

聚合物前驱体法制备 WO_3 薄膜的电致变色性能

初文静¹, 林俊良¹, 郑友伟¹, 林金锡¹, 林金汉¹, 邱建华²

¹常州亚玛顿股份有限公司光电玻璃省重点实验室, 江苏 常州 213000;

²常州大学江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213000

摘要 以偏钨酸铵为钨源, Pluronic F127 为配位聚合物, 在 FTO 导电玻璃上制备了 WO_3 薄膜, 研究了配位聚合物含量对 WO_3 薄膜电致变色性能的影响。实验结果表明, 制备的 WO_3 薄膜属于立方晶相; 随着 Pluronic F127 含量的增大, WO_3 薄膜表面粗糙度增大, 电荷容量先增大后减小; 当 Pluronic F127 的含量为 26% 时, WO_3 薄膜的电荷容量最大, 电致变色性能最好, 可见光区域的透光率光学调制范围达到 62.68%, 光学密度差达到 0.864, 且着色态的太阳能总透射率低于褪色态的, 制备的薄膜具有较好的节能效果。

关键词 材料; 薄膜; 聚合物前驱体; 三氧化钨; 电致变色性能; 电荷容量

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0216002

Electrochromic Performance of WO_3 Films Prepared by Polymeric Precursor Method

Chu Wenjing¹, Lin Chunliang¹, Zheng Youwei¹, Lin Jinxi¹, Lin Jinhan¹, Qiu Jianhua²

¹Provincial Photoelectric Glass Key Laboratory, Changzhou Almaden CO., Ltd.,
Changzhou, Jiangsu 213000, China;

²Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,
Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213000, China

Abstract The WO_3 films are prepared on the substrate of FTO conductive glass by using the ammonium metatungstate as the tungsten source and Pluronic F127 as the coordination polymer. The influence of the coordination polymer on the electrochromic performance of WO_3 films is investigated. The experimental results show that the WO_3 films have a cubic crystal structure. With the increase of the Pluronic F127 content, the WO_3 film roughness increases, and the charge capacity increases first and then decreases. When the Pluronic F127 content is 26%, the charge capacity of the WO_3 thin films is the largest, and the electrochromic performance is the best. The optical modulation range is up to 62.68% and the optical density difference is up to 0.864 in the visible region. Meanwhile, the total solar energy transmittance in the colored state is lower than that in the bleached state. The prepared thin films have a good energy saving effect.

Key words materials; thin films; polymeric precursor; tungsten oxide; electrochromic performance; charge capacity

OCIS codes 160.2100; 230.2090; 310.3840; 310.6860

1 引 言

当前, 我国的建筑能耗约占社会总能耗的 28%。窗户是建筑物能量损失的主要途径, 普通玻璃平均传热系数为 $3.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 隔热性较差, 这导致了我国建筑的高能耗^[1]。使用节能玻璃是解决该问题的方法之一。电致变色玻璃是一种将普通玻璃和电致变色系统相结合的智能节能玻璃, 可根

据外部环境变化, 通过调节电压或电流改变颜色, 从而达到主动控制入射到室内光能量的目的。

WO_3 膜因具有电化学循环可逆性好、光学密度差大、着色效率高、响应时间短, 以及记忆时间和循环寿命长等特性, 被广泛应用于电致变色智能窗中^[2]。制备 WO_3 薄膜的方法有溶胶-凝胶法^[3-4]、真空蒸镀法^[5]、阳极氧化法^[6]和磁控溅射法^[7-8]等。其中, 溶胶-凝胶法中的聚合物前驱体法具有工艺简

收稿日期: 2017-07-31; 收到修改稿日期: 2017-09-21

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJD430006)

作者简介: 初文静(1989—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事光电材料方面的研究。E-mail: wjchu@czamd.com

单、成本低廉等优点。目前,关于聚合物前驱体法制备 WO₃薄膜的光学性能和光致发光性能的研究较多^[9-10],而对电致变色性能的研究相对较少。研究发现,通过调整膜层的组份和微观结构,可以改善 WO₃膜层的光学特性和电致变色性能^[11-12]。

本文以偏钨酸铵(AMT)为钨源,Pluronic F127为配位聚合物,在 FTO 导电玻璃上制备了均匀的 WO₃薄膜,通过调整 Pluronic F127 的含量(质量分数,全文同),优化了 WO₃薄膜的电致变色性能。

2 实 验

2.1 样品制备

实验采用上海阿拉丁公司生产的 AMT 与美国 Sigma-Aldrich 公司生产的 Pluronic F127。室温下,称取 4 g 的 AMT,将其溶于一定量的去离子水中,并加入不同含量的三嵌段共聚物 Pluronic F127,搅拌至溶解。将溶液水浴加热至 40 °C,静置 24 h。镀膜前,在 45 °C 下,采用清洁剂对 FTO 进行超声清洗 30 min,再用流动的去离子水对 FTO 进行超声清洗 30 min,之后分别用去离子水、乙醇和丙酮对 FTO 进行超声清洗,最后采用 N₂吹干。

采用旋涂法镀膜,根据 Pluronic F127 的含量选择不同的转速和时间,以制备相同厚度的 WO₃薄膜,样品厚度偏差控制在 ±7 nm 以内。1 号、2 号、3 号、4 号和 5 号样品的第一段旋涂转速均为 2000 r·min⁻¹,时间均为 20 s,第二段旋涂的转速分别为 2500,4000,6000,7000,8000 r·min⁻¹,时间分别为 20,30,30,30,40 s。将样品溶液旋涂结束后,静置 10 min,再将其置于高温箱中,在 100 °C 下干燥 30 min,之后在 400 °C 下煅烧 1 h,最后自然冷却至室温,取出制备的 WO₃薄膜。表 1 所示为聚合物前驱体溶液的成分、实验条件及膜层厚度,其中 Pluronic F127 的质量分数指的是 Pluronic F127 的质量与 AMT 和 Pluronic F127 质量之和的比值。

表 1 聚合物前驱体溶液的成分、实验条件及膜层厚度

Table 1 Compositions of polymeric precursor solution, experimental conditions and film thicknesses

Sample number	Mass of AMT /g	Volume of deionized water /mL	Mass fraction of Pluronic F127 /%	Thickness of films /nm
1	4	8	16	333.7
2	4	8	20	338.6
3	4	8	26	335.1
4	4	8	29	340.7
5	4	8	31	347.5

2.2 测试与表征

采用日本理学公司生产的 D-MAX-2500 型 X 射线衍射(XRD)仪测试材料的物相,采用日本尼康公司生产的 LV100D-U 型显微镜测试 WO₃薄膜的表面形貌,采用日本小坂公司生产的 ET-4000M 型台阶仪测试样品的厚度和粗糙度,采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda-950 型分光光度计测试样品的透光率和反射率,采用德国 Zahner 公司生产的 Zennium 型电化学工作站测试样品的电致变色性能、循环寿命及循环伏安特性等。进行变色性能、循环寿命和循环伏安测试时,以 WO₃薄膜为工作电极,Pt 为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,在含有高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中进行。所有测试均在室温环境下进行。

Debye-Scherrer 公式为

$$D = \frac{0.89\lambda_x}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

式中 D 为晶粒尺寸; λ_x 为 X 射线波长,其值为 0.1541 nm; β 为半峰全宽; θ 为衍射角度。根据 X 射线衍射仪的测试结果及 Debye-Scherrer 公式计算 WO₃的晶粒尺寸。WO₃薄膜的光学调制范围和光学密度差的计算方法为

$$\Delta T = T_b - T_c, \quad (2)$$

$$\Delta D = \lg\left(\frac{T_b}{T_c}\right), \quad (3)$$

$$\Delta R = R_c - R_b, \quad (4)$$

$$T_L + R_L + A_L = 1, \quad (5)$$

式中 ΔT 为光学调制范围, T_b 为 WO₃的褪色态透光率, T_c 为 WO₃的着色态透光率, ΔD 为光学密度差, R_c 为 WO₃的着色态反射率, R_b 为 WO₃的褪色态反射率, T_L 为透光率, R_L 为反射率, A_L 为吸收率。

电致变色玻璃的节能效果评价方法为

$$\epsilon(T) = \frac{\int_{300}^{2500} \epsilon(\lambda, T) M_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{300}^{2500} M_b(\lambda, T) d\lambda}, \quad (6)$$

$$\epsilon(\lambda, T) = \frac{M(\lambda, T)}{M_b(\lambda, T)} = A(\lambda, T), \quad (7)$$

$$M_b(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1}, \quad (8)$$

$$g = T_L + q_i, \quad (9)$$

$$q_i = A_L \times \frac{h_i}{h_i + h_e}, \quad (10)$$

$$h_i = 3.6 + \frac{4.4\epsilon_i(T)}{0.83}, \quad (11)$$

$$\epsilon_i(T) = \epsilon(T) \cdot \kappa, \quad (12)$$

式中 $\epsilon(T)$ 为垂直辐射率; $\epsilon(\lambda, T)$ 为垂直辐射率光谱; $M_b(\lambda, T)$ 为黑体的辐射光谱; $M(\lambda, T)$ 为物体的辐射光谱; $A(\lambda, T)$ 为物体的吸收光谱; C_1 为黑体第一辐射常数, 其值为 $3.7415 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4 \cdot \text{m}^{-2}$; C_2 为黑体第二辐射常数, 其值为 $1.4388 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$; λ 为波长; T 为温度; g 为太阳能总透射比; q_i 为样品向室内侧的二次热传递系数; h_i 为内侧表面热传递系数; h_e 为外侧表面热传递系数, 其值为 $23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; $\epsilon_i(T)$ 为半球辐射率; κ 为相应的玻璃表面系数, 涂有金属氧化物膜的玻璃表面系数为 0.94。由克希霍夫定律和黑体概念可以得出(7)式。(8)式为普朗克公式, 给出了黑体辐射光谱。将(7)、(8)式代入(6)式, 可得到不同温度下的垂直辐射率, 根据(9)~(12)式可得出不同温度下, 着色态和褪色态对应的室内太阳能总透射比。通过对比太阳能总透射比, 即可评价电致变色玻璃的节能效果。

3 结果与讨论

3.1 不同配比 WO_3 薄膜的晶型分析

图 1 所示为标准 WO_3 、FTO 及不同配比 WO_3 薄膜的 XRD 图谱。可以看出, 不同配比 WO_3 薄膜的 XRD 图谱除了有 FTO 的特征峰, 在衍射角度为 24.02° 、 42.16° 、 49.14° 和 61.22° 的位置处有衍射峰, 对应立方晶相 WO_3 的峰位置与文献报道一致^[10]。不同配比 WO_3 薄膜的晶型都是立方晶相, 这说明配比对 WO_3 的晶型结构没有影响。计算得到的不同配比 WO_3 薄膜的晶粒尺寸如表 2 所示。可以看出, 不同配比 WO_3 薄膜的晶粒尺寸差异不大。综上所述, 不同配比 WO_3 薄膜的电致变色性能差异不是由晶型结构和晶粒尺寸导致的。

3.2 不同配比 WO_3 薄膜的形貌及粗糙度

图 2 所示为不同配比 WO_3 薄膜的表面形貌。1~5 号样品的表面粗糙度分别为 0.005, 0.008, 0.016, 0.023, 0.036 μm 。可以看出, Pluronic F127 的含量越多, 薄膜表面粗糙度越大。随着 Pluronic F127 含量的增加, Pluronic F127 经煅烧后被分解, WO_3 膜层留下的孔隙增多, 故表面粗糙度增大。

3.3 不同配比 WO_3 薄膜的电化学分析

电致变色过程是质子、电子注入和迁出的过程, 故电荷容量越大, 材料的电致变色效果越明显, 光学密度差越大。聚合物前驱体溶液配比不同, 制备的 WO_3 薄膜微观结构也存在差异。为了研究不同配比 WO_3 薄膜在电致变色性能上的差异, 采用循环伏安法和双电位阶跃计时电流法对样品进行测试。不

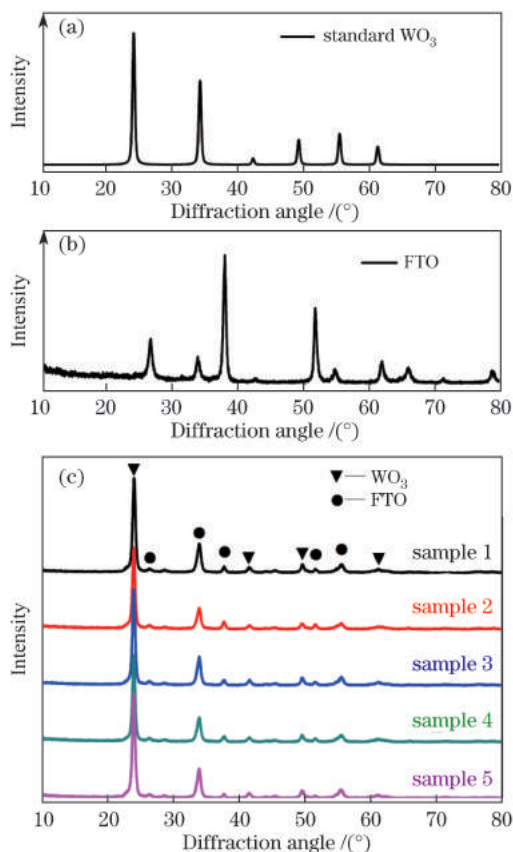


图 1 (a)标准 WO_3 、(b)FTO 及(c)不同配比 WO_3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) standard WO_3 , (b) FTO, and (c) WO_3 films with different mixture ratios

表 2 计算得到的不同配比 WO_3 薄膜的晶粒尺寸
Table 2 Grain sizes of WO_3 films with different mixture ratios obtained by calculation

Sample number	1	2	3	4	5
Grain size /nm	16.15	17.06	17.16	17.25	16.23

同配比 WO_3 薄膜的循环伏安曲线和双电位阶跃计时电流曲线如图 3 所示。不同配比 WO_3 膜层的结构示意图如图 4 所示。

循环伏安测试曲线的扫描速率是 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 曲线所围面积代表薄膜的离子注入量(即薄膜储存离子的能力)^[13]。从图 3(a)中可以看出, 随着聚合物含量的增大, 曲线所围面积先增大后减小, 3 号样品循环伏安曲线所围面积最大, 故电荷容量最大。双电位阶跃计时电流曲线可以表征着色褪色循环过程的电流变化情况^[14], 从图 3(b)中可以看出, 随聚合物含量的增加, 电流先增大后减小, 3 号样品的电流最大, 对应的电荷容量最大, 与循环伏安测试结果一致。综上所述, 3 号样品的电荷容量最大, 故采用相应的配比进行后续的电致变色性能测试。

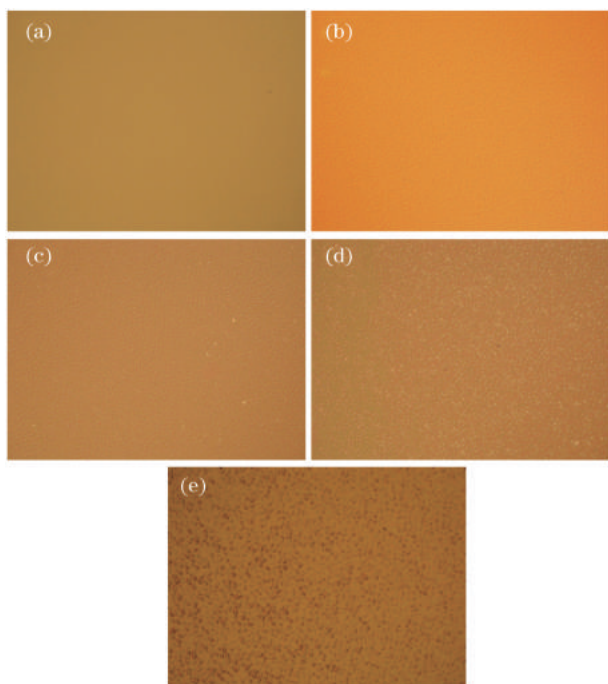


图 2 不同配比 WO_3 薄膜的表面形貌。(a) 1 号样品; (b) 2 号样品; (c) 3 号样品; (d) 4 号样品; (e) 5 号样品
Fig. 2 Surface morphologies of WO_3 films with different mixture ratios. (a) Sample 1; (b) sample 2;

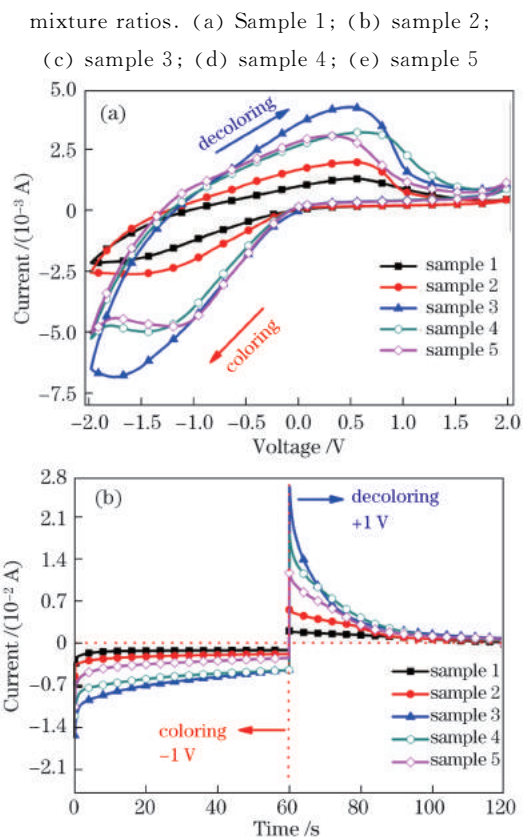


图 3 不同配比 WO_3 薄膜的 (a) 循环伏安曲线和 (b) 双电位阶跃计时电流曲线

Fig. 3 (a) Cyclic voltammograms and (b) double potential step current curves of WO_3 films with different mixture ratios

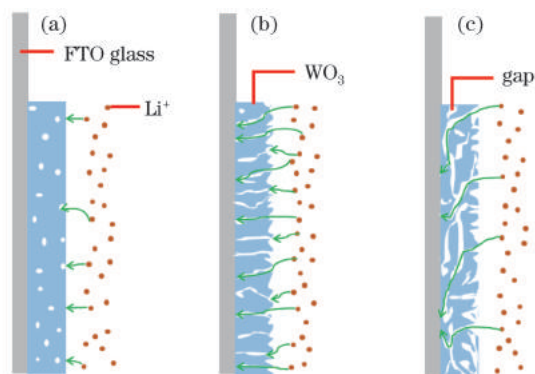


图 4 不同配比 WO_3 膜层的结构示意图。

(a) 聚合物含量较小; (b) 聚合物含量适中; (c) 聚合物含量较大
Fig. 4 Structural diagrams of WO_3 films with different mixture ratios. (a) Low polymer content; (b) moderate polymer content; (c) high polymer content

当聚合物含量较小时,制备的 WO_3 薄膜的膜层孔隙少而密,如图 4(a) 所示, Li^+ 的迁移阻力大,电荷容量较小。当聚合物含量适中时,制备的 WO_3 薄膜的膜层孔隙大小和数量适中,如图 4(b) 所示, Li^+ 迁移阻力小,故电荷容量大。当聚合物含量过大时,制备的 WO_3 薄膜的膜层孔隙较多且较大,如图 4(c) 所示,故 Li^+ 的迁移路径相对较长,且 WO_3 含量相对较小,所需 Li^+ 含量变小,故电荷容量减小。另外,当电压为 -2 V 时,电子和 Li^+ 注入,发生 W^{6+} 到 W^{5+} 的还原,出现着色现象;当电压为 2 V 时,电子和 Li^+ 迁出,发生 W^{5+} 到 W^{6+} 的氧化,出现褪色现象。着色和褪色过程的氧化还原反应式为 $\text{WO}_3 |_{(\text{transparent})} + x \text{Li}^+ + x e^- \leftrightarrow \text{Li}_x \text{WO}_3 |_{(\text{blue})}$, 其中 x 为物质的量。

3.4 WO_3 薄膜的电致变色性能

电致变色器件主要有三个特点:1)主动控制,可以随时调控器件状态;2)隐私性,着色状态的可见光透光率极小;3)节能,着色状态的可见光和红外光阻隔能力强。图 5 所示为着色态和褪色态 WO_3 薄膜的透光率谱和反射率谱。表 3 所示为 WO_3 薄膜的主要光学性能参数,其中 T_{Solar} 、 T_{Light} 、 T_{IR} 分别为全光谱区域 ($300 \sim 2500\text{ nm}$)、可见光区域 ($380 \sim 780\text{ nm}$) 和红外光区域 ($780 \sim 2500\text{ nm}$) 的透光率, ΔT_{Light} 为全光谱区域的光学调制范围, ΔD_{Solar} 、 ΔD_{Light} 、 ΔD_{IR} 分别为全光谱区域、可见光区域和红外光区域的光学密度差。可以看出,在可见光区域, WO_3 薄膜的光学调制范围高达 62.68% ,光学密度差达 0.864 ,着色态的透光率低至 9.92% ,说明 WO_3 薄膜在着色状态具有较好的隐私性。另外,在红外光区域, WO_3 薄膜的光学密度差高达 2.656 ,着色状

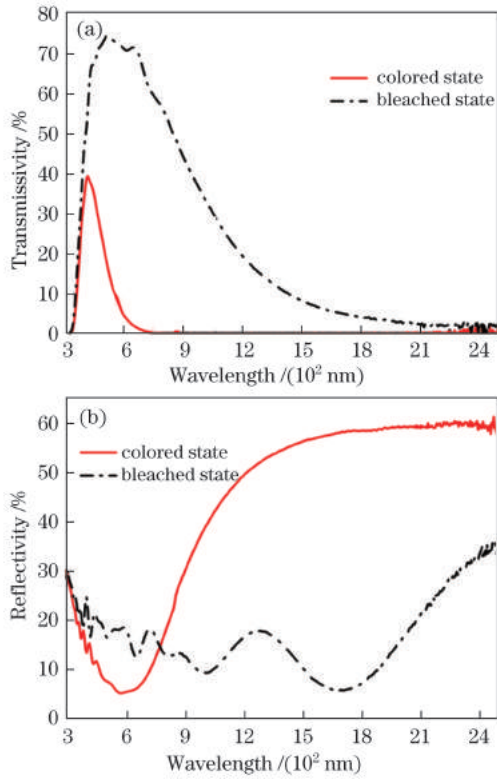


图 5 着色态和褪色态 WO_3 薄膜的
(a)透光谱和(b)反射率谱

Fig. 5 (a) Transmittance spectrum and (b) reflectance spectrum of WO_3 films under colored and bleached states

态下进入室内的红外光线几乎为 0,说明着色状态的薄膜对红外光区域的阻挡能力极强。以上参数均按照 ISO9050 标准测定。

图 6 所示为 WO_3 薄膜的吸收率谱和辐射谱,其中 M 为辐照度。温度为 298 K 时 WO_3 薄膜的光学性能参数如表 4 所示,温度为 323 K 时 WO_3 薄膜的

光学性能参数如表 5 所示,其中 R_{Solar} 、 A_{Solar} 分别为全光谱区域的反射率和吸收率。可以看出,着色态的室内太阳能总透射比为 22.22%,褪色态的室内太阳能总透射比为 57.51%。结果表明,着色态的薄膜具有很好的隔热效果,可减小夏天的空调负荷;褪色态的室内太阳能总透射比大,可减小冬季采暖的能耗,具有很好的节能效果。

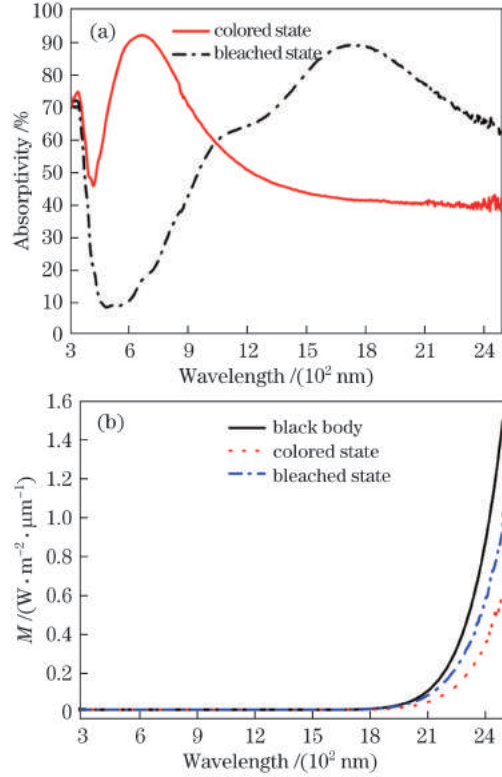


图 6 WO_3 薄膜的 (a)吸收率谱和 (b)辐射谱

Fig. 6 (a) Absorbance spectrum and (b) radiation spectrum of WO_3 films

表 3 WO_3 薄膜的主要光学性能参数

Table 3 Main optical performance parameters of WO_3 films

State	$T_{\text{Solar}} / \%$	$T_{\text{Light}} / \%$	$T_{\text{IR}} / \%$	$\Delta T_{\text{Light}} / \%$	ΔD_{Solar}	ΔD_{Light}	ΔD_{IR}
Bleached state	49.51	72.60	31.68	62.68	0.749	0.864	2.656
Colored state	8.83	9.92	0.07				

表 4 温度为 298 K 时 WO_3 薄膜的光学性能参数

Table 4 Optical performance parameters of WO_3 films under temperature of 298 K

State	$T_{\text{Solar}} / \%$	$R_{\text{Solar}} / \%$	$A_{\text{Solar}} / \%$	ϵ_i	$q_i / \%$	$g / \%$
Bleached state	49.51	15.98	34.51	0.6270	7.99	57.50
Colored state	8.83	22.82	68.35	0.3777	13.39	22.22

表 5 温度为 323 K 时 WO_3 薄膜的光学性能参数

Table 5 Optical performance parameters of WO_3 films under temperature of 323 K

State	$T_{\text{Solar}} / \%$	$R_{\text{Solar}} / \%$	$A_{\text{Solar}} / \%$	ϵ_i	$q_i / \%$	$g / \%$
Bleached state	49.51	15.98	34.51	0.6309	8.00	57.51
Colored state	8.83	22.82	68.35	0.3777	13.39	22.22

溶胶-凝胶法制备 WO_3 主要包括 5 种方法,分别为钨粉的过氧化聚钨酸法(Method 1)^[15]、钨酸盐的离子交换法(Method 2)^[16]、氯化钨的醇解法(Method 3)^[17]、钨酸的过氧化聚钨酸法(Method 4)^[18]和聚合物前驱体法(Method 5)。不同方法制

备的 WO_3 薄膜在可见光区域的光学调制范围和光学密度差如表 6 所示,可以看出,聚合物前驱体法制备的 WO_3 薄膜的光学调制范围和光学密度差明显高于其他方法,说明聚合物前驱体法在制备 WO_3 电致变色薄膜方面具有明显优势。

表 6 不同方法制备的 WO_3 薄膜在可见光区域的光学调制范围和光学密度差

Table 6 Optical modulation range and optical density difference in visible region of WO_3 films prepared by different methods

Method	Method 1	Method 2	Method 3	Method 4	Method 5
$\Delta T_{\text{Light}} / \%$	52.33	23	40	42.9	62.68
ΔD_{Light}	0.687	0.179	0.225	0.354	0.864

采用双电位阶跃计时电流曲线测试 WO_3 的循环寿命^[19]。 WO_3 薄膜着-褪色过程中电流随时间的变化如图 7 所示。可以看出,经过 900 次循环,电流变化小于 1%,无明显的减小趋势。

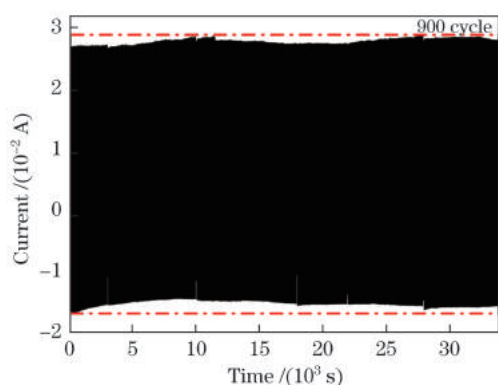


图 7 着-褪色过程中电流随时间的变化

Fig. 7 Current versus time in colored and bleached processes

4 结 论

以 AMT 为钨源, Pluronic F127 为配位聚合物,采用聚合物前驱体法在 FTO 导电玻璃上制备了膜层质量优异的立方相 WO_3 薄膜。通过调整聚合物前驱体溶液中 Pluronic F127 的含量,优化了 WO_3 薄膜的电致变色性能。得到如下结论。

1) 当 Pluronic F127 含量较小时, WO_3 膜层比较致密, Li^+ 的迁移阻力较大, 电荷容量较小; 当 Pluronic F127 含量增大时, WO_3 膜层逐渐疏松, Li^+ 的迁移阻力减小, 电荷容量增大; 当 Pluronic F127 含量过大时, WO_3 膜层中孔隙增大、增多, Li^+ 迁移路径增长, 电荷容量变小。

2) 聚合物前驱体溶液中 Pluronic F127 的含量为 26% 时, WO_3 薄膜的电致变色性能最佳, 可见光区域的光学调制范围达 62.68%, 光学密度差达 0.864, 具有很好的隐私性; 着色态的室内太阳能总透射比为 22.22%, 褪色态的室内太阳能总透射比为

57.51%, WO_3 电致变色玻璃具有很好的节能效果。

参 考 文 献

- [1] Chen Y, Xu Z, Sun J L, *et al.* Commercialization of large area electrochromic smart glasses: Present and future[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 17(44): 2441-2446.
陈怡, 徐征, 孙金礼, 等. 大面积智能电致变色玻璃的产业化现状及未来[J]. *功能材料*, 2013, 17(44): 2441-2446.
- [2] Sun X L, Fang Y Q, Cao H T. Electrochromic properties of Ta doped tungsten oxide thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(10): 1031001.
孙喜莲, 方燕群, 曹洪涛. 钽掺杂氧化钨薄膜电致变色性能[J]. *光学学报*, 2014, 34(10): 1031001.
- [3] Ozer N, Lampert C M. Electrochromic performance of sol-gel deposited WO_3 - V_2O_5 films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 349(1/2): 205-211.
- [4] Munro B, Conrad P, Kramer S, *et al.* Development of electrochromic cells by the sol-gel process[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 54(1/2/3/4): 131-137.
- [5] Chen Z W, Qiang P F, Yang P H, *et al.* Preparation of tungsten trioxide film by thermal evaporation method and its electrochromic performance[J]. *Journal of Jinan University*, 2014, 35(2): 196-200.
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*, 2014, 35(2): 196-200.
- [6] Zeng J. Study and preparation of porous tungsten oxide gas-sensing thin film based on anodization[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
曾晶. 基于阳极氧化法的多孔氧化钨气敏薄膜的制备与研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [7] Firoozbakht S, Akbarnejad E, Elahi A S, *et al.* Growth and characterization of tungsten oxide thin films using the reactive magnetron sputtering system[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*,

- 2016, 26(4): 889-894.
- [8] Luo L P, Zhao Q N, Liu X, *et al.* Influence of substrate temperatures on the cyclic life of electrochromic tungsten oxide (WO_3) films deposited by reaction DC magnetron sputtering[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(6): 1847-1850.
罗乐平, 赵青南, 刘旭, 等. 基片温度对直流反应磁控溅射法制备氧化钨电致变色材料循环寿命的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1847-1850.
- [9] Li W Z, Li J, Wang X, *et al.* Photoluminescence of nano-structured WO_3 films on different substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1080-1086.
李文章, 李洁, 王旋, 等. 不同衬底上纳米晶 WO_3 薄膜的光致发光特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1080-1086.
- [10] Li W Z, Li J, Wang X, *et al.* Photoelectrochemical properties of cubic tungsten trioxide films obtained by the polymeric precursor method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(9): 2343-2348.
李文章, 李洁, 王旋, 等. 聚合物前驱体法制备立方相 WO_3 薄膜的光电化学性质[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2343-2348.
- [11] Zhang J P, Huang M D, Li Y, *et al.* Effects of RF magnetron sputtering power on structure and properties of the optical vanadium oxide films[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(8): 0807001.
张建鹏, 黄美东, 李园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0807001.
- [12] Zhang Y Y, Zhang X C, Luan M Y, *et al.* Preparation and optical property of NbSiN films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 033101.
张易君, 张栖程, 栾明显, 等. NbSiN 薄膜的制备及光学性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 033101.
- [13] Kattouf B, Ein-Eli Y, Siegmann A, *et al.* Hybrid mesostructured electrodes for fast-switching proton-based solid state electrochromic devices[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 1: 151-159.
- [14] Kraft A, Rottmann M, Heckner K H. Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(4): 469-476.
- [15] Yao Y, Ma L Q, Ding Y, *et al.* Study on process of WO_3 electrochromic thin film deposited by sol-gel method[J]. Electronic Components & Materials, 2009, 28(6): 23-26.
姚妍, 马立群, 丁毅, 等. Sol-gel 法制备 WO_3 电致变色薄膜的工艺研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(6): 23-26.
- [16] Ye H, Li X Y. Preparation of amorphous tungsten trioxide thin film and electrochromic device by the method of sol-gel process[J]. Acta Optica Sinica, 1999, 19(4): 532-539.
叶辉, 李晓艳. 溶胶-凝胶法制备电致变色薄膜及器件的研究[J]. 光学学报, 1999, 19(4): 532-539.
- [17] Cheng W, Baudrin E, Dunn B, *et al.* Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11: 92-97.
- [18] Li H Z, Chen J W, Cui M Q, *et al.* Spray coated ultrathin films from aqueous tungsten molybdenum oxide nanoparticle ink for high contrast electrochromic applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2016, 4: 33-38.
- [19] Huang H, Tian J, Zhang W K, *et al.* Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/ WO_3 complementary electrochromic window[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4281-4286.