

钨基电致变色器件的性能增强策略研究进展

司天然, 李慧珺*

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2025年2月20日; 录用日期: 2025年4月30日; 发布日期: 2025年5月12日

摘 要

我国优化能源结构力争达成“双碳”目标的理念为电致变色技术发展提供了新契机。电致变色器件作为一种节能型光响应器件, 在隔热控温、信息显示、能源存储等诸多领域备受关注。氧化钨作为研究历史最悠久的电致变色材料之一, 具有较佳的光学性能和良好的循环稳定性, 为使氧化钨基电致变色智能窗从实验阶段逐步走入日常应用中, 本文围绕钨基电致变色智能窗的性能评价指标, 通过多篇相关文献的系统分析并总结了提升氧化钨电致变色性能的多种策略, 包括不同晶体结构间的杂化, 提升氧空位浓度制造缺陷、多类型金属元素掺杂。在此基础上, 对钨基电致变色器件在智能窗、航空航天、屏幕显示领域的发展过程中仍存在的问题, 进行进一步归纳与展望, 为钨基电致变色器件的日常化应用和推动能源可持续发展做出积极贡献。

关键词

氧化钨, 电致变色, 提升策略, 金属掺杂

Advances in Performance Enhancement Strategies for Tungsten-Based Electrochromic Devices

Tianran Si, Huijun Li*

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Feb. 20th, 2025; accepted: Apr. 30th, 2025; published: May 12th, 2025

Abstract

The concept of optimising China's energy structure and striving to reach the "double carbon target" has provided a new opportunity for the development of electrochromic technology. As an energy-

*通讯作者。

文章引用: 司天然, 李慧珺. 钨基电致变色器件的性能增强策略研究进展[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 172-182.
DOI: 10.12677/japc.2025.142016

saving light-responsive device, electrochromic devices have attracted much attention in many fields such as thermal insulation, information display and energy storage. As one of the electrochromic materials with the longest research history, tungsten oxide has better optical properties and good cycling stability. In order to make tungsten oxide-based electrochromic smart windows gradually move from the experimental stage to daily applications, this paper focuses on the performance evaluation index of tungsten-based electrochromic smart windows, and summarizes the various strategies to enhance the electrochromic performance of tungsten oxide through systematic analyses of several related literatures, including different hybridisation between crystal structures, enhancing the oxygen vacancy concentration to create defects, and multi-type metal element doping. On this basis, the problems that still exist during the development of tungsten-based electrochromic devices in the fields of smart windows, aerospace, and screen displays are further summarized and outlooked, so as to make a positive contribution to the daily application of tungsten-based electrochromic devices and the promotion of the sustainable development of energy.

Keywords

Tungsten Oxide, Electrochromism, Enhancement Strategy, Metal Doping

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

为应对能源和气候问题,我国政策方针主要体现在“双碳”目标(碳达峰与碳中和)和能源结构转型上。2020年,中国明确提出力争2030年前实现碳达峰、为实现这一目标,我国制定了多项政策措施,包括发布《中国应对气候变化的政策与行动2024年度报告》,构建碳达峰碳中和“1+N”政策体系,大力发展可再生能源、优化能源结构、推动能源消费革命、加强节能减排技术创新等。电致变色智能窗是一类节能窗,凭借外加电场,可动态调控太阳光射入建筑物的透射率,进而降低建筑能耗。其技术核心是电致变色材料[1][2]。氧化钨作为其中研究历史最悠久、体系研究最透彻的材料之一,早在20世纪60年代,Deb[3]便发现它具备电致变色特性,并成功研制出首个基于氧化钨的电致变色器件。理想的电致变色智能窗,光学调制范围接近100%,能在超高透明态与完全遮光的着色态间切换,便于高效调控利用阳光、保护隐私[4]。同时,人们也期望其拥有更短的切换时间,以适配更多应用场景。对这类智能窗而言,器件稳定性是决定能否实现应用的关键,制备高稳定性、长循环寿命的器件成为近年研究重点[5]。历经近半个世纪发展,氧化钨基电致变色智能窗已取得显著进步。本文将系统介绍电致变色技术以及性能评价指标,并分析和总结了氧化钨基电致变色智能窗性能提升的多种策略及相关机理,最后对氧化钨基电致变色智能窗的发展进行了总结与展望。

2. 电致变色器件简介

2.1. 电致变色材料

2.1.1. 无机电致变色材料

无机电致变色材料主要包括过渡金属氧化物和普鲁士蓝[6]。根据电化学反应原理,过渡金属氧化物可分为阳极着色和阴极着色两类[7][8],如图1所示。典型阳极电致变色材料有NiO和Co₃O₄[9][10],而WO₃和TiO₂则是常见的阴极电致变色材料[11][12]。此外,V₂O₅兼具阳极和阴极电致变色特性,被视为中性电致变色氧化物[13]。

III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B			
21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	
39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Te	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb
La ~Lu 57~71	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi

Figure 1. Distribution of metal oxide electrochromic materials

图 1. 金属氧化物电致变色材料的分布

2.1.2 有机电致变色材料

有机电致变色材料按照不同的变色机理分为导电聚合物、金属有机络合物(也称金属有机螯合物)和氧化还原型化合物[14] [15], 图 2 为三种类型中典型变色材料的分子结构。导电聚合物中存在共轭 π 结构, 电子注入后产生较大共轭离域体系, 常见材料有聚苯胺[16]、聚噻吩[17]、聚吡咯[18]、聚呋喃[19]。氧化还原型变色材料的结构特点为存在杂原子和共轭 π 键, 紫罗精(1,1'-双取代-4,4'-联吡啶类化合物的季胺盐)作为代表, 其变色机理如下, 当氧化还原程度不同时, 分别出现无色、浅色和深色三种状态[20]。金属有机络合物由提供空轨道的过渡金属与提供孤电子对的有机分子组成, 如酞花菁[21]。

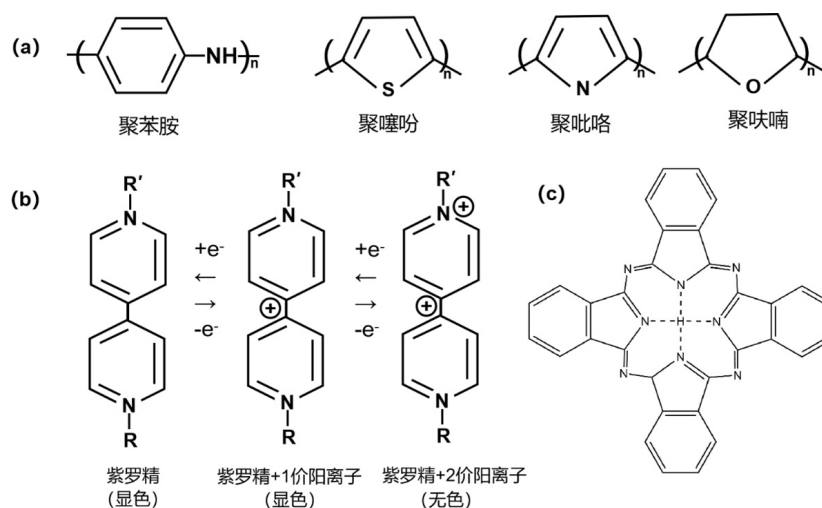


Figure 2. (a) Molecular structures of polyaniline, polythiophene, polypyrrole and polyfuran; (b) Three redox states and colour switching mechanism of violet rosarin; (c) Structure of phthalocyanine

图 2. (a) 聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚呋喃的结构; (b) 紫罗精的 3 种氧化还原态及颜色切换机理; (c) 酞花菁的结构

2.2. 电致变色器件结构

传统的电致变色器件结构为三明治结构(图 3), 主要由基材、透明导电层、电致变色层、离子储存层和电解质层所构成[22]。基材位于最底部, 对透光性和稳定性有着高要求, 常用玻璃或者聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等柔性塑料基板。基材上所镀的透明导电层则要求具有良好的导电性、透光性, 会使用磁控溅射或化学气相沉积 ITO 或 PEDOT: PSS 作为导电层。离子储存层的主要作用为在电致变色过程中储存离子并维持电荷的平衡。电解质层则负责在电场作用下传输离子, 引发氧化还原反应。常见的有液态电解质、凝胶电解质和固态电解质[23]-[25], 可根据性能需求、制备工艺和应用场景的不同使用合适的电解

质层。电致变色层作为电致变色器件中最核心的部分, 反映了器件的颜色变化使之应用于智能窗、显示屏等领域[26] [27]。

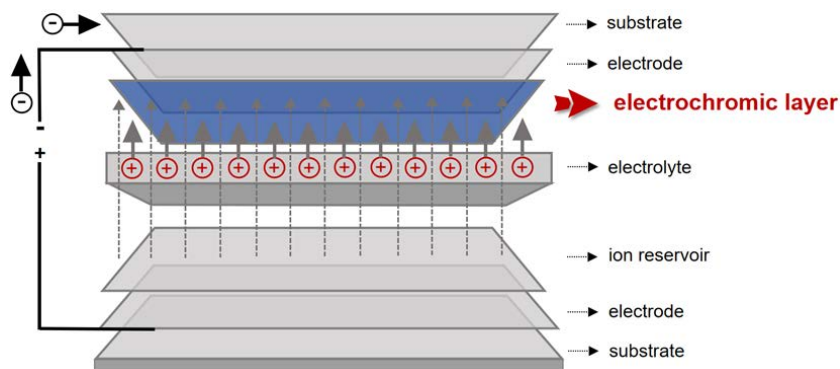


Figure 3. Structural components of electrochromic devices

图 3. 电致变色器件结构组成

2.3. 电致变色器件性能指标

电致变色器件通过电压变化改变透射率来实现着色及漂白, 其性能差异主要根据光学调制范围、响应时间、着色效率、循环寿命等指标来评价[28]。

2.3.1. 光学调制范围

在一定的波长或整个白光下, 使用吸收或透过光谱来描述器件的颜色变化强度, 其褪色透过率(T_b)和着色态透过率(T_c)的差值称为光学调制范围, 或者对比度(ΔT)。

2.3.2. 响应时间

响应时间为电致变色器件从漂白状态切换至着色状态时所需的时间。

2.3.3. 着色效率(CE)

用来比较器件的变色效率。定义为变色材料中每单位面积注入一定电荷(Q)时的光密度变化(ΔOD)

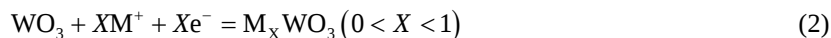
$$\Delta CE = \Delta OE / Q (\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}) \quad (1)$$

2.3.4. 循环寿命

用电致变色器件在有色与漂白状态反复切换后, 变色性能失效前的使用次数来评估材料与器件的循环寿命长短, 是判断其稳定性的重要参数。

2.4. 电致变色机理

WO_3 的变色机理复杂, 最广泛接受的解释是 Faughnan 双注入/输出模型[29]。该模型表示为:



其中, M^+ 为阳离子。在电场作用下, M^+ 和电子 e^- 分别注入 WO_3 晶格缺陷和 W^{5+} 的 5 d 轨道, 形成钨青铜 (M_xWO_3), 呈现蓝色。施加反向电压时, M^+ 和 e^- 被抽出, 蓝色消失。 M_xWO_3 中 W^{5+} 和 W^{6+} 共存, 颜色变化源于两种晶格位置上的电子跃迁:



阳离子注入后, WO_3 中约 25% 的 W^{6+} 转变为 W^{5+} 。除双注入模型外, 小极化子模型、色心模型等也

对 WO_3 变色机理提供了不同解释。目前研究主要集中在双注入模型指导下, 通过提升离子和电子传输能力来优化 WO_3 薄膜的电致变色性能。

3. 钨基电致变色性能提升策略

WO_3 材料作为最早商业应用的电致变色材料之一, 其优异的变色性能充分得到了市场的认可。其离子和电子的双注入引起的氧化还原, 导致材料发生极化吸收从而产生颜色变化, 与其他电致变色材料相比, 未涉及键的断裂与重组等复杂过程, 故具有良好的可逆性和耐疲劳性能。在 WO_3 中, 电致变色光学调制幅度主要取决于变色材料中可逆的离子传输数量, 然而晶体结构、颗粒尺寸、孔隙率、杂质与缺陷等因素使 WO_3 在长期稳定性、响应迅速、变化颜色多样的方面仍然受到极大的限制, 不利于人们在面临传统遮阳方式时, 提高对新型电致变色技术的接受度[30][31]。针对这一系列难题, 本文从机理出发总结了几种常见的提升 WO_3 电致变色性能的方法。

3.1. 晶体结构

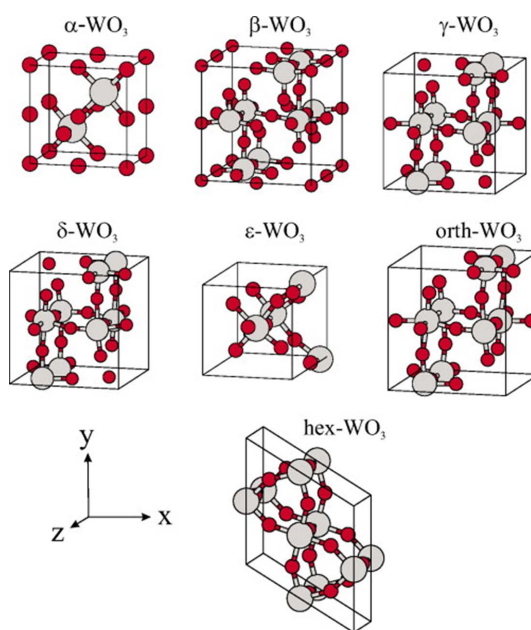


Figure 4. The unit cells of different phases of WO_3 [32]

图 4. 不同晶相的 WO_3 晶胞结构示意图[32]

从图 4 可以看出, 理想的 WO_3 晶体是立方钙钛矿型结构, 是以不同的角共享和边共享构型排列的 WO_6 八面体。温度、键长和 WO_6 八面体位移可以改变 WO_3 的结构, 从四方到单斜到正交再到三斜单斜晶。ε- WO_3 相出现在 -50°C 以下。然后是从 -50°C 到 17°C 的三斜相 δ- WO_3 相, 在室温下稳定的单斜晶系 γ- WO_3 相($17^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$)。然后在 $330^\circ\text{C} \sim 740^\circ\text{C}$ 范围内发现正交 β- WO_3 相。最后在 740°C 以上发现了四方 α- WO_3 相, 但冷却后会转化为 γ- WO_3 。此外, 还报道了另一种传统上分别称为 Orth- WO_3 和 Hex- WO_3 的正交相和亚稳态的六方 WO_3 。值得关注的是, 存在一些 x 接近 3 的 WO_x 的亚化学计量结构, 它们被称为 Magnéli 相[32][33]。就非晶态 WO_3 而言, 其 $[\text{WO}_6]$ 八面体的连接形成三维无序网络结构, 其中八面体的空间排列是不规则的并且提供大量开放的多边形通道。除了存在于晶态 WO_3 结构中的四边形通道之外, 非晶 WO_3 中还包含有三角形和更大尺寸的五边形, 六边形通道。由此可见, WO_3 的电致变色特性在很大程度上取决于其结构。如前所述, WO_3 具有八面体结构, 氧原子围绕着一个核心钨原子。这些八面体在

它们的角落连接在一起, 以创建一个允许离子和电子流动的网络。当施加电场时, 锂(Li^+)等离子可能会嵌入到 WO_3 中结构, 导致其光学特性发生变化。晶态 WO_3 具有规则的晶格结构, 原子排列有序, 离子(如 H^+ 、 Li^+ 等)的嵌入和脱出需要通过特定的晶格通道进行扩散。这些通道相对固定且有限, 离子扩散路径较为规整, 但也可能存在一定的阻碍, 使得离子扩散速度相对较慢。例如, 单斜相的晶体 WO_3 中, 离子需要沿着特定的晶面和晶向进行扩散, 这在一定程度上限制了离子的快速传输。因此, 晶体 WO_3 在电致变色过程中, 响应速度可能相对较慢, 尤其是在离子嵌入和脱出的初期阶段[34]。而非晶 WO_3 原子排列没有长程有序性, 结构相对松散且具有较多的空隙和缺陷。这种结构特点为离子提供了更多的扩散路径和通道, 离子可以更容易地在材料内部移动。离子在非晶 WO_3 中的扩散阻力较小, 能够更快速地嵌入和脱出, 从而使非晶 WO_3 在电致变色过程中具有更快的响应速度[35]。例如, 在一些研究中发现, 非 WO_3 薄膜在施加电场后, 能够在较短的时间内完成颜色的变化, 比晶体 WO_3 的响应速度更快。但由于非晶 WO_3 结构中存在较多的缺陷和空隙, 在多次循环过程中, 这些缺陷和空隙可能会发生变化, 导致结构的逐渐不稳定。非晶 WO_3 在电致变色循环过程中, 可能会出现性能衰退较快的问题, 如颜色变化的对比度下降、响应速度变慢等。通过合理的结构设计和材料优化, 也可以在一定程度上提高非晶 WO_3 的循环稳定性[36]。

如 Shi [37]等通过结晶和非晶态 WO_3 杂化策略制备电致变色超级电容器。先通过浸涂 PS 球作模板, 脉冲电沉积得结晶 WO_3 纳米碗阵列, 去除模板并退火后, 溅射形成杂化 WO_3 纳米阵列。该双层杂化 WO_3 纳米阵列充电/放电可逆性出色, 最高面电容达 47.4 mF/cm^2 , 以及良好的循环稳定性, 2000 次循环后电容保持率 84.0 以及高达 $92.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 的着色效率。构建的电致变色超级电容器纳米器件可点亮 1.5 V LED。其电致变色性能提升归因于晶态与非晶态 WO_3 的大接触面积和协同效应。非晶层中的纳米孔和纳米晶体提供了更多的离子扩散通道和更大的电容, 而底层的纳米碗晶体阵列提供了更高的电导率和更好的化学和结构稳定性与以往 WO_3 材料相比, 杂化 WO_3 纳米阵列电致变色和电容性能具竞争力, 在智能节能设备系统中潜力巨大。

3.2. 氧空位

氧空位是指在晶体结构中, 由于各种原因(如热缺陷、制备过程中的不完整性等)导致原本应被氧原子占据的晶格位置空缺, 在长时间的电化学循环下, 氧化钨会受到离子捕获诱导的电荷容量、光调制跨度和结构完整性的降解, 即循环稳定性下降[38]。这种“捕获效应”主要归因于内在的结构。Li [39]等提出 WO_3 中有两种类型的离子阱位点宿主结构包括“浅离子位点”, 使插层离子能够扩散到整个薄膜中, 以及“深离子位点”, 将插入的电荷捕获更长的时间。由于“俘获效应”主要受宿主 WO_3 的内禀微观结构支配, 以及插入离子的传输动力学, 调节氧空位则可能是离子捕获瓶颈的一种新颖的潜在解决方案。利用水热法和高温气氛法, 结合 WO_3 晶体良好的循环稳定性和氧空位增强电导率的优点, 制备了具有最佳氧空位数的 WO_3 晶体薄膜。在 $-1.5 \sim 1 \text{ V}$ 的扫描电压下, c-WO_{3-x} (2 h)膜的 Li 扩散系数比 c-WO_3 膜高 30%以上, 与 c-WO_3 膜相比, c-WO_{3-x} (2 h)的着色时间和漂白时间分别缩短了 96.5%和 16%。结果充分表明, 氧空位的引入可以在半导体电极材料的价带和导带之间产生杂质带, 减小带隙, 降低电子跃迁到导带所需的能量, 表明氧空位的存在可以提高半导体电极材料的电子导电性。提高了薄膜的导电性, 使更多的电子进入参与电化学反应, 从而提高了薄膜的电致变色性能。Zhang [40]等全面了解了氧空位在调节 WO_{3-y} 薄膜的固有光学、电学、电子和键合特性、EC 特性和循环稳定性方面的多重作用。进一步探讨了通过调整氧空位钝化“俘获效应”的可行性。通过调整氧空位浓度范围设置在 6.5%至 28.5%之间, 观察到随着氧空位浓度的增加导致了 W^{5+} 离子数量增多, 引入了大量的电子, 其中一部分作为自由载流子, 从而 WO_{3-y} 薄膜的导电性提高。由于电子的光学衍射和吸收作用, 薄膜在 550 nm 处的透过率从 73%

急剧降至 3%，外观由透明变为全黑。在电致变色过程中，550 nm 处的光调制率从 77% 降至 2.5%，这是由于 W5d 的 t2g 波段电子形成色心并被电场调控所致。电化学性能测试表明，着色和漂白过程中，由于扩散势垒增大、离子形成能提高以及 +2 电荷态氧空位的静电斥力，导致离子存储电荷密度和扩散系数显著降低。同时，插入离子的捕获效应减弱， $Q_{\text{ex}}/Q_{\text{in}}$ 率从 62% 增至 89%。经过 5000 次循环伏安测试， $\text{WO}_{2.95}$ 薄膜的氧空位浓度降低，表现出优异的循环稳定性。由此可知非晶态 WO_{3-y} 薄膜中氧空位的存在不利于其导电率特性，尤其是变色能力，但它能显著减弱“捕获效应”并提高其循环稳定性。这表明在这两方面之间需要权衡一个最佳的氧空位含量，对于无定形 WO_{3-y} 薄膜来说，最佳氧空位含量为 $\approx 14.5\%$ 。氧空位的存在会影响电致变色材料的稳定性和循环寿命。一方面，适量的氧空位可以提高材料的活性，促进电致变色反应的进行；但另一方面，过多的氧空位可能会导致材料结构的不稳定，在多次的离子嵌入和脱出循环过程中，可能会引发材料结构的坍塌或相变，从而降低材料的循环稳定性和使用寿命。因此，控制氧空位的浓度和分布对于提高电致变色材料的稳定性和循环寿命至关重要。

3.3. 异金属掺杂

为了提升氧化钨电致变色应用过程中电子和离子的双重注入效率，需要提升其导电性。一些碱金属离子的掺杂如 Li、Na、K [41]，由于离子半径较小，进行间隙掺杂后能改变 WO_3 的晶格结构，提升晶格的电子浓度，减小离子扩散的阻力，促进离子在材料中的扩散速率。这使得在电致变色过程中，离子能够更快速地嵌入和脱出，加快电致变色的响应速度。Porcheras [42] 通过气相沉积将锂插入 WO_3 薄膜中，Li 氧化为 Li^+ 并释放电子，作为还原剂作用于 W 原子。实验发现，通过循环伏安法和计时安培法测量，研究了锂的插入与提取效率。结果表明，随着锂掺杂比例增加，掺杂效率略有下降，而锂钨原子比在 0.4 附近时光学性质变化最显著。这些发现深化了对锂在电致变色中作用的理解，并为优化锂离子在 WO_3 层中的扩散提供了重要参考。

Mo [43]、V [44]、Ti [45] 等过渡金属离子稀土金属离子的取代掺杂，一方面能引入额外的电子或空穴，改变 WO_3 的电子结构，提高材料的电导率，促进电子在材料中的传输，加快电致变色过程中的氧化还原反应。如 Mo 掺杂的 WO_3 可增加电子浓度，使电致变色反应更迅速和完全。另一方面，过渡金属离子掺杂能增强 WO_3 晶格的稳定性，与 WO_3 晶格形成更稳定的化学键，减少在多次离子嵌入和脱出循环过程中晶格的畸变和破坏，提高材料的循环稳定性，延长使用寿命。Arvizu [41] 介绍了一项关于 Ti 添加对溅射沉积氧化钨电致变色薄膜的作用的研究结果，结果表明，Ti 能促进锂电电解质在高温下的结晶稳定性和长时间循环下的电致变色性能。

而稀土金属离子(RE)如 Tb [46]、Gd [47]、Ce [48] 离子的掺杂主要影响 WO_3 的光学性能。它们能改变 WO_3 的能带结构，使材料在更宽的光谱范围内实现颜色变化，提高光学调制幅度。尤其是在近红外区域，可使 WO_3 对近红外光的吸收特性发生明显变化，从而实现对近红外光的有效调控。Wang [48] 等研究利用一步水热法，通过引入稀土元素(RE = Ce, Eu, Sm, Gd)对 WO_3 纳米膜进行改性。实验表明，稀土掺杂促使三维海胆状 WO_3 晶体转变为由晶相与非晶相共存的巢状结构($\text{WO}_3\text{-RE}$)。改性后的纳米膜展现出显著提升的综合性能：光学对比度增强、响应速度加快、循环寿命延长以及面电容增大，这主要归因于更快的离子传输速率和更稳定的膜结构。如图 5(b)，图 5(c)， $\text{WO}_3\text{-Eu}$ 和 $\text{WO}_3\text{-Sm}$ 样品在 633 nm 波长处的光学调制幅度分别达到 76.3% 和 73.8%，在 900 nm 处分别为 75.5% 和 74.6%。经 1000 次循环测试后，上述两种材料的光学对比度保持率均超过 99%。图 5(d~f) 中电化学测试显示，在 0.3 mA/cm² 电流密度下， WO_3/PB ， $\text{WO}_3\text{-Sm}/\text{PB}$ 和 $\text{WO}_3\text{-Gd}/\text{PB}$ 电极的面电容分别为 26.15、71.46 和 79.52 mF/cm²。基于 $\text{WO}_3\text{-RE}/\text{PB}$ 的电致变色器件成功实现了节能与储能的双重功能，为智能窗领域提供了新的解决方案。

除此之外，贵金属离子 Au [49]、Ag [50] 掺杂可以提高 WO_3 的催化活性，促进电致变色过程中的氧

化还原反应。同时, 它们还可能改善材料的表面性质, 增强材料与电解质之间的界面相容性, 有利于离子的传输和电荷的转移。Yin [51]等通过 Gd 掺杂, 成功制备了具有电致变色-透明导电双功能的 Gd-WO₃/Ag/Gd-WO₃ (WGd-Ag-WGd) 多层薄膜。采用反应溅射法, 在外部 WGd 层沉积前引入超薄 Gd-WO_x 牺牲层, 有效解决了薄膜绝缘和光学雾化问题。优化后的 WGd-Ag-WGd 薄膜(厚度 52/12/42 nm, Gd 含量 0.29 at%)展现出优异的综合性能: 片阻低至 $3.4 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, 透光率达 82.7%, 光学调制幅度 ΔT_{lum} 为 49.6%, 响应时间短(着色 1.6 s, 褪色 3.2 s), 显色效率高(633 nm 处 $71.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), 循环稳定性好(2000 次循环)。同时, 该薄膜具有快速的锂离子扩散速率($4.74 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)和高比电容($2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 $124.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。与未掺杂 WO₃ 薄膜相比, WGd 顶层中的 Gd₂O₃ 岛状颗粒增强了界面接触, 显著提升了电荷容量和反应动力学。

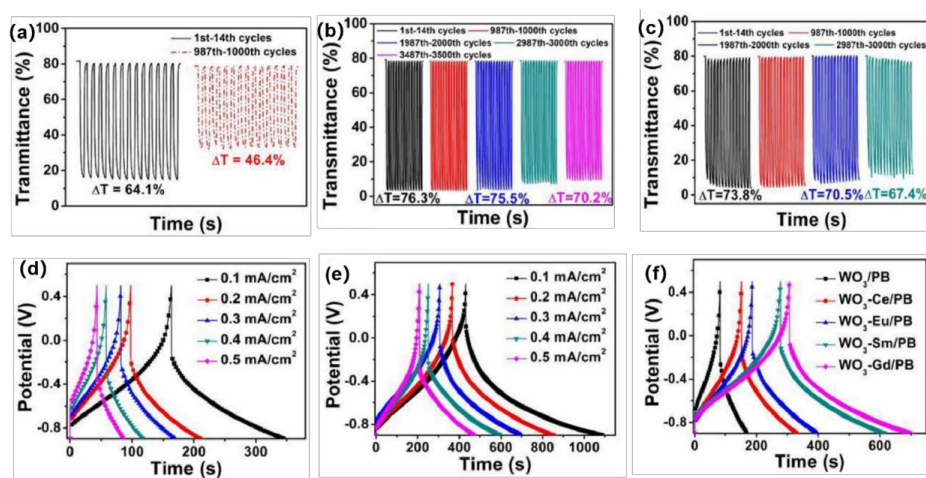


Figure 5. (a) WO₃, (b) WO₃-Sm, and (c) WO₃-Gd nanofilms at 633 nm upon applying a voltage between -1.8 V and +1.5 V, GCD curves of ECDs based on (d) WO₃/PB, (e) WO₃-Sm/PB, (f) WO₃-Gd/PB

图 5. (a) WO₃, (b) WO₃-Sm, (c) WO₃-Gd 纳米薄膜在 633 nm 下, 施加 -1.8 V 和 +1.5 V 之间的电压, (d) WO₃/PB, (e) WO₃-Sm/PB, (f) WO₃-Gd/PB 的 GCD 曲线

4. 总结与展望

氧化钨基电致变色智能窗经过近半个世纪的发展, 其性能已经有很大的突破: 特别是通过制造氧空位、异类金属元素掺杂等策略, 极大地提升了氧化钨电致变色智能窗的性能, 其在节能、舒适性和安全性方面的优点使其在多个领域具有广阔的应用前景。如建筑领域, 其智能调光功能可根据光照和温度变化自动调节透光率和隔热性, 有效降低空调和照明能耗, 同时增强建筑美观性和室内光环境舒适度。汽车领域中, 应用于后视镜和车窗时, 能自动防眩光和调光, 提升驾驶安全性和乘客舒适度。在显示领域, 其低功耗特性适合电子纸和智能标签等应用, 尤其在节能要求高的场景中具有优势。并且在智能眼镜和军事伪装领域, 其变色能力可适应不同光照环境和实现伪装效果。但降低成本实现规模化和跨领域融合创新还是钨基电致变色薄膜需在未来迎接的两大重大挑战。探索更经济高效的制备方法, 降低原材料和生产成本, 实现规模化生产。提高生产效率和产品质量的稳定性, 降低产品价格, 并加强与其他领域技术的融合, 如与传感器技术结合实现自动感知和智能调节; 与柔性电子技术结合, 开发柔性、可穿戴的电致变色产品。拓展其在医疗、航空航天等更多领域的应用。

参考文献

- [1] Chen, D., Chua, M.H., He, Q., Zhu, Q., Wang, X., Meng, H., *et al.* (2025) Multifunctional Electrochromic Materials and

- Devices Recent Advances and Future Potential. *Chemical Engineering Journal*, **503**, Article ID: 157820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157820>
- [2] Gu, C., Jia, A., Zhang, Y. and Zhang, S.X. (2022) Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical Reviews*, **122**, 14679-14721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
 - [3] 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>
 - [4] Chen, M., Zhang, X., Sun, W., Xiao, Y., Zhang, H., Deng, J., *et al.* (2024) A Dual-Responsive Smart Window Based on Inorganic All-Solid-State Electro- and Photochromic Device. *Nano Energy*, **123**, Article ID: 109352. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109352>
 - [5] Lei, P., Wang, J., Gao, Y., Hu, C., Zhang, S., Tong, X., *et al.* (2023) An Electrochromic Nickel Phosphate Film for Large-Area Smart Window with Ultra-Large Optical Modulation. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 34. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-01002-4>
 - [6] Qiu, M., Zhou, F., Sun, P., Chen, X., Zhao, C. and Mai, W. (2020) Unveiling the Electrochromic Mechanism of Prussian Blue by Electronic Transition Analysis. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105148. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105148>
 - [7] Gillaspie, D.T., Tenent, R.C. and Dillon, A.C. (2010) Metal-Oxide Films for Electrochromic Applications: Present Technology and Future Directions. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 9585-9592. <https://doi.org/10.1039/c0jm00604a>
 - [8] Granqvist, C.G., Azens, A., Hjelm, A., Kullman, L., Niklasson, G.A., Rönnow, D., *et al.* (1998) Recent Advances in Electrochromics for Smart Windows Applications. *Solar Energy*, **63**, 199-216. [https://doi.org/10.1016/s0038-092x\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/s0038-092x(98)00074-7)
 - [9] Dong, D., Djauoued, H., Vienneau, G., Robichaud, J., Brown, D., Brüning, R., *et al.* (2020) Electrochromic and Colorimetric Properties of Anodic NiO Thin Films: Uncovering Electrochromic Mechanism of NiO. *Electrochimica Acta*, **335**, 135648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135648>
 - [10] Zhao, H., Meng, Y., Yu, H., Li, Z. and Liu, Z. (2022) 1D/2D Co₃O₄/NiO Composite Film for High Electrochromic Performance. *Ceramics International*, **48**, 32205-32212. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.162>
 - [11] Zhao, Q., Fang, Y., Qiao, K., Wei, W., Yao, Y. and Gao, Y. (2019) Printing of WO₃/ITO Nanocomposite Electrochromic Smart Windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **194**, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.002>
 - [12] Wang, X., Liu, B., Tang, J., Dai, G., Dong, B., Cao, L., *et al.* (2019) Preparation of Ni(OH)₂/TiO₂ Porous Film with Novel Structure and Electrochromic Property. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **191**, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.005>
 - [13] Eren, E., Karaca, G.Y., Alver, C. and Oksuz, A.U. (2016) Fast Electrochromic Response for RF-Magnetron Sputtered Electrospun V₂O₅ Mat. *European Polymer Journal*, **84**, 345-354. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.027>
 - [14] Kline, W.M., Lorenzini, R.G. and Sotzing, G.A. (2014) A Review of Organic Electrochromic Fabric Devices. *Coloration Technology*, **130**, 73-80. <https://doi.org/10.1111/cote.12079>
 - [15] Mortimer, R.J., Dyer, A.L. and Reynolds, J.R. (2006) Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, **27**, 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
 - [16] Xiong, S., Lan, J., Yin, S., Wang, Y., Kong, Z., Gong, M., *et al.* (2018) Enhancing the Electrochromic Properties of Polyaniline via Coordinate Bond Tethering the Polyaniline with Gold Colloids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **177**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.01.003>
 - [17] Zhang, Y., Lu, B., Dong, L., Sun, H., Hu, D., Xing, H., *et al.* (2016) Solvent Effects on the Synthesis, Characterization and Electrochromic Properties of Acetic Acid Modified Polyterthiophene. *Electrochimica Acta*, **220**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.100>
 - [18] Bezgin Carbas, B., Ergin, N.M., Yildiz, H.B., Kivrak, A. and Demet, A.E. (2023) Electrochromic Properties of a Polydithienylpyrrole Derivative with N-Phenyl Pyrrole Subunit. *Materials Chemistry and Physics*, **293**, Article ID: 126916. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126916>
 - [19] Yao, W., Liu, P., Zhou, W., Duan, X., Xu, J., Yang, J., *et al.* (2020) Flexible Electrochromic Poly(thiophene-Furan) Film via Electrodeposition with High Stability. *Chinese Journal of Polymer Science*, **39**, 344-354. <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2501-7>
 - [20] 蒋庆龙, 傅相锴, 陈祝君. 烯炔取代的紫罗精合成及全固态电致变色器件[J]. *应用化学*, 2007, 24(9): 1032-1035.
 - [21] Wang, T., Zhang, W., Li, T., Xia, Q., Yang, S., Weng, J., *et al.* (2024) Electrochromic Smart Window Based on Transition-Metal Phthalocyanine Derivatives. *Inorganic Chemistry*, **63**, 3181-3190. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04307>
 - [22] Maiorov, V.A. (2019) Electrochromic Glasses with Separate Regulation of Transmission of Visible Light and Near-Infrared Radiation (Review). *Optics and Spectroscopy*, **126**, 412-430. <https://doi.org/10.1134/s0030400x19040143>

- [23] Ma, B., Tang, L., Zhang, Y., Li, Z., Zhang, J. and Zhang, S. (2024) Ionic Gel Electrolytes for Electrochromic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 48927-48936. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c11641>
- [24] Chen, X., Dou, S., Li, W., Liu, D., Zhang, Y., Zhao, Y., *et al.* (2020) All Solid State Electrochromic Devices Based on the LiF Electrolyte. *Chemical Communications*, **56**, 5018-5021. <https://doi.org/10.1039/d0cc00697a>
- [25] Ding, Y., Wang, M., Mei, Z. and Diao, X. (2022) Different Ion-Based Electrolytes for Electrochromic Devices: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **248**, Article ID: 112037. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112037>
- [26] Wang, J., Sheng, S., He, Z., Wang, R., Pan, Z., Zhao, H., *et al.* (2021) Self-Powered Flexible Electrochromic Smart Window. *Nano Letters*, **21**, 9976-9982. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03438>
- [27] Jiang, Y., Ma, Q. and Dong, S. (2024) Well-Matched Materials: Color Palettes-Like Multicolor Electrochromic Displays. *Applied Materials Today*, **37**, Article ID: 102119. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102119>
- [28] Liu, Q., Dong, G., Xiao, Y., Gao, F., Wang, M., Wang, Q., *et al.* (2015) An All-Thin-Film Inorganic Electrochromic Device Monolithically Fabricated on Flexible PET/ITO Substrate by Magnetron Sputtering. *Materials Letters*, **142**, 232-234. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.151>
- [29] Faughnan, B.W., Crandall, R.S. and Heyman, P.M. (1975) Electrochromism in WO₃ Amorphous Films. *RCA Review*, **36**, 177.
- [30] Gupta, J. and Gupta, V.K. (2025) Versatility of Various Tungsten Oxide Nanostructures Towards Fostering Electrochromic State of the Art: A Review. *Transition Metal Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s11243-024-00628-0>
- [31] 郭俱全, 曹盛. 氧化钙基电致变色智能窗性能提升策略研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(5): 840-852.
- [32] Migas, D.B., Shaposhnikov, V.L., Rodin, V.N. and Borisenko, V.E. (2010) Tungsten Oxides. I. Effects of Oxygen Vacancies and Doping on Electronic and Optical Properties of Different Phases of WO₃. *Journal of Applied Physics*, **108**, Article ID: 093713. <https://doi.org/10.1063/1.3505688>
- [33] Zhang, M., Sun, H., Guo, Y., Wang, D., Sun, D., Su, Q., *et al.* (2021) Synthesis of Oxygen Vacancies Implanted Ultrathin WO_{3-x} Nanorods/Reduced Graphene Oxide Anode with Outstanding Li-Ion Storage. *Journal of Materials Science*, **56**, 7573-7586. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05747-4>
- [34] Mathuri, S., Margoni, M.M., Ramamurthi, K., Babu, R.R. and Ganesh, V. (2018) Hydrothermal Assisted Growth of Vertically Aligned Platelet Like Structures of WO₃ Films on Transparent Conducting FTO Substrate for Electrochromic Performance. *Applied Surface Science*, **449**, 77-91. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.033>
- [35] Tang, K., Zhang, Y., Shi, Y., Cui, J., Shu, X., Wang, Y., *et al.* (2019) Crystalline WO₃ Nanowires Array Sheathed with Sputtered Amorphous Shells for Enhanced Electrochromic Performance. *Applied Surface Science*, **498**, Article ID: 143796. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143796>
- [36] Jo, M., Kim, K. and Ahn, H. (2022) P-doped Carbon Quantum Dot Graft-Functionalized Amorphous WO₃ for Stable and Flexible Electrochromic Energy-Storage Devices. *Chemical Engineering Journal*, **445**, Article ID: 136826. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136826>
- [37] Shi, Y., Sun, M., Zhang, Y., Cui, J., Wang, Y., Shu, X., *et al.* (2020) Structure Modulated Amorphous/Crystalline WO₃ Nanoporous Arrays with Superior Electrochromic Energy Storage Performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **212**, Article ID: 110579. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110579>
- [38] Deb, S.K. (2008) Opportunities and Challenges in Science and Technology of WO₃ for Electrochromic and Related Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, 245-258. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.026>
- [39] Li, Z., Liu, Z., Li, J. and Yan, W. (2022) The Electrochromic Properties of the Film Enhanced by Introducing Oxygen Vacancies to Crystalline Tungsten Oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **641**, Article ID: 128615. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128615>
- [40] Peng, M., Zhang, Y., Song, L., Wu, L., Zhang, Y. and Hu, X. (2017) Electrochemical Stability Properties of Titanium-Doped WO₃ Electrochromic Thin Films. *Surface Engineering*, **33**, 305-309. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1255405>
- [41] Arvizu, M.A., Triana, C.A., Stefanov, B.I., Granqvist, C.G. and Niklasson, G.A. (2014) Electrochromism in Sputter-Deposited W-Ti Oxide Films: Durability Enhancement Due to Ti. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **125**, 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.037>
- [42] Porqueras, I. and Bertran, E. (2000) Efficiency of Li Doping on Electrochromic WO₃ Thin Films. *Thin Solid Films*, **377**, 129-133. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01424-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01424-3)
- [43] 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>
- [44] Nie, S., Ruan, M., Lian, Y., Zhao, L., Shi, J. and Liu, Z. (2024) Enhanced Electrochromic Properties and Amphoteric Coloration of V-Doped WO₃ Supported by Electronic Structure Optimization and Oxygen Vacancy-Mediated Li⁺

- Capture Structures. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 13572-13584. <https://doi.org/10.1039/d4tc01819b>
- [45] Karuppasamy, A. (2015) Electrochromism and Photocatalysis in Dendrite Structured Ti: WO₃ Thin Films Grown by Sputtering. *Applied Surface Science*, **359**, 841-846. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.020>
- [46] Karaca, G.Y., Eren, E., Cogal, G.C., Uygun, E., Oksuz, L. and Uygun Oksuz, A. (2019) Enhanced Electrochromic Characteristics Induced by Au/PEDOT/Pt Microtubes in WO₃ Based Electrochromic Devices. *Optical Materials*, **88**, 472-478. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.052>
- [47] Yin, Y., Zhu, Y., Liao, P., Yuan, X., Jia, J., Lan, C., *et al.* (2024) Co-sputtering Construction of Gd-Doped WO₃ Nano-Stalagmites Film for Bi-Functional Electrochromic and Energy Storage Applications. *Chemical Engineering Journal*, **487**, Article ID: 150615. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150615>
- [48] Wang, Y., Shen, G., Tang, T., Zeng, J., Sagar, R.U.R., Qi, X., *et al.* (2022) Construction of Doped-Rare Earth (Ce, Eu, Sm, Gd) WO₃ Porous Nanofilm for Superior Electrochromic and Energy Storage Windows. *Electrochimica Acta*, **412**, Article ID: 140099. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140099>
- [49] Zhang, S., Rao, A., Lin, K., Yao, Q., Niu, C., Wang, L., *et al.* (2024) Dynamic Multicolor Electrochromic Skin in High-Brightness Flexible WO₃/Au Asymmetric Fabry-Perot Nanocavity Fabricated on Nylon 66 Porous Substrate. *Ceramics International*, **50**, 41557-41568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.006>
- [50] Yin, Y., Lan, C., Guo, H. and Li, C. (2016) Reactive Sputter Deposition of WO₃/Ag/WO₃ Film for Indium Tin Oxide (ITO)-Free Electrochromic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 3861-3867. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10665>
- [51] Yin, Y., Gao, T., Xu, Q., Cao, G., Chen, Q., Zhu, H., *et al.* (2020) Electrochromic and Energy Storage Bifunctional Gd-Doped WO₃/Ag/WO₃ Films. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 10973-10982. <https://doi.org/10.1039/d0ta02079f>