

基于多孔 ITO 电极的 WO_3 薄膜的制备及其电致变色性能

杨光, 张楠, 陈舒锦, 王义, 谢安, 严育杰

(厦门理工学院 材料科学与工程学院, 福建省功能材料及应用重点实验室, 厦门 361024)

摘要: 电致变色智能窗可通过调制电致变色材料的光学透过率来调控室外入射光进而实现节能建筑。由于磁控溅射技术具有大面积和均匀沉积的优势, 利用其所制备的非晶三氧化钨(Tungsten Oxide, WO_3)最有实现商业化的潜力。然而, 磁控溅射制备的 WO_3 薄膜本征致密原子结构导致较低的离子传输效率, 因此其电致变色性能远低于溶液法。本研究提出了基于埋层多孔电极制备微结构磁控溅射基 WO_3 薄膜的方法, 从而提高材料的光学调制幅度和响应时间。实验结果表明, 与致密 WO_3 薄膜相比, 通过该方法制备的多孔 WO_3 薄膜展现出显著提升的电致变色性能。当多孔 WO_3 薄膜厚度增加到 300 nm 时, 获得了高达 79.08% 的光学调制幅度, 2.6 s 的着色时间和 2.0 s 的褪色时间, 以及高达 $52.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ 的着色效率。性能提升主要归因于多孔氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)电极和多孔 WO_3 薄膜的协同作用。多孔 ITO 电极可增加与 WO_3 组分的接触面积, 使更多电荷注入 WO_3 薄膜中, 进而促进氧化还原反应过程。此外, 多孔 WO_3 薄膜也增加了与电解液的接触面积, 随之增加了反应活性位点以及缩短了离子扩散路径, 进而加速了离子扩散和迁移过程, 实现了高效的氧化还原反应和快速的离子传输。本工作为制备高性能微纳结构磁控溅射电致变色薄膜提供了一种有效的方法。

关键词: 电致变色; 磁控溅射; ITO 电极; 多孔 WO_3

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0781-09

WO_3 Films Based on Porous ITO Electrodes: Preparation and Electrochromic Property

YANG Guang, ZHANG Nan, CHEN Shujin, WANG Yi, XIE An, YAN Yujie

(Fujian Key Laboratory of Functional Materials and Applications, School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Electrochromic smart windows can regulate indoor light through modulating optical transmittance of electrochromic materials to realize energy-saving buildings. Amorphous tungsten oxide (WO_3) film fabricated by magnetron sputtering technology is the most likely to be industrialized due to its advantages of large-area and uniform deposition. However, electrochromic characteristics of the sputtered WO_3 film lag behind those of the solution-process approach due to inefficient ion transport arising from its intrinsically dense atomic structure. In this work, a strategy to develop microstructured magnetron-sputtered WO_3 films by introducing the buried porous electrodes to improve the optical modulation and response time was proposed. The results demonstrate that the porous sputtered WO_3 films

收稿日期: 2024-12-23; 收到修改稿日期: 2025-01-23; 网络出版日期: 2025-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(62304189); 福建省自然科学基金(2023J011450, 2024J011211)

National Natural Science Foundation of China (62304189); Natural Science Foundation of Fujian Province (2023J011450, 2024J011211)

作者简介: 杨光(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: yangguang@stu.xmut.edu.cn

YANG Guang (2000-), male, Master candidate. E-mail: yangguang@stu.xmut.edu.cn

通信作者: 严育杰, 副教授. E-mail: yujieyan@xmut.edu.cn; 王义, 讲师. E-mail: yiwang@xmut.edu.cn

YAN Yujie, associate professor. E-mail: yujieyan@xmut.edu.cn; WANG Yi, lecturer. E-mail: yiwang@xmut.edu.cn

prepared by this method exhibit significantly enhanced electrochromic characteristics compared with the dense WO_3 films. When thickness of the porous WO_3 increased to 300 nm, the optimized electrochromic characteristics were achieved, with a remarkable optical modulation of up to 79.08%, coloring and bleaching times of only 2.6 and 2.0 s, and a high coloring efficiency of $52.5 \text{ cm}^2/\text{C}$. The improved performance is mainly attributed to synergistic effect of the porous indium tin oxide (ITO) electrode and the porous WO_3 film. The porous ITO electrode can increase the surface area with the increased WO_3 component and then increase electronic charges, facilitating the redox reaction process. Moreover, the porous WO_3 film offers a larger surface area for the electrolyte, increases reactive active sites and shortens ion diffusion pathway, which accelerates the ion diffusion and migration process, realizing efficient redox reactions and fast ion transport. This work provides an effective method for preparing high-performance micro- and nano-structured sputtered electrochromic films.

Key words: electrochromism; magnetron sputtering; ITO electrode; porous WO_3

随着全球对能源效率和环境保护需求的增加,电致变色材料因其在调节光透过率、颜色变化以及节能方面的潜力^[1],成为当前材料科学领域的研究热点。电致变色材料能够通过施加电场改变其光学特性,从而在智能窗户、低能耗显示器、可调光镜等领域具有广泛的应用前景,其中 WO_3 作为一种典型的电致变色材料,其电致变色性能备受关注^[2]。

WO_3 薄膜电致变色的主要机理是阳离子(M^+)和电子(e^-)嵌入/抽取而产生的晶体结构改变使颜色发生变化,其电化学反应遵循以下反应式:



反应式中的 e^- 主要通过电极注入 WO_3 薄膜,为氧化还原反应提供电子电荷^[3-4]。因此,电极的导电性和结构必然影响电致变色的氧化还原反应过程。目前,主要采用平整的 ITO 薄膜作为透明电极,其电荷的注入仅发生在 ITO/ WO_3 的接触平面,导致电荷注入效率受限。此外,如何提高阳离子嵌入 WO_3 薄膜内的速度和数量也是提高电致变色性能的重要科学问题。Meng 等^[5]通过添加发泡剂来制备多孔钛掺杂 WO_3 薄膜,其显示出优异的电致变色性能,包括高的光学调制幅度(在 633 nm 处为 84.9%)以及快速的响应时间(着色 2.1 s 和褪色 6.0 s)。而 Zhang 等^[6]报道了一种使用电沉积法制备的非晶态多孔 WO_3 薄膜。由于非晶态电致变色材料不经历缓慢的相变过程,从而表现出较短的着色时间和褪色时间,分别为 6.4 和 7.2 s,并且在 633 nm 处具有 75.7% 的高光学调制幅度。Zhou 等^[7]同样使用电沉积法制备了一种多孔结构的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜,在波长 550 nm 处具有 86.3% 的高光学调制幅度, $178.8 \text{ cm}^2/\text{C}$ 的高着色效率,以及 4.7 s 的着色响应时间和 12.8 s 的褪色响应时间。相较于致密 WO_3 薄膜,上述方法所制备的多孔 WO_3 薄膜在光学调制幅度方面有着不错的提

升。尽管溶液法是目前制备多孔薄膜的主要方法,并且也表现出显著提升的电致变色性能,但其存在重复性较差、与基底的附着性较低、可拓展性不高,以及不易大面积制备等缺点^[8]。相比之下,磁控溅射法制备的薄膜具有致密性高、附着性好以及高可控性等优点,有效克服了溶液法制备的多孔薄膜的缺点。如 Zhao 等^[9]通过射频磁控溅射法制备了结晶度可控的 WO_3 薄膜,该薄膜在波长 1000 nm 处的光学调制幅度可达 72.5%,但其变色响应时间(着色 5.3 s,褪色 3.0 s)还有一定的提升空间。然而,制备具有微结构的磁控溅射薄膜仍然是一个重大挑战,特别是其致密的形貌结构严重影响阳离子的嵌入和抽取过程,进而导致较低的电致变色性能^[10-11]。因此,当前磁控溅射法制备的电致变色薄膜的光电性能远低于溶液法制备的微结构电致变色薄膜。

本研究通过聚苯乙烯(Polystyrene, PS)微球作为牺牲模板制备了多孔 ITO 薄膜,接着使用磁控溅射法在多孔 ITO 上制备 WO_3 ,随之巧妙形成多孔 WO_3 形貌。最终,与致密薄膜相比,该多孔 WO_3 薄膜的电致变色性能显著提高,其中最佳光学调制幅度高达 79.08%,着色/褪色时间仅为 2.6 s/2.0 s,同时具有 $52.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ 的着色效率。

1 实验方法

1.1 化学试剂

所有化学品均购自国药集团化学试剂有限公司,且使用前未经任何处理。主要试剂:丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 分析纯)、无水乙醇、去离子水、PS 微球溶液($(\text{C}_8\text{H}_8)_n$, 分析纯)、甲苯(C_7H_8 , 分析纯)、二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 分析纯)。实验中所使用的氟掺杂氧化锡(F-doped Tin Oxide, FTO)透明导电玻璃购自华南湘

城科技, ITO靶材(99.99%)和W靶材(99.99%)均购自合纵新材。

1.2 致密与多孔 WO₃ 薄膜的制备

取 0.048 mL 质量浓度为 50 mg/mL 的不同粒径(400、600 和 800 nm)的 PS 微球溶液, 与 0.552 mL 无水乙醇混合, 在 45 °C 水浴中超声 20 min, 得到旋涂前驱体溶液, 并将此溶液旋涂在依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗的 FTO 导电玻璃上。在溅射开始时, 将真空室抽真空至 2×10^{-3} Pa, 引入纯 Ar 气体, 使腔室压力降低至 1 Pa。在每次沉积前, 使用纯 Ar 气氛进行 10 min 的预溅射以消除来自靶材的污染。在 Ar(60 sccm, sccm: Standard Cubic Centimeter Per Minute)和 O₂(0 sccm)气氛下沉积 ITO 薄膜, ITO 靶材的直流输出功率为 120 W。在整个溅射过程中, 衬底以 10 r/min 的速度低速旋转, 以确保薄膜的均匀性。膜厚控制在 200 nm 左右, 膜厚误差在 10% 以内。溅射完成后, 将 ITO 薄膜置于 300 °C 马弗炉中, 退火 2 h。再将退火后的 ITO 玻璃置于体积比为 1:1 的甲苯和二甲基甲酰胺混合溶液中, 静置 24 h, 以去除 PS 微球。随后在 110 °C 真空干燥箱中保持 5 h, 去除薄膜表面残留的混合溶液, 得到多孔 ITO 薄膜。

将制备好的致密和多孔的 ITO 薄膜放置于腔体内, 抽真空至 2×10^{-3} Pa。在 Ar(30 sccm)和 O₂(15 sccm)气氛下沉积 WO₃ 薄膜, 整个溅射过程的腔室压力控制在 2.5 Pa。W 靶材的直流输出功率为 200 W。溅射完成后得到致密和多孔的 WO₃ 薄膜。

制备工艺流程见图 1。

1.3 测试与表征

采用德国 ZEISS 公司的 Sigma 500 场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)表征多孔 WO₃ 薄膜的微观形貌。采用美国的 CHI 760E 电化学工作站以及日本岛津公司的 UV-2700 可见分光光度计测试薄膜的电化学性能和电致变色性能。采用三电极体系进行测试, 对电极为铂片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 工作电极为 WO₃ 薄膜, 电解液为 1 mol/L LiClO₄ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 多孔 WO₃ 薄膜的结构与形貌分析

图 2 为多孔 ITO 薄膜与多孔和致密 WO₃ 薄膜的 SEM 照片以及对应的元素能谱(EDS)图。直径为 600 nm 的多孔 ITO 薄膜表现出较为均匀的多孔结构, 且孔隙明显。通过 In 和 Sn 的元素 EDS 图可以看出, 薄膜成分分布较为均匀, 且基本没有其它杂质。在此基础上制备的多孔(图 2(g))和致密(图 2(i))的 WO₃ 薄膜表现出良好的均匀性。其横截面 SEM 照片(图 2(h))显示 FTO、ITO 及 WO₃ 多层复合结构也表现出良好的均匀性, 且与基底附着较好, 为后续制备高性能多孔 WO₃ 薄膜奠定了基础。

2.2 多孔与致密 WO₃ 薄膜的电致变色性能对比

图 3(a)为通过直流磁控溅射法制备的多孔与致

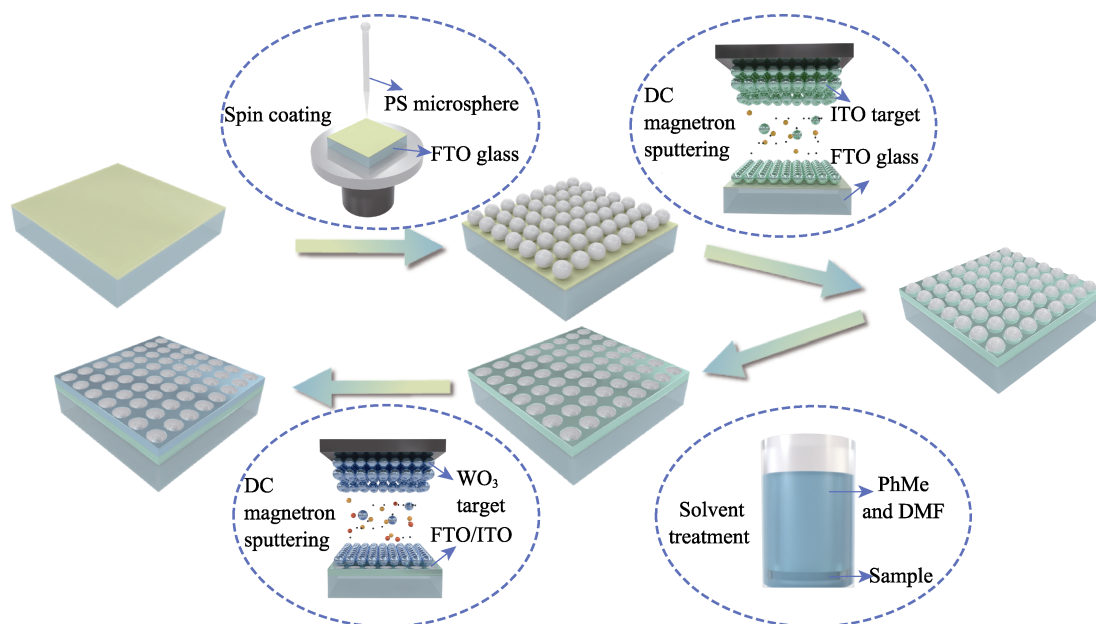


图 1 基于多孔 ITO 电极的 WO₃ 薄膜的制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process flow chart of WO₃ films based on porous ITO electrodes

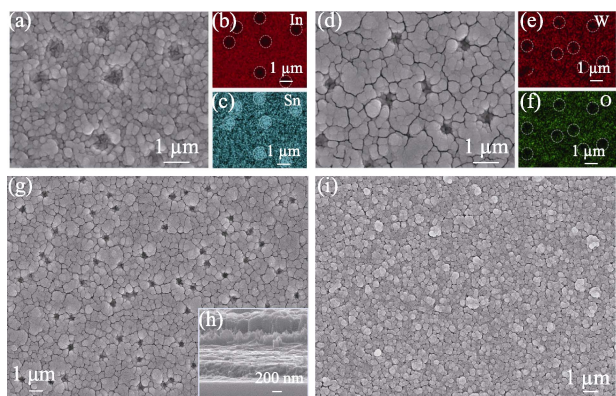


图 2 多孔 ITO 薄膜与多孔和致密 WO_3 薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the porous ITO film and porous and dense WO_3 film

(a) SEM image of porous ITO film; (b, c) SEM-EDS images of In and Sn elements in ITO film; (d) SEM image of porous WO_3 film; (e, f) SEM-EDS images of W and O elements in WO_3 film; (g) SEM image of porous WO_3 film; (h) Cross-sectional SEM image of FTO/ITO/ WO_3 ; (i) SEM image of dense WO_3 film

密 WO_3 薄膜的循环伏安(CV)曲线, 电位扫描速率为 50 mV/s, 电位窗口为-1~1 V, 薄膜均匀变色。结果表明, 相较于致密薄膜, 多孔薄膜的阴极和阳极的峰值电流均有所增加^[12]。

在测试之前, 先表征致密 ITO 和多孔 ITO 薄膜的电导率和光学透过率, 发现其透过率并无区别, 并且电阻率仅差 0.1 Ω/cm , 说明后续性能参数变化

与其复合薄膜的微观电荷/离子动力学有关。在 200~800 nm 波长范围内, 多孔与致密 WO_3 薄膜在着色和褪色状态下的透过率变化如图 3(b)所示, 两者的薄膜厚度均为 300 nm。结果表明, 相比于致密 WO_3 薄膜, 多孔 WO_3 薄膜在光学调制幅度和着色态透过率方面均有所提高。特别是在 700 nm 波长下, 多孔 WO_3 薄膜的光学调制幅度可达到 79.08%。这一测试结果与孔洞密切相关, 孔洞不仅降低了薄膜的折射率, 还使得其折射率呈现一定的梯度分布^[13-14]。

图 3(c)为在电位阶跃循环下多孔与致密 WO_3 薄膜的光学透射响应。多孔 WO_3 薄膜具有更快的变色响应时间(着色时间 2.6 s, 褪色时间 2.0 s), 均显著优于致密 WO_3 薄膜。这一优势与多孔结构提供的更多离子传输通道有关, 其减少了离子扩散路径长度, 并有效降低了离子扩散阻力^[15-16]。优化的离子传输特性加速了电化学反应, 提高了着色反应的动力学性能。利用褪色态透过率(T_b)和着色态透过率(T_c), 计算光度对比率(PCR)和光学调制幅度(ΔT):

$$\text{PCR} = \frac{T_b}{T_c} \quad (2)$$

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (3)$$

着色效率(CE)是除响应时间和光学调制幅度

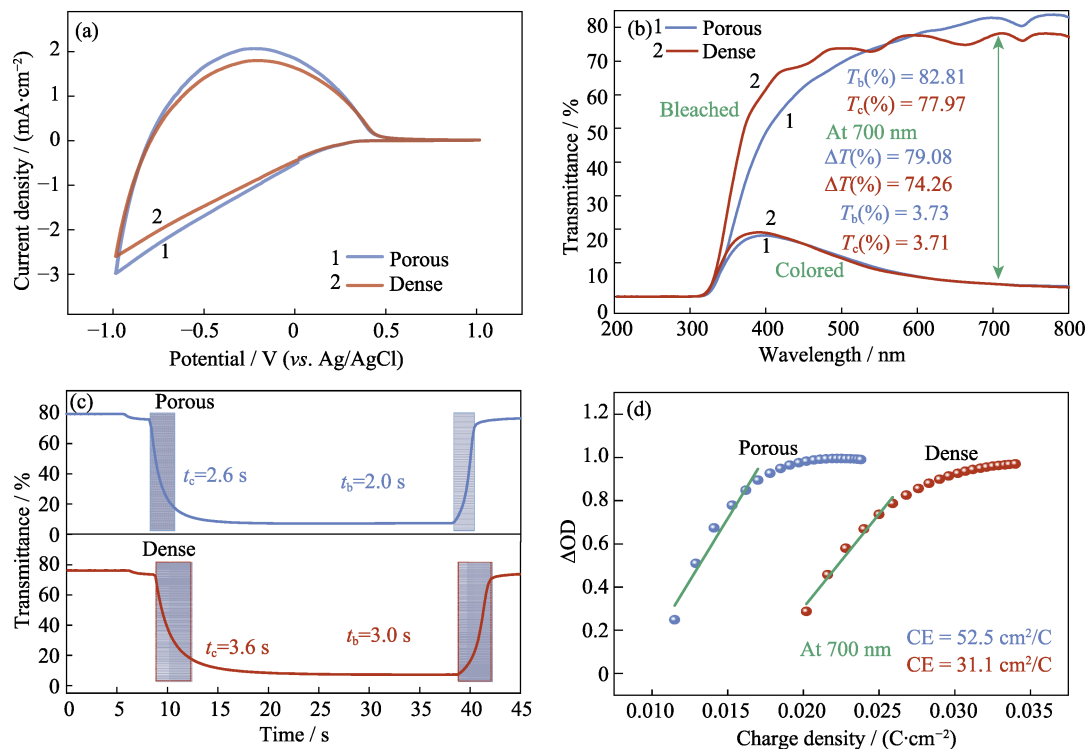


图 3 多孔与致密 WO_3 薄膜的电化学和电致变色性能

Fig. 3 Electrochemical and electrochromic properties of the porous and dense WO_3 films

(a) CV curves at 50 mV/s; (b) Transmittance spectra at the colored and bleached states; (c) *In-situ* transmittance spectra at 700 nm; (d) Optical density variations (ΔOD) with respect to the charge density at 700 nm

之外的另一个关键电致变色参数, 其定义为在特定波长下, 单位面积电致变色层中插入或脱嵌电荷 (ΔQ) 所引起的光密度变化 (ΔOD), 其数值可根据 ΔOD 与单位面积电荷量 (Q) 关系曲线中线性区间的斜率进行计算:

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} = \frac{\lg(T_b/T_c)}{\Delta Q} \quad (4)$$

在电压窗口 ($-1 \sim 1$ V) 下提取的 700 nm 波长处 ΔOD 与电荷密度曲线如图 3(d) 所示, 着色效率提高进一步证实了多孔 WO_3 薄膜在变色过程中的优势。多孔 WO_3 薄膜的 $CE(52.5 \text{ cm}^2/\text{C})$ 明显高于致密 WO_3 薄膜 ($31.1 \text{ cm}^2/\text{C}$)。高 CE 意味着薄膜能够在电场刺激作用下快速且显著地改变颜色。这一优势主要归因于多孔结构显著提高了 WO_3 薄膜的比表面积, 为电解液离子提供了更多反应位点, 进而提高了电荷的利用率。此外, 多孔结构的高表面积和孔洞分布促进了电解液均匀渗透, 薄膜与电解液的接触面积大幅

度增大, 因此提高了薄膜对电解液中离子的响应效率。

2.3 厚度对多孔 WO_3 薄膜电致变色性能的影响

2.3.1 循环伏安曲线

图 4(a) 为不同厚度的多孔 WO_3 薄膜的 CV 曲线, 电位扫描速率为 50 mV/s , 电位窗口为 $-1 \sim 1$ V, 薄膜均匀变色。随着薄膜厚度增大, WO_3 的总量也相应增加, 峰值电流与参与反应的 W 含量呈正相关。较厚的薄膜提供了更多的氧化还原反应位点, 因此电化学反应的总电流随之增加, 导致阴极和阳极的峰值电流增大^[17]。与致密薄膜不同的是, 多孔 WO_3 薄膜的总孔洞体积和比表面积会随着厚度的增加而增加, 有效增大了与电解液接触的活性面积^[18-19]。表面积增大使得更多的离子和电子可以同时参与氧化还原反应, 从而提升了峰值电流, 并使 CV 曲线的面积增加。

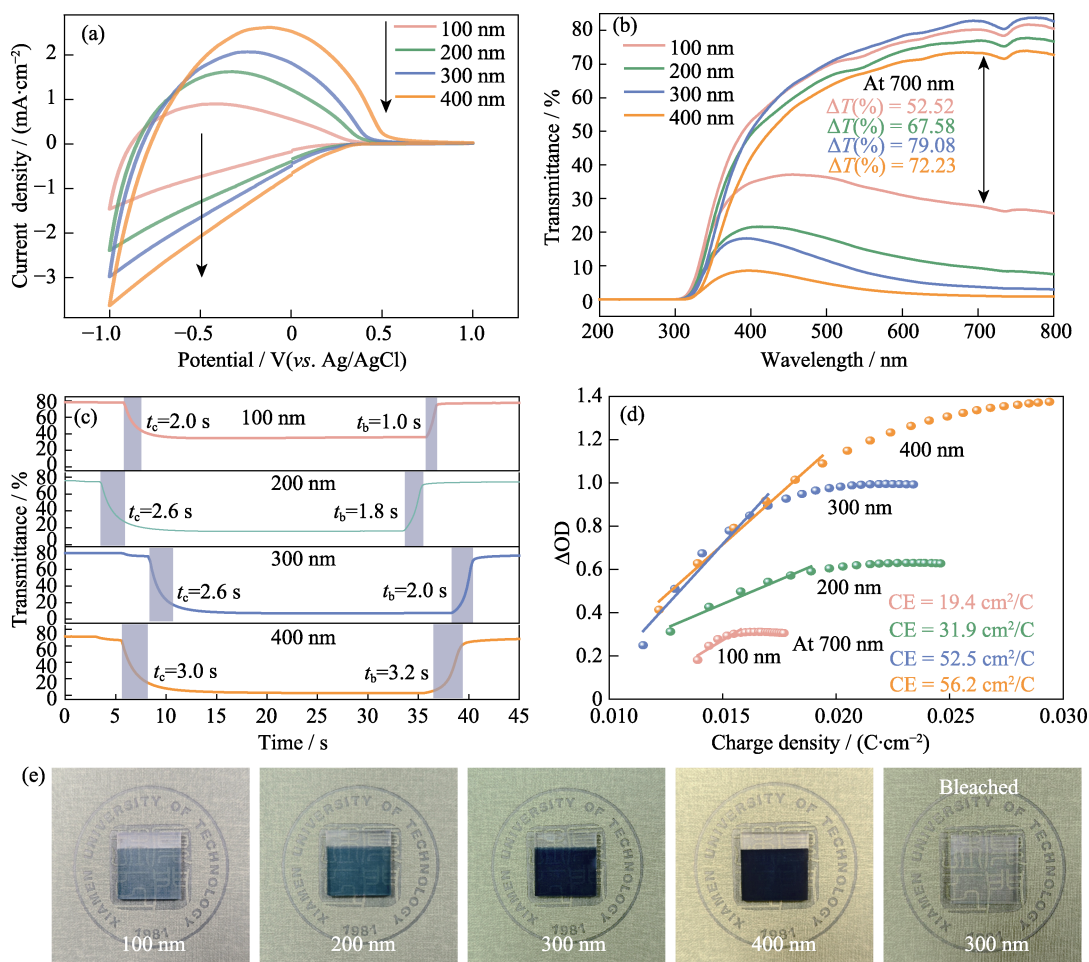


图4 不同厚度多孔 WO_3 薄膜的电化学和电致变色性能

Fig. 4 Electrochemical and electrochromic properties of the porous WO_3 films with different thicknesses
(a) CV curves at 50 mV/s ; (b) Transmittance spectra at the colored and bleached states; (c) In-situ transmittance spectra at 700 nm ;
(d) ΔOD variations with respect to the charge density at 700 nm ; (e) Digital photos of the coloring and bleaching states. Colorful figures are available on website

2.3.2 光学调制幅度

不同厚度的多孔 WO_3 薄膜在 200~800 nm 波长范围内褪色和着色状态下的透过率变化如图 4(b)所示。结果表明,随着薄膜厚度从 100 nm 增加至 300 nm, 700 nm 处的光学调制幅度从 52.52% 提升至 79.08%, 这一变化主要源于着色态透过率降低(从 27% 降至 1%)。较厚的薄膜提供了更多的电化学反应位点,使得离子注入后形成的着色区域更大^[20],提升了薄膜的总电荷容量,导致颜色加深^[21]。随着厚度增加,多孔薄膜不仅保持较高的离子扩散速率,还能够提供充足的电荷传输通道^[22-23]。此外,薄膜内部的孔隙面积也会随着薄膜厚度的增加而不断增加,当薄膜达到一定厚度时,离子扩散效率和电荷传输的均匀性会形成一个较好的平衡,因此褪色态下的光学特性也会随之被优化^[24]。这种孔隙微结构分布不仅有效减少了光散射和强光吸收,还会减少薄膜的反射损失,进而提升了透过率,特别是在褪色态下的透过率性能。

2.3.3 电致变色响应速度

图 4(c)为不同厚度多孔 WO_3 薄膜在电位阶跃循环下的光学透射响应。结果表明,薄膜厚度对电致变色性能有显著影响,随着厚度增加,电致变色响应速度逐渐减缓。当薄膜厚度为 100 nm 时,表现出最快的响应时间(着色时间 2.0 s,褪色时间 1.0 s)。薄膜较薄时,由于参与电致变色反应的 W 含量较少,其氧化还原反应和电化学活动速度更快^[25-26]。而随着厚度增加,离子和电子的传输路径变长,以及扩散阻力随之增加,延缓了电致变色反应的完成时间。此外,较厚的薄膜可能引入更多的缺陷和界面效应,对离子扩散形成更大的阻力,进一步减慢响应速度。

2.3.4 着色效率

图 4(d)为在电压窗口(-1~1 V)下提取的 700 nm 波长处 ΔOD 与电荷密度曲线。随着多孔 WO_3 薄膜厚度增加,着色效率逐步提高。在薄膜厚度为 300 nm 时提升最为显著,达到 $52.5 \text{ cm}^2/\text{C}$;随着厚度增加到 400 nm 时,着色效率仅提升了 7%。薄膜厚度增加使得可反应区域增多,薄膜能够存储更多的电荷,促进了更多的离子插入和脱出,着色效率也会相应提高。尤其是在多孔 WO_3 薄膜中,孔隙结构提供了更多的离子扩散空间和反应位点,有利于电荷的存储和释放^[27-28]。然而,当薄膜厚度超过一定值时,其褪色态透过率反而逐渐降低,直接导致光学调制幅度降低并影响着色效率。

2.4 孔径尺寸对多孔 WO_3 薄膜电致变色性能的影响

2.4.1 循环伏安曲线

选取不同直径(400、600 和 800 nm)的 PS 微球来研究 ITO 不同孔径尺寸对微结构 WO_3 薄膜电致变色性能的影响(标记为 R-400 nm、R-600 nm 以及 R-800 nm)。图 5(a)为在恒定扫描速率(50 mV/s)下,不同直径 PS 微球所制备的多孔 WO_3 薄膜的 CV 曲线。结果表明,PS 微球直径对多孔 WO_3 薄膜 CV 曲线的影响较小,当 PS 微球直径为 600 nm 时,所制备的多孔 WO_3 薄膜的峰值电流最高。这一现象与薄膜的孔隙结构密切相关^[29]。具体而言,当薄膜厚度为 300 nm 时,薄膜的孔隙结构呈现接近半球形的形态。半球形的孔隙结构有助于提高电解液与薄膜表面的接触面积,从而加速电荷传递和电化学反应速率^[30]。

2.4.2 光学调制幅度

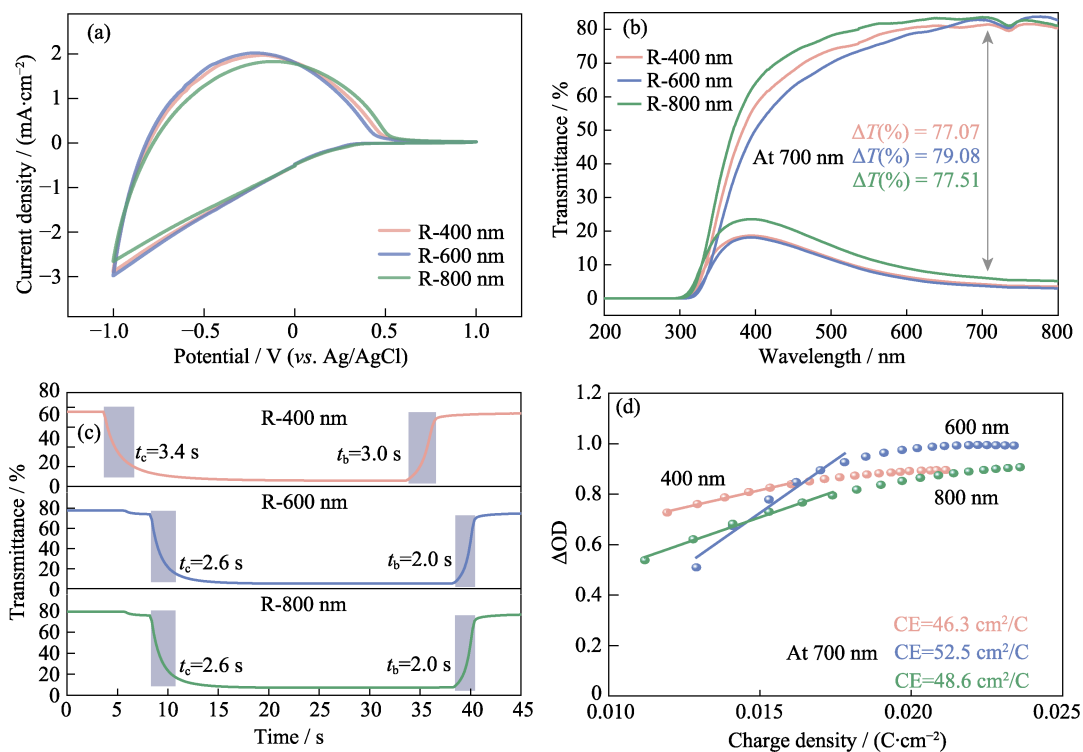
图 5(b)为不同直径 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜在 200~800 nm 波长范围内褪色和着色状态下的透过率变化。当 PS 微球直径为 400 和 600 nm 时,薄膜的着色态透过率均可达到 4% 以下的较低值;而当直径增加至 800 nm 时,由于薄膜中参与反应的 W 含量进一步减少,其着色态透过率略微升高至 6%。不同直径 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜在褪色状态下的透过率差异较小,但随着 PS 微球直径增加,薄膜褪色态透过率略有提升,在直径为 800 nm 时接近 84%。此外,使用直径为 600 nm 的 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜,其光学调制幅度达到最高(79.08%),表明其在着色和褪色过程中具有更显著的光学变化。

2.4.3 电致变色响应速度

图 5(c)为不同直径 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜在电位阶跃循环下的光学透射响应。当 PS 微球直径为 400 nm 时,所制备的多孔 WO_3 薄膜呈现较小直径,限制了电解液的渗透速度,导致电致变色反应的响应时间略有延长(着色时间 3.4 s,褪色时间 3.0 s)。当 PS 微球直径增大至 600 和 800 nm 时,所制备的多孔 WO_3 薄膜与电解液的接触面积增大,这不仅提供了更多的反应位点,还提高了离子和电子的传输效率^[31],从而显著提升了电致变色响应速度(着色时间 2.6 s,褪色时间 2.0 s)。

2.4.4 着色效率

图 5(d)为在电压窗口(-1~1 V)下提取的 700 nm 波长处 ΔOD 与电荷密度曲线。不同孔径 WO_3 的着

图 5 不同直径 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜的电化学和电致变色性能Fig. 5 Electrochemical and electrochromic properties of the porous WO_3 films prepared from PS microspheres with different diameters

(a) CV curves at 50 mV/s; (b) Transmittance spectra at the colored and bleached states; (c) *In-situ* transmittance spectra at 700 nm; (d) ΔOD variations with respect to the charge density at 700 nm. Colorful figures are available on website

色效率变化趋势与其光学调制幅度变化趋势一致; 当 PS 微球直径为 600 nm 时, 薄膜具有更高的光学调制幅度和更快的响应时间, 同时着色效率 ($52.5 \text{ cm}^2/\text{C}$) 也相对较高。

2.5 性能提升机理

图 6 为致密与多孔 WO_3 薄膜的离子和电荷传输

过程示意图。与致密 ITO 电极(图 6(a))相比, 多孔 ITO 电极(图 6(b))在提升电子传输效率方面具有显著优势, 其多孔微结构有效增大了 ITO 与 WO_3 薄膜的接触面积, 从而增加了单位时间内电子电荷的注入量, 促进了 WO_3 与阳离子的正向还原反应过程, 提高了电荷注入效率, 缩短了响应时间^[32-33]。此外, 由多孔

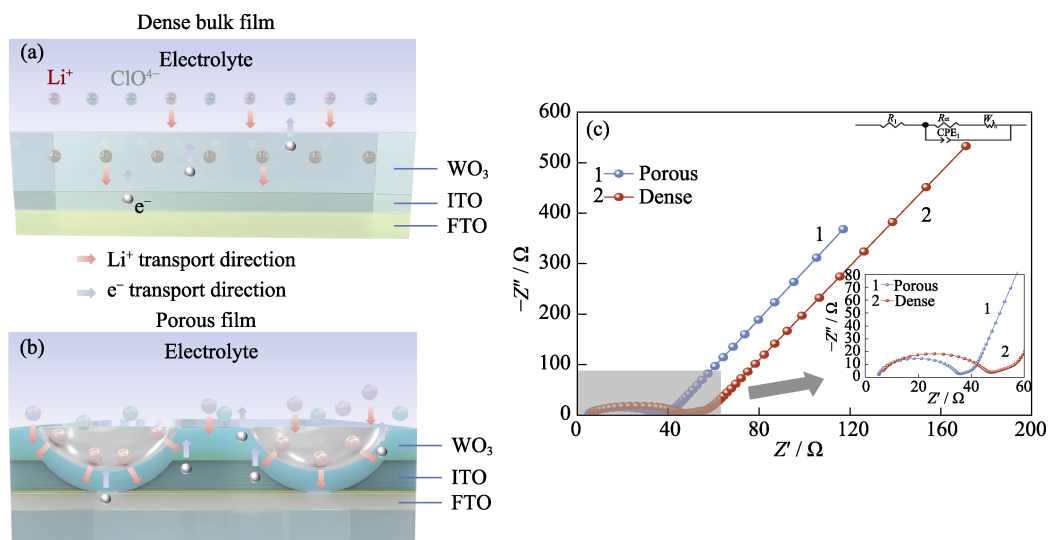
图 6 多孔与致密 WO_3 薄膜的离子与电荷传输示意图以及 EIS 曲线

Fig. 6 Schematic diagrams of ion and charge transport in dense bulk and porous WO_3 films and related EIS curves
(a) Dense bulk WO_3 film; (b) Porous WO_3 film; (c) EIS curves of dense bulk and porous WO_3 films. Colorful figures are available on website

ITO 电极制备的 WO_3 薄膜继承了电极的多孔特性,表现出独特的多孔微结构。多孔的 WO_3 薄膜为电化学反应提供了更多的反应活性位点,并且显著增大了薄膜与电解液的有效接触面积,缩短了离子的输运距离,从而促进更多的 Li^+ 离子参与氧化还原反应的电致变色过程。

为更深入地了解微结构 WO_3 薄膜的电化学动力学和电子电导率,本研究对样品进行了电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试,如图 6(c)所示。由插图所示的拟合模型电路可知,直径为 600 nm 的 PS 微球制备的多孔 WO_3 薄膜的电荷转移电阻(Charge Transfer Resistance, R_{ct})为 28.41 Ω ,而致密 WO_3 薄膜的 R_{ct} 为 38.96 Ω 。较低的 R_{ct} 表明多孔 ITO/ WO_3 复合结构在电化学反应过程中具有更优的离子和电子传输能力,进一步证明了多孔 ITO 电极提升了注入电荷效率以及促进了离子输运动力学,在改善整个 WO_3 薄膜电致变色性能方面发挥了重要作用。

综上所述,多孔 ITO 电极的高电子传输效率与多孔 WO_3 薄膜的独特结构相辅相成,二者协同作用提升了离子和电荷的传输效率,从而缩短了电致变色的响应时间,提升了 WO_3 薄膜的光学调制幅度和着色效率。

3 结论

本研究提出了基于多孔电极制备多孔结构磁控溅射基 WO_3 薄膜的方法。与致密薄膜相比,多孔 WO_3 薄膜的电致变色性能显著提升,其中光学调制幅度高达 79.08%,着色和褪色时间分别为 2.6 和 2.0 s,同时具有 52.5 cm^2/C 的高着色效率。多孔 ITO 电极有效增加了电荷的注入效率,促进了 WO_3 与阳离子的电化学反应过程。此外,多孔 WO_3 增大了与电解液的接触面积,随之增加了电化学反应活性位点以及缩短了离子扩散路径,进而提高了离子在 WO_3 中的传输效率,提升了电致变色的综合性能。本工作研究结果为磁控溅射微纳结构电致变色薄膜的发展提供了重要的参考价值。

参考文献:

- [1] LI Y, SUN P Y, CHEN J, *et al.* Colorful electrochromic displays with high visual quality based on porous metamaterials. *Advanced Materials*, 2023, **35**(23): 2300116.
- [2] BERA M K, MOHANTY S, KASHYAP S S, *et al.* Electrochromic coordination nanosheets: achievements and future perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, **454**: 214353.
- [3] AMATE R U, MORANKAR P J, TELI A M, *et al.* Versatile electrochromic energy storage smart window utilizing surfactant-assisted niobium oxide thin films. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **484**: 149556.
- [4] LIU H H, ZHANG Y M, LEI P Y, *et al.* Selective electrochromic regulation for near-infrared and visible light via porous tungsten oxide films with core/shell architecture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(19): 23412.
- [5] MENG Q C, CAO S, GUO J Q, *et al.* Sol-Gel-based porous Ti-doped tungsten oxide films for high-performance dual-band electrochromic smart windows. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **77**: 137.
- [6] ZHANG S L, PENG Y T, ZHAO J, *et al.* Amorphous and porous tungsten oxide films for fast-switching dual-band electrochromic smart windows. *Advanced Optical Materials*, 2023, **11**(1): 2202115.
- [7] ZHOU Z, CHEN Z, MA D, *et al.* Porous $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ film with large optical modulation and high coloration efficiency for electrochromic smart window. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **253**: 112226.
- [8] MIAO H Y, CHEN L, XING F F, *et al.* Viologen-based solution-processable ionic porous polymers for electrochromic applications. *Chemical Science*, 2024, **15**(20): 7576.
- [9] ZHAO Y M, ZHANG X, CHEN X, *et al.* Preparation of WO_3 films with controllable crystallinity for improved near-infrared electrochromic performances. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(31): 11658.
- [10] WANG Y X, ZENG J M, ZHOU Z H, *et al.* Growth of a high-performance WO_3 nanofilm directly on a polydopamine-modified ITO electrode for electrochromism and power storage applications. *Applied Surface Science*, 2022, **573**: 151603.
- [11] LOULOUAKIS D, MOURATIS K, KOUDOUMAS E, *et al.* Electrochromic response and porous structure of WO_3 cathode layers. *Electrochimica Acta*, 2021, **376**: 138049.
- [12] ZHOU K L, WANG H, ZHANG Q Q, *et al.* Dynamic process of ions transport and cyclic stability of WO_3 electrochromic film. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(2): 152.
- [13] HAN Z, TONG M, ZHANG C, *et al.* Unlocking dual-band electrochromism with stacked structure of amorphous tungsten oxide and Prussian blue. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, **273**: 112939.
- [14] NIU H B, HUANG J H, LI Q W, *et al.* Directly hydrothermal growth and electrochromic properties of porous NiMoO_4 nanosheet films. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(12): 1427.
- [15] LIU H Y, WANG M Y, DIAO X G, *et al.* In situ synthesis and structural morphology analysis of 3D porous hierarchical V_2O_5 films for transmissive-to-black all-solid-state electrochromic devices. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **500**: 156657.
- [16] SUN X H, WU W, LIU N N, *et al.* Controlled assembly and synthesis of oxygen-deficient $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ films based on solvent molecular strategy for electrochromic energy storage smart windows. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **499**: 156109.
- [17] SAHU D R, HUANG C Y, WANG S C, *et al.* Effects of a polystyrene intermediate layer for improved electrochromic properties of nano porous WO_3 electrochromic films. *Advanced Materials*, 2022, **3**(14): 6000.
- [18] JEONG S J, KIM K H, BAI S, *et al.* Porous fluorine-doped tin oxide-anchored vanadium oxide films for multi-functional highly capacitive electrochromic layers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **923**: 166329.
- [19] TONG X R, WANG J H, ZHANG P, *et al.* Insight into the structure-activity relationship in electrochromism of WO_3 with rational internal cavities for broadband tunable smart windows. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **470**: 144130.

- [20] KHAN A, FACEIRA B, BARDET L, *et al.* Silver nanowire-based transparent electrodes for V₂O₅ thin films with electrochromic properties. *ACS Applied Mater & Interfaces*, 2024, **16(8)**: 10439.
- [21] LI J, LIU W, WEI Y, *et al.* SiO₂: a novel electrolyte for high-performance all-solid-state electrochromic devices. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11(2)**: 824.
- [22] XIE H L, WANG Y X, LIU H T, *et al.* Electrochromic electrode with high optical contrast and long cyclic life using nest-like porous doped-Sm WO₃ films. *Ceramics International*, 2023, **49(5)**: 8223.
- [23] WANG L K, LIU Y, HAN G R, *et al.* Dual-band electrochromic film based on mesoporous h-WO₃/o-WO₃·H₂O/r-TiO₂ for high performance smart windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **250**: 112053.
- [24] DAI B H, WU C Z, XIE Y, *et al.* Boosting the electrochromic performance of TiO₂ nanowire film via successively evolving surface structure. *Science China Chemical*, 2021, **64(5)**: 745.
- [25] SONG Y L, ZHANG Q Y, YAO A H. Template-free electrodeposition and electrochromic performance of porous WO₃·2H₂O thin film. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, **39(1)**: 127.
- [26] SHI Y D, SUN M J, ZHANG Y, *et al.* Rational design of oxygen deficiency-controlled tungsten oxide electrochromic films with an exceptional memory effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(29)**: 32658.
- [27] BIAN C C, WANG J H, LIU H H, *et al.* Complementary multicolor electrochromic devices with excellent stability based on porous tin oxide nanosheet scaffold. *Nano Research*, 2024, **17(4)**: 3035.
- [28] CHANG C M, CHIANG Y C, CHENG M H, *et al.* Fabrication of WO₃ electrochromic devices using electro-exploding wire techniques and spray coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **223**: 110960.
- [29] DADKHAH M, NINE M J, PURASINHALA K, *et al.* Nanostructure-dependent colouration efficiency of electrochromic coatings using 0D, 1D, and 2D WO₃ for smart windows. (2024-10-05). <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.09.003>.
- [30] LI Z J, WANG M H, WEI L Y, *et al.* Preparation of porous WO₃ film and its electrochromic properties. *Journal of Functional Materials*, 2023, **54(9)**: 9172.
- [31] SHI Y D, MA K, FAN M X, *et al.* Designed growth of hollow WO₃/PEDOT bilayer hybrid nanosphere arrays film with superior electrochromic and capacitive performance. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, **41(6)**: 3060.
- [32] WANG X R, ZHENG Y, CHEN L R, *et al.* Multicolor V₂O₅/TiO₂ electrochromic films with fast switching and long lifespan for camouflage and information display. *Science China Mater*, 2024, **67(9)**: 2807.
- [33] GANESHA M K, MONDAL I, SINGH A K, *et al.* Fabrication of large-area, affordable dual-function electrochromic smart windows by using a hybrid electrode coated with an oxygen-deficient tungsten oxide ultrathin porous film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(15)**: 19111.