

化学溶液沉积法制备 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜及其电致变色性能

李晓静, 葛传鑫, 王明松, 乔冠军

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212000)

摘要: **目的** 研究具有不同微观结构的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的电致变色性能。**方法** 采用化学溶液沉积法在 FTO 玻璃上制备 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜, 通过加入不同的形貌控制剂(柠檬酸或草酸铵), 制备不同纳米结构的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜的成分结构和微观形貌, 利用紫外可见分光光度计对薄膜在波长为 200~1000 nm 范围内的透光性进行研究, 并通过电化学工作站对薄膜进行电化学性能分析。**结果** 采用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的透光性高达 82% 左右, 其在着色和褪色状态的透过率差值为 36.2%。通过添加柠檬酸或草酸铵作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜均呈现出纳米片状结构, 纳米片的厚度分别为 5~15 nm 和 50~60 nm, 但是采用柠檬酸制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有较多的间隙和裂缝, 使其表现出了较好的电致变色性能。**结论** 具有间隙和裂缝的纳米 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜增加了薄膜与电解质的接触面积, 减少了离子扩散的路径距离, 更小的纳米结构可以提供更多的化学活性位点, 从而表现出较好的电致变色性能。

关键词: $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜; 化学溶液沉积; 纳米薄膜; 电致变色; 离子扩散; 活性位点

中图分类号: TG174.4; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0161-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.024

Preparation of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Thin Films by Chemical Solution Deposition and Electrochromic Properties

LI Xiao-jing, GE Chuan-xin, WANG Ming-song, QIAO Guan-jun

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, China)

ABSTRACT: The work aims to study electrochromic properties of tungsten oxide dihydrate films with different microstructures. Tungsten oxide dihydrate films were prepared on FTO by chemical solution deposition method. Different nanostructured $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films were synthesized by adding different morphology control agents (citric acid or ammonium oxalate). The composition and microstructure of the films were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). UV-visible spectrophotometer was used to study the transmittance of films with wave length within 200~1000 nm and electrochromic performance of the films was investigated by an electrochemical workstation. The transmittance of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ film

收稿日期: 2018-10-11; 修订日期: 2019-01-25

Received: 2018-10-11; Revised: 2019-01-25

基金项目: 江苏省六大人才高峰创新团队项目(TD-XCL-004); 江苏省青蓝工程创新团队项目([2016]15); 江苏省 333 人才项目(BRA2017387); 江苏省双创团队项目([2015]26); 江苏省自然科学基金(BK20161347)

Fund: The Six Talent Peaks Project of Jiangsu Province (TD-XCL-004), the Qinglan Project of Jiangsu Province ([2016]15), the 333 Talents Project of Jiangsu Province (BRA2017387), the Innovation/Entrepreneurship Program of Jiangsu Province ([2015]26), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20161347)

作者简介: 李晓静(1992—), 女, 硕士, 主要研究方向为纳米 WO_3 薄膜的化学溶液沉积及其电致变色和气敏性能。

Biography: LI Xiao-jing (1992—), Female, Master, Research focus: electrochromic properties and gas sensing of WO_3 films.

通讯作者: 王明松(1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为 WO_3 气敏传感器。邮箱: 1034897077@qq.com

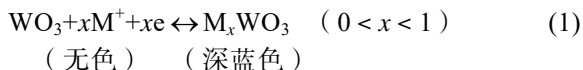
Corresponding author: WANG Ming-song (1979—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: WO_3 gas sensor. E-mail: 1034897077@qq.com

prepared with citric acid as the morphology control agent reached 82%, and the transmittance difference of film in colored and faded state was 36.2%. The $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films prepared by adding citric acid or ammonium oxalate as the morphology control agent exhibited nano-sheet structure. The thickness of the nanosheets was 5~15 nm and 50~60 nm, respectively. However, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared with citric acid had more gaps and cracks, which exhibited better electrochromic properties. $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ film with gaps and cracks increases the contact area between the film and the electrolyte, and reduces the path distance of ion diffusion. The smaller nanostructures can provide more chemically active sites, thus showing better electrochromic properties.

KEY WORDS: $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films; chemical solution deposition; nanofilm; electrochromic; ion diffusion; active site

电致变色效应是指材料在外加电场或电流的作用下,颜色发生稳定、可逆的变化现象。近年来,纳米薄膜的制备技术得到了不断发展,由于纳米薄膜具有特殊的光、电、磁等性能,在光学材料方面^[1-4],越来越受到人们的重视。电致变色纳米材料在电致变色器件中的应用引起了人们极大的兴趣^[5],电致变色薄膜材料因具有功耗低、光调整范围大、记忆性能好而广泛应用于智能窗、显示器和防炫目后视镜等产品中^[6],其中对 WO_3 的研究最多。早在 1969 年,Deb^[7-8]就已经采用无定型的 WO_3 薄膜制作了电致变色器件。电致变色层是电致变色器件最核心的结构,因此材料的电致变色性能的优劣往往是决定电致变色器件性能好坏的主要因素。

WO_3 属于阴极电致变色材料,其中 W 元素处于最高价态时为无色,还原为低价态时呈现蓝色。 WO_3 的电致变色机理较为复杂,其中最为广泛接受的是由美国科学家 Faughnan 提出的双注入双抽出模型^[9],具体表述见式(1):



式中: M^+ 代表电解质中的 H^+ 等阳离子, M_xWO_3 被称为“钨青铜”。在模型中,当外界给材料施加电场时,电解质中的阳离子和电子会进入 WO_3 薄膜内部的氧空位处,与周围的氧化钨结合生成钨青铜。当电场正负极发生转变时,阳离子和电子又会从薄膜中抽出,同时形成氧空位。

然而, WO_3 的电致变色性能很大程度上受到制备方法的影响。目前为止,用于制备 WO_3 电致变色材料的常用方法有脉冲激光沉积法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、水热法^[12-13]和溅射法^[14-15]等,但是采用这些方法制备的薄膜都具有成本高、制备过程复杂等缺点。为克服以上缺点,本文采用化学溶液沉积法,通过加入不同的形貌控制剂,在 60 °C 条件下制备具有纳米结构的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜,并对其电致变色性能进行研究。

1 实验

1.1 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的制备

用化学溶液沉积法制备 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜。首先,

将 0.56 g 钨酸钠粉末溶解于 60 mL 去离子水中,在恒温磁力搅拌器上搅拌 20 min,然后向溶液中逐滴加入 3 mol/L 的 HCl 水溶液 3 mL,调节溶液的 pH 值为 1.5~2,搅拌 10 min 后会有白色絮状沉淀生成,继续搅拌直至沉淀不再产生。接着在反应前驱体溶液中加入柠檬酸 1.12 g (草酸铵 0.6 g) 作为形貌控制剂,控制 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的微观形态,搅拌 20 min 后得到澄清溶液。最后将澄清溶液转移到定做的石英管中,将清洗干燥好的 FTO 玻璃倾斜放在溶液里,导电面朝下,另一面朝上;然后将石英管封口,放入 60 °C 干燥箱内,保温 30 min 后,取出 FTO 玻璃,并用去离子水冲洗去除玻璃上的沉淀物,得到所需要的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜。采用柠檬酸作为形貌控制剂的样品记为样品 1,而用草酸铵作为形貌控制剂的样品记为样品 2。

1.2 分析手段

采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 300)、X 射线衍射 (XRD, Rigaku D/max 2500) 对 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜进行成分、结构分析。采用紫外可见分光光度计 (Cary 8454) 研究薄膜的光透过性。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的电化学性能测试采用的是上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760E 型电化学工作站,测试采用标准的三电极法: Ag/AgCl 电极作参比电极,铂丝为对电极,待测样品为工作电极。电解质溶液为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液,循环电压的范围为 -0.5~+0.5 V,扫描速率为 50 mV/s。当对样品施加 0~-0.5 V 的负电压时,薄膜呈现着色态;当对样品施加 0~+0.5 V 的正电压时,薄膜呈现褪色态。

2 结果

2.1 XRD 结果分析

图 1 为 FTO 玻璃基底上不同 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜样品的 XRD 图。从图中可以看出,将薄膜样品的衍射峰与 FTO 导电玻璃基底的衍射峰相比,样品 1 除 FTO 的衍射峰外,仅有 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,可以确定样品 1 为纯相 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。而样品 2 除了有 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 FTO 的衍射峰外,还有微弱的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 峰存在。

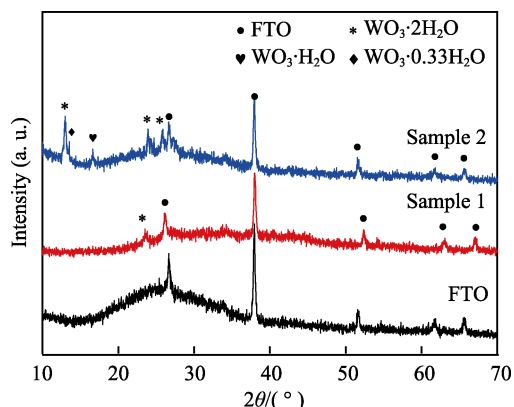


图 1 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜样品的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为采用不同的形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 SEM 图。从中可以看出, 无论使用哪种形貌控制剂, 薄膜均呈现出纳米片状结构。图 2a—c 为采用柠檬酸制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜不同放大倍数下的

SEM 图。如图所示, 薄膜是由纳米片相互交叉排列在基板上, 纳米片的厚度大约为 5~15 nm, 片与片之间存在间隙, 而且薄膜的表面存在大量的裂纹及团聚的大颗粒。图 2d—f 为采用草酸铵制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜不同放大倍数下的 SEM 图。从图中可以看出, 采用草酸铵制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜, 其纳米片的尺寸与厚度明显大于样品 1, 厚度约为 50~60 nm, 纳米片均匀地分布在 FTO 基板上, 薄膜内部同样存在间隙, 但并未有裂纹出现。

2.3 光学性能

实验通过日本岛津公司生产的 Cary 8454 型紫外可见分光光度计测试了 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的透射光谱, 波长范围为 200~1000 nm, 两种 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的透射光谱图如图 3 所示。从图中可以看出, 两种薄膜在可见光区具有较高的透过性, 样品 1 最高可达到 82% 左右, 样品 2 最高可达到 75%, 而 FTO 导电玻璃的透过率也只有 85% 左右^[16], 因此薄膜在可见光区具有很好的透过率。

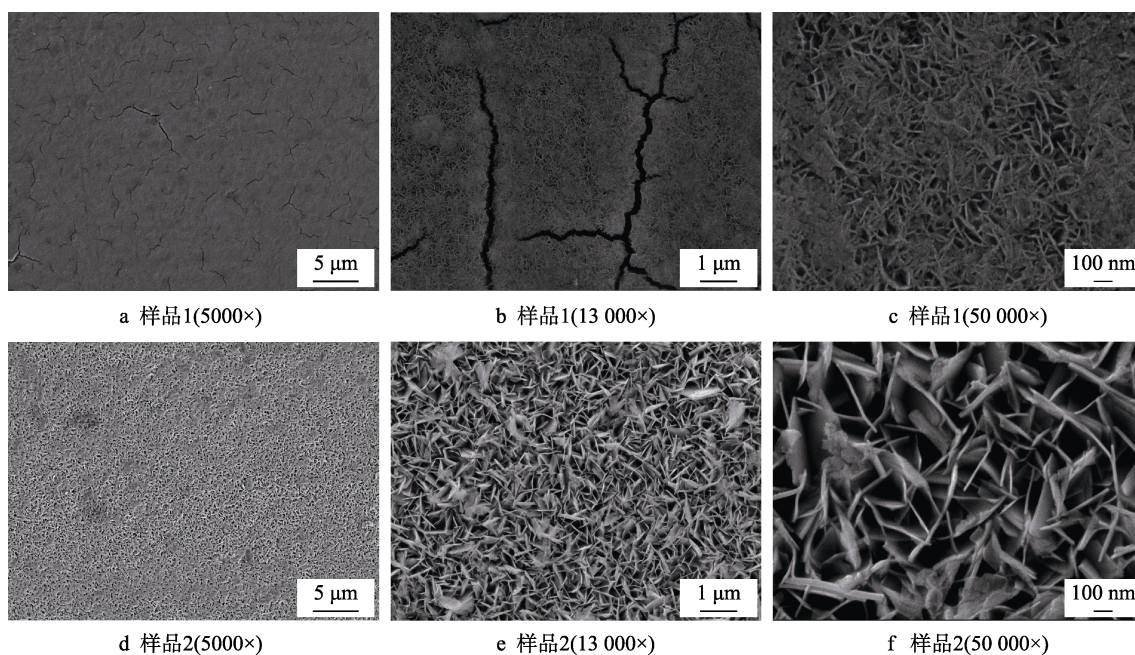


图 2 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films: a) sample 1 (5000×); b) sample 1 (13 000×); c) sample 1 (50 000×); d) sample 2 (5000×); e) sample 2 (13 000×); f) sample 2 (50 000×)

图 3a 为使用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜分别在着色态和褪色态的透过率。从图中可以看出, 两个 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜样品着色态的透射光谱曲线在蓝光区均较褪色态的透色光谱曲线向短波长方向偏移, 这可能是由于随着着色态薄膜样品的颜色加深, 其对蓝光的吸收能力加强^[17]。在波长为 600 nm 的可见光区, 样品 1 的着色态和褪色态的透过率分别为 44.3% 和 80.5%, 可以得出, 着色/褪色态

的透过率差值为 36.2%。图 3b 为使用草酸铵作为形貌控制剂得到的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜分别在着色态和褪色态的透过率。由图可知, 薄膜在着色态和褪色态的透过率变化并不明显, 薄膜在波长为 600 nm 的可见光区的着色态和褪色态的透过率分别为 55.1% 和 62.5%, 其着色/褪色态的透过率差值仅为 7.4%。因此, 采用柠檬酸作为形貌控制剂制备的薄膜的变色效果较好。

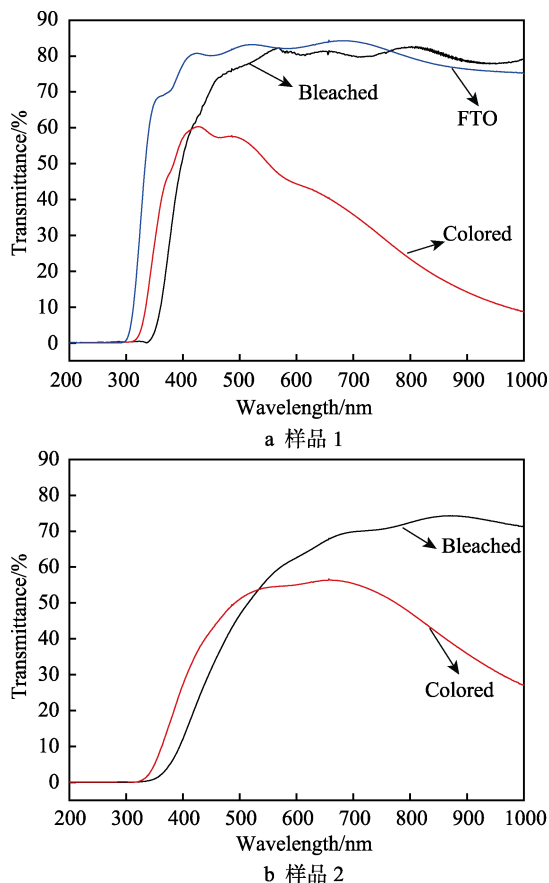


图3 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的透射光谱
Fig.3 Transmission spectrum of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films:
a) sample 1; b) sample 2

2.4 电化学性能

图4为 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的循环伏安曲线。可以看出,两种薄膜的 CV 曲线均闭合,说明薄膜的着色-褪色过程是可逆的。样品1的循环伏安曲线的面积明显大于样品2的循环伏安曲线的面积,这说明在同一时间内,采用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜要比采用草酸铵作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的电流密度要高。在 CV 的测试过程中,通过施加交替电压,可以实现薄膜从无色到蓝色的变化。其着色/褪色过程符合双离子注入/抽出模型,即通过 H^+ 和 e^- 注入/抽出, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜可以实现颜色的变化,其反应如式(2)所示:



当给 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜施加负电压时,会将 H^+ 和电子注入到 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜中,电子将 W^{6+} 还原为 W^{5+} ,形成深蓝色的钨青铜(H_xWO_3);当给 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜施加正电压时,导致 W^{5+} 被氧化成 W^{6+} ,阴极电流密度随时间的变化量的多少等于 H^+ 插入形成 $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (钨青铜)的量,这就说明电流密度越高, H^+ 插入薄膜的速度就越快。因此,要想具有好的电致变色性能,就要求 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜具有特殊的微观结构,以使其具有较高的质子扩散系数。纳米片之

间的间隙可以增加 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜与电解质接触的面积,并减少离子扩散的路径距离^[18],由图2c、f可以看出,样品1的纳米片尺寸较样品2的要小,样品1具有较大的比表面积,且片与片之间相对较多的间隙以及薄膜表面大量的裂纹,可以提供更多的电化学反应活性点,促进了电解质溶液中离子的插入/抽出,从而表现出较好的电致变色性能。另外, Livage 等人^[19]研究了 WO_3 薄膜的电致变色性能依赖于薄膜中结晶水的量。结果表明,随着结晶水含量的增多,插入薄膜中的 Li^+ 数目增加,从 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 XRD 图可以看出,样品1为纯相 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,而样品2除此之外还有杂相 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$,因此样品1将有更多的 H^+ 注入,表现出较好的电致变色性能。

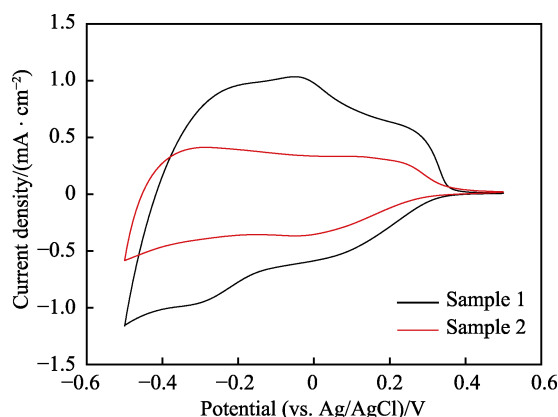


图4 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 CV 曲线
Fig.4 CV curve of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films

图5a所示为施加-0.5 (30 s)~+0.5 V (30 s)方波电压条件下, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 CA 曲线。CA 曲线进一步证实了用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的动力学(快速离子注入/抽出)。图5b为 CA 曲线的局部放大图,从局部放大图可以看出,用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜(样品1)比采用草酸铵作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜(样品2)具有更大的电流密度值。说明在同样的条件下,样品1有更多的离子注入,这与图4所描述的相一致。评价电致变色性能的另一个重要的指标是响应时间。响应时间为薄膜着色/褪色电流达到相对稳定状态时所用的时间。采用柠檬酸作为形貌控制剂制备的样品1着色响应时间为13.6 s,褪色响应时间为5.6 s,而采用草酸铵作为形貌控制剂制备的薄膜着色响应时间为6.2 s,褪色响应时间为5 s。

为了研究 H^+ 插入和抽出时,薄膜样品随时间的变化,对薄膜施加-0.5 (30 s)~+0.5 V (30 s)方波电压,得到 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 CC 曲线。由图6可以看出,在相同的电压下,两个薄膜样品插入电荷的密度分别为 10.52 mC/cm^2 和 5.37 mC/cm^2 。另外, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜电致变色的可逆性可以由公式(3)进行计算^[20-21]:

$$R = Q_{\text{di}} / Q_{\text{d}} \quad (3)$$

式中, R 为可逆率, Q_{di} 为抽出电荷密度, Q_i 为插入电荷密度。通过计算得出, 样品 1 和样品 2 的可逆率分别为 91.8% 和 82.1%。此外, 在相同的条件下,

插入样品 1 的 H^+ 数大于插入样品 2 的 H^+ 数, 且样品 1 薄膜具有更好的电致变色可逆性。其结果与图 4 所示结果相一致。

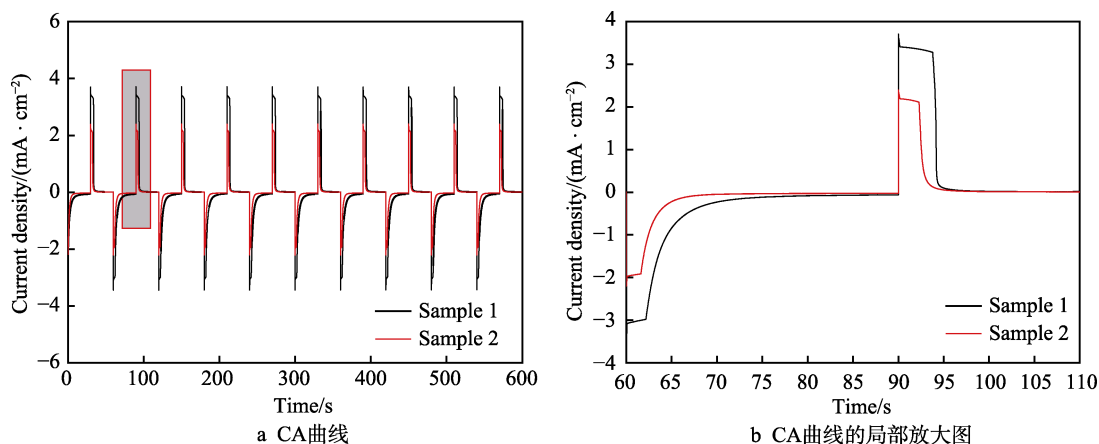


图 5 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 CA 曲线

Fig.5 CA curve of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films: a) CA curve; b) local enlargement of CA curve

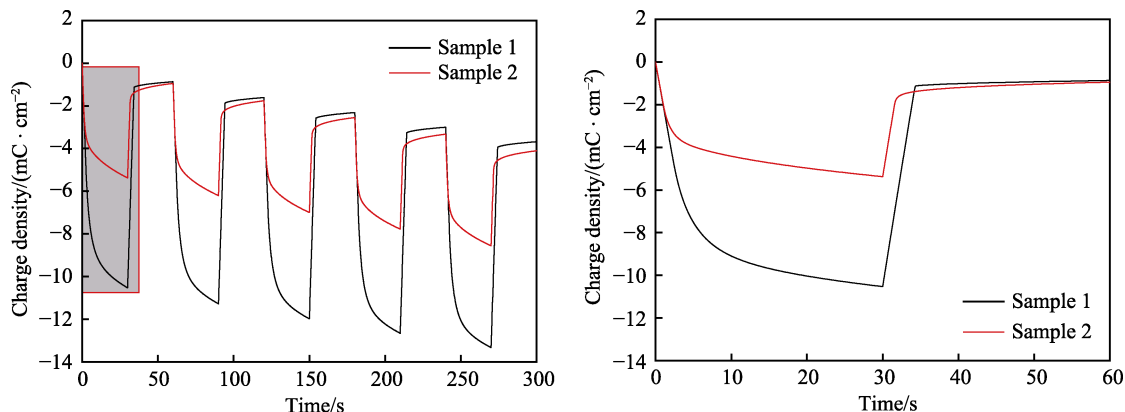


图 6 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的 CC 曲线

Fig.6 CC curve of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ films

3 结论

本实验采用化学溶液沉积法向前驱体溶液中加入不同的形貌控制剂, 在 60°C 下保温 30 min, 制备了具有不同纳米结构的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜, 并研究了其微观结构对电致变色性能的影响。结果表明, 采用柠檬酸作为形貌控制剂制备的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜具有更小的纳米片结构, 纳米片的厚度大约为 5~15 nm, 并且纳米片与纳米片之间存在更多的间隙, 含有大量裂纹, 这样可以提供更多的化学活性点, 从而表现出更好的电致变色性能。

参考文献:

- [1] 尹荔松, 周歧发, 危韧勇. 纳米 TiO_2 薄膜的制备及其光学特性研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(4): 52-56.
YIN Li-song, ZHOU Qi-fa, WEI Ren-yong. Preparation and optical characteristics of nanocrystalline TiO_2 thin film[J]. Journal of Sun Yat-Sen University, 2000, 39(4): 52-56.
- [2] 鲁圣国, 麦炽良, 黄健洪, 等. PZT/ SiO_2 透明纳米复合材料的低温荧光特征[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2002(6): 16-17.
LU Sheng-guo, MAI Zhi-liang, HUANG Jian-hong, et al. Low temperature photoluminescence characteristics of PZT/ SiO_2 transparent nanocomposites[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2002(6): 16-17.
- [3] 赵跃智, 周思凯, 张俊. ZnO 薄膜的制备及其性能[J]. 化工进展, 2008, 27(8): 1277-1279.
ZHAO Yue-zhi, ZHOU Si-kai, ZHANG Jun. Preparation and characteristic of ZnO thin films[J]. Chemical industry and engineering progress, 2008, 27(8): 1277-1279.
- [4] JIAO Z H, WANG X, WANG J M, et al. Efficient synthesis of plate-like crystalline hydrated tungsten trioxide thin films with highly improved electrochromic performance[J]. Chemical communications, 2011, 48(3): 365-367.
- [5] GAO T, JELLE B P. Electrochromism of hexagonal so-

- dium tungsten bronze nanorods[J]. Solar energy materials & solar cells, 2018, 177: 3-8.
- [6] 周超, 周晖, 张凯峰, 等. 电致变色器件中 WO_3 薄膜高温环境性能退化机理[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 47-52. ZHOU Chao, ZHOU Hui, ZHANG Kai-feng, et al. Degradation mechanism of WO_3 film in electrochromic device in high temperature environment[J]. Surface technology, 2018, 47(5): 47-52.
- [7] DEB S K. A novel electrophotographic system[J]. Applied optics, 1969, 8(101): 192-195.
- [8] DEB S K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide[J]. Philosophical magazine series, 1973, 27(4): 801-822.
- [9] CRANDALL R S, FAUGHNAN B W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO_3 at low voltages[J]. Applied physics letters, 1976, 28(2): 95-97.
- [10] KAWASAKI H, NAMBA J, IWATSUJI K, et al. NO_x gas sensing properties of tungsten oxide thin films synthesized by pulsed laser deposition method[J]. Applied surface science, 2002, 197-198: 547-551.
- [11] CHENG W, BAUDRIN E, DUNN B, et al. Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide[J]. Journal of materials chemistry, 2001, 11(1): 92-97.
- [12] WANG J M, LEE P S, JAN M. One-pot synthesis of hierarchically assembled tungsten oxide (hydrates) nano/microstructures by a crystal-seed-assisted hydrothermal process[J]. Crystal growth & design, 2009, 9(5): 2293-2299.
- [13] MATHURI S, MARGONI M M, RAMAMURTHI K, et al. Hydrothermal assisted growth of vertically aligned platelet like structures of WO_3 films on transparent conducting FTO substrate for electrochromic performance[J]. Applied surface science, 2018, 449: 77-91.
- [14] AMANO F, LI D, OHTANI B. Fabrication and photoelectrochemical property of tungsten(VI) oxide films with a flake-wall structure[J]. Chemical communications, 2010, 46(16): 2769.
- [15] JOHANSSON M B, MATTSSON A, LINDQUIST S E, et al. The importance of oxygen vacancies in nanocrystalline WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering for achieving high photoelectrochemical efficiency[J]. Journal of physical chemistry C, 2017, 121(13): 7412-7420.
- [16] 高玲, 尚福亮, 杨海涛, 等. 溶胶-凝胶-热解法制备介孔 WO_3 薄膜及其电致变色性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(1): 75-77. GAO Ling, SHANG Fu-liang, YANG Hai-tao, et al. Study on the preparation and electrochromic performance of the mesoporous WO_3 film by the sol-gel-pyrolysis method[J]. Journal of functional materials, 2007, 38(1): 75-77.
- [17] 代富平, 吕淑媛, 冯博学, 等. 非晶态 WO_3 薄膜电致变色特性的研究[J]. 物理学报, 2003, 52(4): 1003-1008. DAI Fu-ping, LYU Shu-yuan, FENG Bo-xue, et al. Study on electrochromic properties of amorphous WO_3 films[J]. Acta physica sinica, 2003, 52(4): 1003-1008.
- [18] JIAO Zhi-hui, SUN Xiao-wei, WANG Jin-min, et al. Hydrothermally grown nanostructured WO_3 films and their electrochromic characteristics[J]. Journal of physics D applied physics, 2010, 43(28): 285501.
- [19] LIVAGE J, GUZMAN G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates[J]. Solid state ionics, 1996, 84(96): 205-211.
- [20] PATIL S V, MANE R M, PAWAR N B, et al. Opto-structural and electrical properties of chemically grown Ga doped MoBi_2Se_5 thin films[J]. Journal of materials science materials in electronics, 2013, 24(12): 4669-4676.
- [21] PATIL P S, MUJAWAR S H, SADALE S B, et al. Effect of film thickness on electrochromic activity of spray deposited iridium oxide thin films[J]. Materials chemistry & physics, 2006, 99(2-3): 309-313.