

填表说明

一、本报告中相关的技术或数据如涉及知识产权保护、军工项目保密等内容，请作脱密处理。

二、请用宋体小四字号撰写本报告，可另行附页或增加页数，A4纸双面打印。

三、表中所涉及的签名都必须用蓝、黑色墨水笔，亲笔签名或签字章，不可以打印代替。

四、同行专家业内评价意见书编号由工程师学院填写，编号规则为：年份4位+申报工程师职称专业类别(领域)4位+流水号3位，共11位。

一、个人申报

(一) 基本情况【围绕《浙江工程师学院(浙江大学工程师学院)工程类专业学位研究生工程师职称评审参考指标》，结合该专业类别(领域)工程师职称评审相关标准，举例说明】

1.对本专业基础理论知识和专业技术知识掌握情况(不少于200字)

本人系统学习了材料与化工专业相关的基础课程和核心专业课程，扎实掌握无机化学、物理化学、材料结构与性能、电化学原理等理论知识，特别是在电致变色方向，深入理解了其电子结构调控机制、离子插层/脱嵌过程、氧化还原反应动力学、光谱吸收特性变化与结构演化之间的关系。在专业技术方面，熟练掌握 WO_3 等无机电致变色材料的制备方法，包括水热合成、溶胶-凝胶法和物理气相沉积技术，能结合实验需求优化工艺参数；熟练运用SEM、XRD、XPS、UV-Vis-NIR等分析手段对材料的微观结构、光学性能和电化学行为进行系统表征。在宁波祚若电子科技有限公司实习期间，参与电致变色相关产品开发与性能测试，进一步巩固了对电致变色材料实际应用场景的理解，增强了理论联系实际和工程问题解决的综合能力。

2.工程实践的经历(不少于200字)

电致变色技术因其低驱动电压、低功耗、可逆变色及主动调控太阳辐射的特点，成为智能窗领域的重要研究方向，具有显著的节能潜力。然而，传统物理沉积工艺如磁控溅射和热蒸镀等存在设备成本高、生产效率低且难以实现大面积均匀涂覆等不足，制约了电致变色材料的产业化应用。为此，工程实践中结合微观形貌精细调控与液相加工技术，探索出一种兼具高性能与低成本的制备路径。具体来说，采用水热与原位溶剂热方法，成功合成了具有分级核壳结构的ITO@ WO_3 纳米棒材料。该结构通过提升纳米颗粒的比表面积和调控材料的电子传输路径，显著促进了离子在电解质与薄膜之间的嵌入与脱出，增强了电致变色薄膜的光学调制幅度及着色效率，同时缩短了响应时间。利用旋涂技术将该纳米材料制备成均匀的电致变色薄膜，有效保障了膜层的连续性与稳定性。此外，针对现有水性分散体系中有有机稳定剂残留导致器件界面性能衰减的问题，工程实践引入醇热法合成无配体修饰的晶态/非晶核壳 WO_{3-x} 纳米晶水基墨水。该墨水不仅实现了纳米材料的高效分散，还兼顾了环境友好性。结合自主研发的自动喷涂工艺，在导电基底上成功制备出大面积、高均匀性的电致变色薄膜，显著提升了材料的工业适应性和应用前景。在项目的不同阶段，遇到了许多技术挑战，例如如何确保纳米材料和的均匀分散、如何优化制备工艺、以及如何提升薄膜的电致变色响应速度和循环稳定性。通过深入查阅相关文献，积极请教领域专家，以及反复开展实验验证和工艺调整，这些问题逐步得到有效解决，最终取得了理想的实验成果和性能表现。这一系列技术创新和工程实践不仅优化了电致变色材料的结构设计与制备工艺，还为智能节能窗及相关光电器件的大规模生产提供了可靠技术支持，推动了电致变色技术的产业化进程。

3.在实际工作中综合运用所学知识解决复杂工程问题的案例(不少于1000字)

当前，全球建筑能耗占比高达30%，节能型智能窗技术成为降低建筑采光与温控能耗的关键突破口。电致变色(Electrochromic, EC)智能窗作为一种能够动态调控可见光与近红外光透过率的先进技术，受到广泛关注。传统电致变色材料如氧化钨(WO_3)因其稳定的电化学性能和优异的光学调控效果被广泛应用，但其低比表面积、致密结构及结晶度矛盾，导致响应速度慢、循环寿命短等瓶颈，限制了其实际应用推广。针对这一复杂工程问题，通过系统整合材料科学的纳米结构设计、电化学动力学分析、先进纳米合成技术与薄膜制备工艺，设计并实现了高性能分级核壳结构纳米氧化钨材料，显著突破了传统电致变色材料的性能瓶颈，并探索其在智能节能窗中的实际应用路径。

首先，为解决 WO_3 纳米棒响应慢、电子传输效率低下的问题，采用水热-溶剂热协同合成策略，构建了具有分级核壳结构ITO@ WO_3 纳米棒。通过控制反应条件，实现了氧化钨锡

(ITO)在WO₃纳米棒表面的均匀包覆,形成“玉米状”的分级核壳结构,该结构包括导电透明的ITO壳层和纳米晶修饰层。ITO的引入有效建立了连续电子传输网络,显著提高了电子导电率,改善了载流子的迁移效率。纳米棒表面的分级结构不仅提升了比表面积,增强了与电解质的界面反应活性,还缩短了H⁺/Li⁺等离子的扩散路径,加快了电致变色的动力学过程。利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等多种表征手段,对纳米结构形貌、结晶性质及界面结合方式进行精确分析。同时结合循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)等电化学测试,系统评估材料的电催化活性和电子/离子传输行为。结果显示,ITO@WO₃纳米棒薄膜在1600 nm近红外波段实现了53.3%的光学调制幅度,着色/褪色响应时间分别缩短至3.5 s和4.6 s,着色效率达到112.5 cm²·C⁻¹,性能相比未改性的WO₃纳米棒提升近两倍,且循环稳定性显著增强,经过1000次循环后仍保持91.5%的初始调制幅度。基于该材料的ITO@WO₃-PB双波段电致变色器件,成功实现633 nm可见光与1600 nm近红外光的高效调控,表明其在智能窗实际应用中的广阔前景。

其次,针对液相制备过程中的有机配体稳定剂残留,可能引发的器件界面性能衰减和环境污染问题,创新开发了无配体修饰的晶态/非晶核壳WO_{3-x}纳米晶水基墨水。该制备方法基于醇热法,巧妙利用醇-水溶剂置换及还原剂的协同作用,在单一反应体系内一步构筑晶态内核与非晶壳层的复合纳米结构,避免了传统有机配体辅助合成中需高温退火去除配体的复杂工艺,降低了制备成本和能耗。纳米晶表面富含羟基官能团,赋予其优异的水相分散性和长期稳定性,为环保无添加纳米墨水的规模化制备与柔性器件的低温加工提供了技术保障。基于对晶体生长机理与分散行为的深入研究,提出合理的结构形成模型,阐明了晶态内核的稳定骨架功能与非晶壳层高效离子扩散通道的协同作用。电化学性能测试显示,该纳米晶在180°C、6 h醇热合成条件下制备,配合H₂SO₄电解质,在633 nm波长处实现光学调制幅度达84.5%,着色/褪色响应时间分别为3.2 s和1.3 s,2000次循环后仍保持78.1%的光学调制效率。采用LiClO₄/PC电解质时,实现了633 nm与1600 nm双波段调控(ΔT分别为90.8%和97.2%),体现了材料的多功能调控能力。结构性能关联分析证实,晶态内核有效增强材料的机械及电化学稳定性,非晶壳层则通过松散原子排列构筑了优质的H⁺/Li⁺离子扩散通道,同时显著抑制纳米晶的溶解与脱落,提升器件耐久性。

此外,结合自主研发的自动喷涂设备,实现了无配体WO_{3-x}纳米晶水基墨水在导电基底上的大面积均匀喷涂,制备出20×20 cm²工业化规模的电致变色薄膜和器件原型。喷涂工艺突破了传统物理沉积技术在大面积低成本制备上的局限,显著提升了材料的均匀性和加工效率,为电致变色智能窗的规模化生产和产业应用奠定了技术基础。

综上,通过分级核壳结构设计及界面化学键合优化,结合无配体醇热合成技术和智能喷涂工艺,系统解决了传统WO₃电致变色材料的响应慢、寿命短及制备复杂等关键难题,显著提升了材料的性能与产业化潜力。该研究不仅推动了高性能电致变色材料的技术进步,也为智能节能建筑及柔性光电器件的发展提供了重要的技术支撑和工程示范,展现出良好的应用前景和经济价值。未来,随着技术的进一步优化和产业链的完善,基于核壳结构的电致变色智能窗有望在绿色建筑节能领域发挥更大作用,助力实现碳中和目标。

(二) 取得的业绩（代表作）【限填3项，须提交证明原件（包括发表的论文、出版的著作、专利证书、获奖证书、科技项目立项文件或合同、企业证明等）供核实，并提供复印件一份】					
1. 公开成果代表作【论文发表、专利成果、软件著作权、标准规范与行业工法制定、著作编写、科技成果获奖、学位论文等】					
成果名称	成果类别 [含论文、授权专利（含发明专利申请）、软件著作权、标准、工法、著作、获奖、学位论文等]	发表时间/授权或申请时间等	刊物名称/专利授权或申请号等	本人排名/总人数	备注
Hierarchical core-shell structural based on WO3@ITOnanorods with boosted electrochromic performance in NIR region	TOP期刊	2025年04月30日	Chemical Engineering Journal	1/8	
一种WO3@ITO异质结纳米复合材料及其制备方法	发明专利申请	2023年10月03日	申请号：CN 116835653A	2/6	
一种高分散性氧化钨墨水及其制备方法和应用	发明专利申请	2025年02月11日	申请号：CN 119410195A	2/5	
2. 其他代表作【主持或参与的课题研究项目、科技成果应用转化推广、企业技术难题解决方案、自主研发设计的产品或样机、技术报告、设计图纸、软课题研究报告、可行性研究报告、规划设计方案、施工或调试报告、工程实验、技术培训教材、推动行业发展中发挥的作用及取得的经济社会效益等】					

(三) 在校期间课程、专业实践训练及学位论文相关情况	
课程成绩情况	按课程学分核算的平均成绩： 89 分
专业实践训练时间及考核情况(具有三年及以上工作经历的不作要求)	累计时间： 1 年(要求1年及以上) 考核成绩： 85 分
本人承诺	
<p>个人声明：本人上述所填资料均为真实有效，如有虚假，愿承担一切责任，特此声明！</p> <p style="text-align: right;">申报人签名： </p>	

浙江大学研究生院
攻读硕士学位研究生成绩表

学号: 22260423	姓名: 郝潇悦	性别: 男	学院: 工程师学院	专业: 材料工程	学制: 2.5年						
毕业时最低应获: 29.0学分		已获得: 31.0学分		入学年月: 2022-09	毕业年月:						
学位证书号:			毕业证书号:			授予学位:					
学习时间	课程名称	备注	学分	成绩	课程性质	学习时间	课程名称	备注	学分	成绩	课程性质
2022-2023学年秋季学期	创新设计方法		2.0	通过	专业选修课	2022-2023学年秋冬学期	研究生英语		2.0	96	公共学位课
2022-2023学年秋季学期	高等反应工程		4.0	92	专业选修课	2022-2023学年春季学期	绿色化工与生物催化前沿		2.0	92	专业学位课
2022-2023学年秋季学期	工程技术创新前沿		1.5	87	专业学位课	2022-2023学年春季学期	新时代中国特色社会主义思想理论与实践		2.0	87	公共学位课
2022-2023学年秋季学期	工程数值分析		2.0	94	专业选修课	2022-2023学年春季学期	研究生论文写作指导		1.0	93	专业学位课
2022-2023学年秋季学期	工程伦理		2.0	88	公共学位课	2022-2023学年春季学期	研究生英语基础技能		1.0	83	公共学位课
2022-2023学年冬季学期	智慧能源系统工程		2.0	90	专业学位课	2022-2023学年春季学期	自然辩证法概论		1.0	85	公共学位课
2022-2023学年冬季学期	产业技术发展前沿		1.5	90	专业学位课	2022-2023学年春夏学期	高阶工程认知实践		3.0	89	专业学位课
2022-2023学年冬季学期	聚合物加工原理与分析方法		2.0	85	专业选修课		硕士生读书报告		2.0	通过	

说明: 1. 研究生课程按三种方法计分: 百分制, 两级制 (通过、不通过), 五级制 (优、良、中、及格、不及格)。
2. 备注中“*”表示重修课程。

学院成绩校核章:

成绩校核人: 张梦依

打印日期: 2025-06-03





Hierarchical core-shell structural based on WO₃@ITO nanorods with boosted electrochromic performance in NIR region

Xiaoyue Hao^{a,b}, Yong Liu^b, Gaorong Han^{a,b}, Gaoling Zhao^b, Dongxue Liu^c, Huitao Dai^c, Sainan Ma^{a,b,*}, Likun Wang^{a,b,*}

^a Ningbo Innovation Center, Zhejiang University, Ningbo 315100, China

^b College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^c Three Gorges Corporation, Science and Technology Research Institute, Beijing 101199, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Hierarchical core-shell structure
NIR electrochromic
ITO nanocrystal
WO₃ nanorod

ABSTRACT

Over half of the solar energy comes from the infrared region, which makes electrochromic materials that modulate infrared transmittance essential for the thermal management of smart windows. However, existing electrochromic materials do not perform well in the near-infrared region, which exhibits slow response time, weak adhesion to conductive substrates, and poor long-term cycling stability. In the present work, we successfully synthesized WO₃@ITO nanorod samples with hierarchical core-shell structure by hydrothermal and in-situ solvothermal methods. ITO-coated WO₃ nanorods and some ITO nanocrystals were firmly integrated with WO₃ nanorods, resulting in a corn-like hybrid heterogeneous structure. The unique WO₃@ITO hierarchical core-shell structure improves the electronic properties and the adhesion to substrates, reducing the energy barrier of ion diffusion and increasing the ion flux. Enhanced electrochromic performance in NIR range with a high optical modulation of 53.3% in 1600 nm and long-term reversibility (maintaining 91.5% of its original contrast after 1000 cycles) was achieved. In addition, response time ($t_c=3.5$ s, $t_b=4.6$ s) and coloration efficiency (112.5 cm²·C⁻¹) have been significantly improved, which is almost twice that of unmodified WO₃ nanorods ($t_b=8.6$ s and CE=56.4 cm²·C⁻¹), showing a good application prospect in smart windows.

1. Introduction

The melting of glaciers, extreme weather and ecological changes caused by carbon emissions and global warming seriously threaten the survival of human beings. About 40% of the world's primary energy consumption is used to regulate the temperature and lighting of commercial and residential buildings [1]. Efficient energy consumption management is the key to addressing energy shortages and reducing carbon emissions. Smart windows, especially dual-band electrochromic smart windows capable of dynamically altering indoor light and temperature, have gotten global attention in commercial and civil buildings [2–5]. Conventional electrochromic windows mainly modulate the visible light (380 nm–780 nm), which is responsible for brightness and color perceived by human eyes, while the near-infrared (NIR) light (78 nm–3.5 μm) accounts for more than half of the total solar radiation [6]. The development of the NIR tunable electrochromic devices depends on the localized surface plasmon resonances (LSPRs) generated by the collective oscillations of free carriers, which are of great significance.

As the key component of electrochromic devices, electrochromic materials are typically categorized into organic and inorganic materials. Organic materials, including metal-organic complexes, conjugated polymers and small molecules, have good processability and a high optical modulation by modifying their chemical structures [7]. However, organic NIR electrochromic materials tend to degrade under prolonged electrochemical conditions and solar radiation, which may render them unsuitable for applications in building windows. In contrast, inorganic electrochromic materials based on metal oxides (such as WO₃ [8], NiO [9], Nb₂O₅ [10], MoO₃ [11], and V₂O₅ [12]) can withstand such harsh conditions, making them promising candidates for practical NIR electrochromic windows deployable in buildings.

Tungsten oxide (WO₃), one of the typical inorganic materials, is the most promising NIR electrochromic material consisting of the mixed-valence W ions (W⁵⁺ and W⁶⁺). The NIR modulation capability comes from ion insertion-induced polarization ion adsorption and localized surface plasmonic resonance (LSPR) adsorption dominated by capacitive behavior [13]. However, the disadvantages of poor long-term

* Corresponding authors at: Ningbo Innovation Center, Zhejiang University, Ningbo, 315100, China.

E-mail addresses: sainanma@zju.edu.cn (S. Ma), wanglk01@zju.edu.cn (L. Wang).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163291>

Received 24 February 2025; Received in revised form 14 April 2025; Accepted 30 April 2025

Available online 1 May 2025

1385-8947/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116835653 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202310830125.6

C01G 19/02 (2006.01)

(22) 申请日 2023.07.07

C09K 9/00 (2006.01)

(71) 申请人 浙江大学宁波“五位一体”校区教育发展中心

地址 315100 浙江省宁波市钱湖南路1号

(72) 发明人 王立坤 郝潇悦 刘涌 韩高荣 马赛男 龚煜

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

专利代理师 邱启旺

(51) Int. Cl.

C01G 41/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01G 15/00 (2006.01)

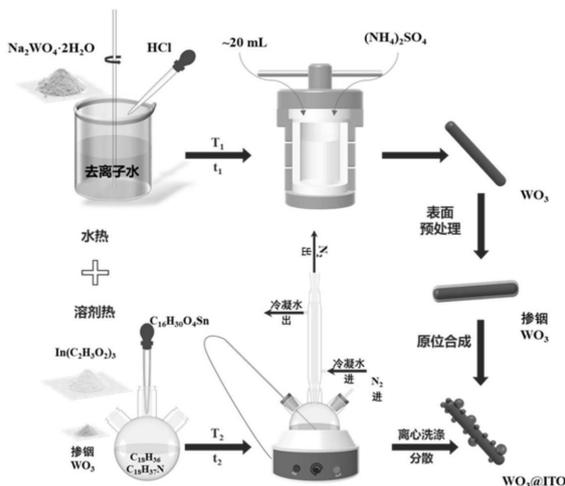
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种WO₃@ITO异质结纳米复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种WO₃@ITO异质结纳米复合材料及其制备方法,属于纳米材料的技术领域。本发明的制备方法包括如下步骤:(1)制备WO₃纳米粉体;(2)对制备好的WO₃纳米粉体表面进行掺铟预处理;(3)将表面掺铟的WO₃加入到溶剂热合成ITO的前驱液中,使ITO在WO₃表面外延生长,制得WO₃@ITO异质结纳米复合材料;本发明制备方法工艺简单,成本低廉,产品形貌可控,所制得的复合材料分散性良好,能够均匀牢固地负载于二维载体如碳布、泡沫镍、FTO、ITO、玻璃等表面,可应用于电致变色、气体传感器、储能材料和光催化等领域。





(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119410195 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202411643644.2

(22) 申请日 2024.11.18

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 王立坤 郝潇悦 刘涌 马赛男
韩高荣

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

专利代理师 高佳逸

(51) Int. Cl.

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

G02F 1/1524 (2019.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种高分散性氧化钨墨水及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高分散性氧化钨墨水及其制备方法和在电致变色中的应用,属于电致变色薄膜技术领域。该制备方法包括以下步骤:(1)通过醇溶剂热法制备无添加剂高分散性氧化钨(WO_{3-x})墨水;(2)将分散均匀的墨水通过喷涂、旋涂或提拉法涂覆在基板上,形成电致变色薄膜;(3)对所制备的薄膜进行退火处理,以提高其电致变色性能。本发明的制备方法工艺简单、操作方便,所制备的氧化钨墨水在无添加剂的条件下具有优异的分散性,适用于喷墨打印、旋涂、喷涂等多种薄膜制备工艺,具备良好的规模化生产能力,特别在电致变色显示器件和智能窗等领域展现出广阔的应用前景。

