击靶材，可以得到纯度高、附着力强的薄膜。在工作时不需要高温环境，因此可使用 PET[43]等廉价的柔性材料作为衬底，可以大大节约材料成本。因此，在不久的将来，为了大规模、持续、稳定地获得高质量 WO₃

Table 5. Comparison of electrochromic properties of WO₃ thin films prepared by magnetron sputtering technology
表 5. 磁控溅射技术制备 WO₃ 薄膜电致变色性能比较

薄膜组成	薄膜形态	光学调制幅度	着色/褪色响应时间(s)	衬底类型	文献
WO ₃	无定形	/	/	熔融石英玻璃/硅/钛合金	[40]
Mo:WO ₃	无定形	47.46%	36/26	FTO 导电玻璃	[41]
Na ₂ WO ₄	无定形	85%	/	/	[42]
WO ₃	/	84.66%	7.64/6.76	ITO/PET 衬底	[43]
WO ₃	无定形	72.13%	10.85/3.62	ITO 导电玻璃	[44]

电致变色薄膜，磁控溅射技术可能会被广泛使用。

3.5. 制备技术对比分析

WO₃ 薄膜电致变色性能受材料的组成、表面形貌以及微观结构的影响，因此不同的制备技术制备的薄膜电致变色性能差异较大，由以上的分析我们可以总结出 Sol-gel 技术、电化学沉积技术和磁控溅射技术制备的薄膜光学调制幅度较高，但是 Sol-gel 技术因其前驱体制备过程中容易引入杂质使得薄膜纯度受到影响，电化学沉积技术需考虑沉积过程中电解液浓度的变化以及该技术不适合大面积器件的制造，因此这两项技术在商业化大规模量产中不太适用。磁控溅射技术因其薄膜纯度高、附着力强、沉积速度快、工作温度低、衬底材料廉价，十分适合大规模量产。因此，在未来磁控溅射技术可能成为主流的制备 WO₃ 薄膜的一项技术。

4. 总结与展望

本文介绍了基于 WO₃ 的电致变色器件的基本结构和变色原理，介绍了评估 WO₃ 薄膜电致变色性能的一些指标，介绍了四种常用的 WO₃ 薄膜的制备技术，分别是溶胶-凝胶技术、电化学沉积技术、电子束蒸发技术和磁控溅射技术，并综述了近些年使用不同技术制备的 WO₃ 薄膜的研究进展。其中，磁控溅射技术因其制备的薄膜电致变色性能好且性能稳定，因此，在未来可能成为主流的制备 WO₃ 薄膜的一项技术。

目前为止，WO₃ 电致变色器件已经逐步进入了工业化生产阶段，广泛应用于智能窗户、玻璃幕墙、军事隐身等诸多领域。为降低电致变色器件制造成本与提升电致变色性能，在接下来的研究工作中，有两个方向值得我们关注。其中之一是柔性衬底的研究，与玻璃衬底相比，柔性衬底的重量更加轻便，适合制备大面积的电致变色器件，在成本上也更有优势。另一个方向是全固态电致变色器件，目前大部分的工作都是使用液态电解质或者凝胶电解质作为电致变色器件的电解质层，对固态电解质的研究相对较少。与液态电解质相比，固态电解质有着更加稳定的化学性质，因此在未来，全固态电致变色器件可能会拥有远超液态电致变色器件的使用寿命，将被广泛使用。

基金项目

项目资助信息：海南师范大学 2023 年度“大学生创新训练计划”项目(202311658033)、海南师范大学 2024 年“大学生创新训练计划”项目(X11658061、X11658199)和国家自然科学基金项目(62174046、62064004、61964007、61864002)。

参考文献

- [1] Deb, S.K. (1969) A Novel Electrophotographic System. *Applied Optics*, **8**, 192-195. <https://doi.org/10.1364/ao.8.s1.000192>
- [2] Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G. (2007) Electrochromics for Smart Windows: Thin Films of Tungsten Oxide and Nickel Oxide, and Devices Based on These. *Journal of Materials Chemistry A*, **17**, 127-156. <https://doi.org/10.1039/b612174h>
- [3] Granqvist, C.G. (2014) Electrochromics for Smart Windows: Oxide-Based Thin Films and Devices. *Thin Solid Films*, **564**, 1-38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
- [4] Granqvist, C. (2006) Electrochromic Materials: Out of a Niche. *Nature Materials*, **5**, 89-90. <https://doi.org/10.1038/nmat1577>
- [5] Cai, G., Wang, J. and Lee, P.S. (2016) Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research*, **49**, 1469-1476. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00183>
- [6] Kraft, A. and Rottmann, M. (2009) Properties, Performance and Current Status of the Laminated Electrochromic Glass of Gesimat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 2088-2092. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.010>

- [7] Lim, J.Y., Ko, H.C. and Lee, H. (2005) Systematic Prediction of Maximum Electrochromic Contrast of an Electrochromic Material. *Synthetic Metals*, **155**, 595-598. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.09.040>
- [8] Deb, S.K. (1973) Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. *Philosophical Magazine*, **27**, 801-822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>
- [9] Faughnan, B.W., Crandall, R.S. and Lampert, M.A. (1975) Model for the Bleaching of WO₃ Electrochromic Films by an Electric Field. *Applied Physics Letters*, **27**, 275-277. <https://doi.org/10.1063/1.88464>
- [10] Granqvist, C.G. and Hultåker, A. (2002) Transparent and Conducting ITO Films: New Developments and Applications. *Thin Solid Films*, **411**, 1-5. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00163-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00163-3)
- [11] 王冠杰, 王美涵, 雷浩, 等. 电致变色器件关键材料凝胶聚合物电解质研究进展[J]. 功能材料, 2020, 52(5): 5042-5049.
- [12] 苏文静, 甘治平, 金克武, 等. 溶胶凝胶法制备钽酸锂薄膜及其离子电导率性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(z2): 88-91.
- [13] Chen, P., Liang, X., Wang, J., Zhang, D., Yang, S., Wu, W., *et al.* (2016) PEO/PVDF-Based Gel Polymer Electrolyte by Incorporating Nano-TiO₂ for Electrochromic Glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **81**, 850-858. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4235-5>
- [14] Kuo, C., Chen, B., Li, W., Tseng, L., Wu, T., Tseng, C., *et al.* (2014) Effects of Supporting Electrolytes on Spectroelectrochemical and Electrochromic Properties of Polyaniline-Poly(Styrene Sulfonic Acid) and Poly(Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrene Sulfonic Acid)-Based Electrochromic Device. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **61**, 563-570. <https://doi.org/10.1002/jccs.201300479>
- [15] 黄树灿, 李睿聪, 关雄聪, 等. 电解质浓度对氧化钨薄膜电致变色性能的影响规律及作用机理[J]. 光学学报, 2023, 43(23): 317-325.
- [16] Chen, X., Li, W., Wang, L., Zhao, Y., Zhang, X., Li, Y., *et al.* (2021) Annealing Effect on the Electrochromic Properties of Amorphous WO₃ Films in Mg²⁺ Based Electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, **270**, Article ID: 124745. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124745>
- [17] Granqvist, C.G. (2005) Electrochromic Devices. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 2907-2912. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.162>
- [18] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3): 273-277.
- [19] Lee, K.D. (1997) Deposition of WO₃ Thin Films by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, **302**, 84-88. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09556-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09556-9)
- [20] Judeinstein, P. and Livage, J. (1991) Sol-Gel Synthesis of WO₃ Thin Films. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 621-627. <https://doi.org/10.1039/jm9910100621>
- [21] Livage, J. and Ganguli, D. (2001) Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **68**, 365-381. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00369-X)
- [22] Badilescu, S. (2003) Study of Sol-Gel Prepared Nanostructured WO₃ Thin Films and Composites for Electrochromic Applications. *Solid State Ionics*, **158**, 187-197. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00764-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00764-6)
- [23] Liu, J., Zhang, G., Guo, K., Guo, D., Shi, M., Ning, H., *et al.* (2020) Effect of the Ammonium Tungsten Precursor Solution with the Modification of Glycerol on Wide Band Gap WO₃ Thin Film and Its Electrochromic Properties. *Microchimica Acta*, **11**, Article 311. <https://doi.org/10.3390/mi11030311>
- [24] 曹静, 孙冬兰, 刘靖, 等. 正交实验法研究溶胶-凝胶法制备氧化钨薄膜的电致变色性质[J]. 功能材料, 2021, 52(11): 11137-11143.
- [25] Zhang, B., Luo, J., Chen, Z., Wu, L., Li, J., Tian, Y., *et al.* (2022) Synthesis, Characterization and Dual-Band Electrochromic Properties of NB-Doped WO₃ Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **918**, Article ID: 116487. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116487>
- [26] 李梓嘉, 王美涵, 魏丽颖, 等. 多孔 WO₃ 薄膜的制备及其电致变色性能[J]. 功能材料, 2023, 54(9): 9172-9176.
- [27] Yong, W., Chen, N., Xiong, T. and Fu, G. (2024) Development of High-Performance Mo Doped WO₃ Photo-Electrochromic Devices. *Materials Today Chemistry*, **38**, Article ID: 102095. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102095>
- [28] Demir, K.Ç. (2020) Corrosion Behavior of Electrodeposited WO₃ Thin Films. *Ceramics International*, **46**, 4358-4364. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.159>
- [29] 李新梅, 李银锁, 慈勇. 溶液配比及电参数对钛阴极微弧电沉积氧化铝涂层的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 799-805.
- [30] Li, Z., Wang, B., Zhao, X., Guo, Q. and Nie, G. (2020) Intelligent Electrochromic-Supercapacitor Based on Effective Energy Level Matching Poly(Indole-6-Carboxylic acid)/WO₃ Nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, **44**, 20584-

20591. <https://doi.org/10.1039/d0nj04956e>
- [31] 张旭, 岳惠娟, 卢迎习, 杜芳林. 聚多巴胺对氧化钨膜电致变色性能的影响探究[J]. 功能材料, 2021, 52(6): 6090-6096.
- [32] Li, W., Zhang, J., Zheng, Y. and Cui, Y. (2022) High Performance Electrochromic Energy Storage Devices Based on Mo-Doped Crystalline/Amorphous WO₃ Core-Shell Structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **235**, Article ID: 111488. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111488>
- [33] 宋艳玲, 张启源, 姚爱华. 无模板电化学沉积法制备多孔 WO₃·2H₂O 薄膜及其电致变色性能[J]. 无机化学学报, 2023, 39(1): 127-134.
- [34] Krishna Prasad, A., Kim, J., Kang, S. and Ahn, K. (2024) Molybdenum Induced Defective WO₃ Multifunctional Nanostructure as an Electrochromic Energy Storage Device: Novel Assembled Photovoltaic-Electrochromic Mo-wO₃ Film. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **135**, 388-396. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.050>
- [35] Obstarczyk, A., Mazur, M., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Wojcieszak, D., Grobelny, M., *et al.* (2020) Influence of Post-Process Annealing Temperature on Structural, Optical, Mechanical and Corrosion Properties of Mixed TiO₂WO₃ Thin Films. *Thin Solid Films*, **698**, Article ID: 137856. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137856>
- [36] Gupta, J., Shaik, H., Kumar, K.N., Sattar, S.A. and Reddy, G.V.A. (2022) Optimization of Deposition Rate for E-Beam Fabricated Tungsten Oxide Thin Films Towards Profound Electrochromic Applications. *Applied Physics A*, **128**, Article No. 498. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05609-7>
- [37] Hsu, C., Wang, C., Chen, H., Chang, J., Lin, S. and Tsai, Y. (2023) Electrochromic Properties of LiWO₃ Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation. 2023 *IEEE 5th Eurasia Conference on IOT, Communication and Engineering (ECICE)*, Yunlin, 27-29 October 2023, 847-849. <https://doi.org/10.1109/ecice59523.2023.10383065>
- [38] Chen, M., Deng, J., Zhang, H., Zhang, X., Yan, D., Yao, G., *et al.* (2024) Advanced Dual-Band Smart Windows: Inorganic All-Solid-State Electrochromic Devices for Selective Visible and Near-infrared Modulation. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2413659. <https://doi.org/10.1002/adfm.202413659>
- [39] Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A. and Kalantar-zadeh, K. (2011) Nanostructured Tungsten Oxide—Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, **21**, 2175-2196. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- [40] Xia, Z., Wang, H., Su, Y., Tang, P., Dai, M., Lin, H., *et al.* (2020) Enhanced Electrochromic Properties by Improvement of Crystallinity for Sputtered WO₃ Film. *Coatings*, **10**, Article 577. <https://doi.org/10.3390/coatings10060577>
- [41] Pooyodying, P., Ok, J., Son, Y. and Sung, Y. (2021) Electrical and Optical Properties of Electrochromic Device with WO₃:Mo Film Prepared by RF Magnetron Co-Sputtering. *Optical Materials*, **112**, Article ID: 110766. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110766>
- [42] 祁昊, 朱秀梅, 苏江滨, 等. 不同溶液中浸泡处理对 WO₃ 薄膜的影响[J]. 微纳电子技术, 2022, 59(5): 480-488.
- [43] Ma, H., Chen, Y., Li, N., Tan, C., Rong, Y., Chen, H., *et al.* (2023) Process Optimization and Effect of Sputtering Pressure on Electrochromic Properties of Flexible WO₃ Films Prepared by DC Magnetron Sputtering. *Physica B: Condensed Matter*, **654**, Article ID: 414728. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414728>
- [44] 唐岩, 黄家健, 郑淇玮, 等. 用于电致变色技术的氧化钨薄膜最佳厚度的探索[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2024, 38(1): 29-35.