

同行专家业内评价意见书编号： 20250856108

## 附件1

# 浙江工程师学院（浙江大学工程师学院） 同行专家业内评价意见书

姓名： 葛勤隆

学号： 22260422

申报工程师职称专业类别（领域）： 材料与化工

浙江工程师学院（浙江大学工程师学院）制

2025年05月21日

## 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)

本人本科阶段就读于浙江大学材料科学与工程学院，课程模块为信息与半导体材料，学习材料科学基础、材料表征、材料工艺、半导体物理等材料专业课程，了解半导体器件如PN结、钙钛矿太阳能电池等的基本原理。硕士阶段从事FTO透明导电薄膜、钙钛矿太阳能电池、电致变色相关的研究，并对相关知识均有较好的掌握。

专业技术方面，可以熟练使用磁控溅射、旋涂、喷雾热解CVD、湿化学合成等材料制备手段；熟练分光光度计、霍尔效应测量仪、台阶仪、椭偏、电化学工作站等材料表征仪器的使用；熟练使用Origin、Zotero、CHI660E等科研学术软件及Word、Excel、PowerPoint等办公软件。同时英语方面CET-6(564分)、CET-4(633分)，能够熟练阅读、翻译英文文献。

### 2. 工程实践的经历(不少于200字)

与杭州纤纳科技股份有限公司合作实习，研究FTO透明导电薄膜的性能对钙钛矿太阳能电池性能的影响。在实验室中使用自建喷雾热解设备制备FTO薄膜，并将其作为基底交付纤纳公司制备钙钛矿太阳能电池器件，并对钙钛矿太阳能电池的PCE、Voc、Isc等光电性能参数进行测试，探究不同工艺参数(温度、时间等)下制备的FTO电极对钙钛矿太阳能电池性能影响。同时依托浙江大学宁波科创中心“双碳”研究院，通过一步法进行FAPbI<sub>3</sub>钙钛矿太阳能电池的制备、银电极蒸镀及PCE测试，共同探究FTO透明导电薄膜对钙钛矿太阳能电池性能的影响，推动钙钛矿电池产业发展。

### 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)

作为课题组第一届学生，独立与设备厂商沟通、购买、设计零件，并设计、组装、优化两套实验室用简易喷雾热解CVD设备，用于完成个人课题并为整个课题组的后续发展奠定了设备基础。第一套设备基于立式管式炉，将基片置于管式炉中央，并将雾杯雾化的前驱液从石英管一侧通入，在管式炉中央完成喷雾热解。后续将立式管式炉改为卧式，并在前端增设缓冲罐，设置多路气源以实现前驱液气雾的大流量、高稳定性。后续为提高生产效率，模仿产线中喷雾热解过程，自行装配一台加热台可随可编程电动导轨往复平移的开放式喷雾热解设备，并引入电磁阀和气体过滤装置，实现了喷雾时长的严格可控和进气的清洁稳定，镀膜效率大大提高，且重复性较好。两台设备均可运行，并已进行工艺探索，迄今为止已制备1000块以上不同工艺和配方的FTO薄膜样品，其方块电阻范围为 $5\ \Omega/\text{sq} \sim 400\ \Omega/\text{sq}$ ，在 $15\ \Omega/\text{sq}$ 的低电阻下，可见光平均透过率最高可达 $\sim 82\%$ ，具有良好的光电性能。同时利用该设备进行纳米晶诱导结晶FTO薄膜的研究，通过向前驱液中加入SnO<sub>2</sub>纳米晶作为晶种，辅助前驱液中Sn团簇生成，加快喷雾热解过程中基板表面晶核的形成，为晶粒的后续生长提供附着位点并诱导取向。以此获得了方块电阻 $8.5\ \Omega/\text{sq}$ ，载流子浓度 $4.8 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 且霍尔迁移率为 $34.5\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的高迁移率高性能FTO薄膜，品质因数可达 $1.0 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}$ ，并完成专利《一种SnO<sub>2</sub>纳米晶诱导结晶高迁移率FTO薄膜及其制备方法》。

针对电致变色领域的FTO透明导电层进行系统性研究。采用自制喷雾热解设备，改变镀膜温度、前驱液中F/Sn掺杂比和镀膜时长，分别制备不同结构和性能的FTO薄膜，并采用湿化学法和水热法合成并提纯WO<sub>3</sub>纳米晶电致变色墨水，系统探究FTO薄膜的结构与性能变化对WO<sub>3</sub>电致变色薄膜的影响规律，优化电致变色WO<sub>3</sub>薄膜用FTO透明导电电极的制备工艺。(1)在 $480^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 之间改变镀膜温度，探究基底FTO表面形貌和结晶度对WO<sub>3</sub>电致变色薄膜性能的影响。镀膜温度提高时，FTO薄膜结晶度增强，表面粗糙度增大，载流子迁移率和近红外透过

率提高。FTO薄膜的表面质量和光电性能直接影响W03电致变色薄膜的性能，较高温度下制备的FTO薄膜与电致变色层接触良好，且W03薄膜近红外波段的调制幅度较高。但镀膜温度过高时，FTO的高粗糙度反而影响界面质量，降低电荷传输效率。570℃下制备的FTO电极为基底时，W03电致变色薄膜性能最优，在633 nm和1500 nm处调制幅度为63.9%和35.9%，响应时间为7.6 s/2.5 s和3.4 s/3.2 s，着色效率为62.7 cm<sup>2</sup>/C和80.2 cm<sup>2</sup>/C；（2）在0~0.5之间改变前驱液中F/Sn掺杂比，探究基底FTO电学性能对W03电致变色薄膜性能的影响。适当的F掺杂有利于增强薄膜结晶度，提高载流子浓度与迁移率，降低电阻，促进向电致变色薄膜的电荷转移与离子注入；未掺杂F的薄膜近红外透过率高，但电阻大，电致变色响应慢且着色效率低；当F掺杂过多时，晶格畸变加剧，FTO薄膜电学性能恶化，电致变色性能下降。前驱液F/Sn=0的薄膜为基底时，电致变色薄膜在近红外波段有最高的调制幅度，633 nm和1500 nm处调制幅度分别为67.0%和75.9%。前驱液F/Sn=0.3的FTO薄膜为基底时，电致变色薄膜响应时间和着色效率最优，在633 nm和1500 nm处响应时间为8.9 s/2.5 s和3.0 s/3.0 s，着色效率为101.6 cm<sup>2</sup>/C和122.8 cm<sup>2</sup>/C；（3）在30 s~240 s之间改变镀膜时长，探究基底FTO膜厚对W03电致变色薄膜性能的影响。镀膜时长越大，薄膜的生长和烧结过程越充分，结晶度增强而方块电阻降低，有利于电致变色层的生长与电荷传输效率提高。过短的镀膜时长下膜面连续性差且电阻大，严重影响电致变色层的生长与电荷的传输。但是镀膜时长过大时FTO电极光学性能大幅下降，限制电致变色薄膜的调制幅度。镀膜时长为60 s、膜厚为131.8 nm的FTO薄膜为基底时，W03薄膜在633 nm和1500 nm处均有较高调制幅度，分别为61.7%和61.5%，褪色/着色时间分别为3.8 s/13.8 s和5.4 s/5.3 s。研究成果撰写为论文《FTO膜厚和光电性能调控及其对W03电致变色性能的影响》，已被核心期刊《材料科学与工程学报》录用，并撰写毕业论文《电致变色W03薄膜用FTO透明导电电极制备工艺优化研究》。此外也采用化学浴沉积（CBD）法在自制的多组FTO表面沉积了一系列普鲁士蓝（PB）电致变色薄膜。在基底电阻20~30 Ω/sq时，PB电致变色薄膜在633 nm处调制幅度可达74.86%，褪色/着色时间为4.3 s/4.7 s。

(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】

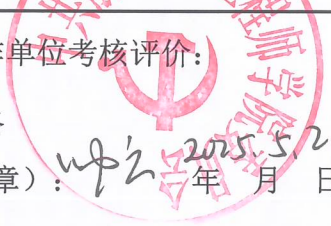
1. 公开成果代表作【论文发表、专利成果、软件著作权、标准规范与行业工法制定、著作编写、科技成果获奖、学位论文等】

| 成果名称                                 | 成果类别<br>[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/<br>授权或申<br>请时间等 | 刊物名称<br>/专利授权<br>或申请号等     | 本人<br>排名/<br>总人<br>数 | 备注          |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------|-------------|
| 一种SnO2纳米晶诱导结<br>晶高迁移率FTO薄膜及其<br>制备方法 | 发明专利申请                                              | 2025年01<br>月22日       | 申请号：20<br>2510102782<br>.8 | 2/7                  |             |
| FTO膜厚和光电性能调控<br>及其对WO3电致变色性能<br>的影响  | 核心期刊                                                | 2025年05<br>月13日       | 材料科学与<br>工程学报              | 1/6                  | 录用但尚<br>未发表 |
|                                      |                                                     |                       |                            |                      |             |

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】

|                                                                                                         |                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>(三) 在校期间课程、专业实践训练及学位论文相关情况</b>                                                                       |                                  |
| 课程成绩情况                                                                                                  | 按课程学分核算的平均成绩： 85 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)<br>考核成绩： 83 分 |
| <b>本人承诺</b>                                                                                             |                                  |
| <p><b>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！</b></p> <p style="text-align: right;">申报人签名：<u>高勐隆</u></p> |                                  |

## 二、日常表现考核评价及申报材料审核公示结果

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>日常表现考核评价</p> | <p>非定向生由德育导师考核评价、定向生由所在工作单位考核评价：</p> <p><input checked="" type="checkbox"/>优秀      <input type="checkbox"/>良好      <input type="checkbox"/>合格      <input type="checkbox"/>不合格</p> <p>德育导师/定向生所在工作单位分管领导签字（公章）： 2025.5.21<br/>年 月 日</p> |
| <p>申报材料审核公示</p> | <p>根据评审条件，工程师学院已对申报人员进行材料审核（学位课程成绩、专业实践训练时间及考核、学位论文、代表作等情况），并将符合要求的申报材料在学院网站公示不少于5个工作日，具体公示结果如下：</p> <p><input type="checkbox"/>通过      <input type="checkbox"/>不通过（具体原因：<br/>工程师学院教学管理办公室审核签字（公章）：      年 月 日</p>                                                                                                         |

浙江大学研究生院  
攻读硕士学位研究生成绩表

|                 |           |      |            |    |       |                 |                    |    |         |    |       |
|-----------------|-----------|------|------------|----|-------|-----------------|--------------------|----|---------|----|-------|
| 学号：22260422     | 姓名：葛勤隆    | 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：32.0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 | 研究生英语     |      | 2.0        | 免修 | 公共学位课 | 2022-2023学年冬季学期 | 智慧能源系统工程           |    | 2.0     | 93 | 专业学位课 |
| 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学年冬季学期 | 产业技术发展前沿           |    | 1.5     | 88 | 专业学位课 |
| 2022-2023学年秋季学期 | 高等反应工程    |      | 4.0        | 87 | 专业选修课 | 2022-2023学年冬季学期 | 聚合物加工原理与分析方法       |    | 2.0     | 84 | 专业选修课 |
| 2022-2023学年秋季学期 | 工程技术创新前沿  |      | 1.5        | 83 | 专业学位课 | 2022-2023学年春季学期 | 绿色化工与生物催化前沿        |    | 2.0     | 89 | 专业学位课 |
| 2022-2023学年秋季学期 | 工程数值分析    |      | 2.0        | 81 | 专业选修课 | 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     | 79 | 公共学位课 |
| 2022-2023学年秋季学期 | 研究生英语能力提升 |      | 1.0        | 免修 | 跨专业课  | 2022-2023学年春季学期 | 研究生论文写作指导          |    | 1.0     | 86 | 专业学位课 |
| 2022-2023学年秋季学期 | 研究生英语基础技能 |      | 1.0        | 免修 | 公共学位课 | 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学年秋季学期 | 工程伦理      |      | 2.0        | 90 | 公共学位课 |                 | 硕士生读书报告            |    | 2.0     | 通过 |       |
| 2022-2023学年秋季学期 | 自然辩证法概论   |      | 1.0        | 85 | 公共学位课 |                 |                    |    |         |    |       |
|                 |           |      |            |    |       |                 |                    |    |         |    |       |

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





(12) 发明专利申请

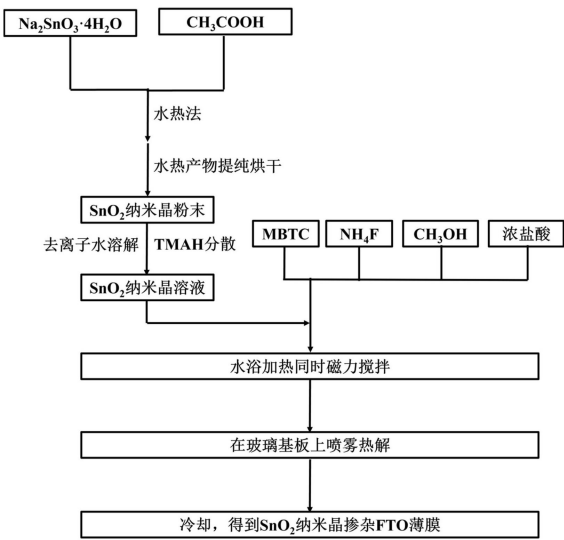
(10) 申请公布号 CN 119977353 A  
(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510102782.8  
(22) 申请日 2025.01.22  
(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 葛勤隆 刘涌 邱庆银  
徐昌明 洪博 韩高荣  
(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.  
C03C 17/22 (2006.01)  
C03C 17/23 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称  
一种SnO<sub>2</sub>纳米晶诱导结晶高迁移率FTO薄膜及其制备方法  
(57) 摘要

本发明公开了一种SnO<sub>2</sub>纳米晶诱导结晶高迁移率FTO薄膜及其制备方法。所述的FTO薄膜具有高的结晶质量,大的晶粒尺寸和高的霍尔迁移率,可见光区透过率高,表面粗糙度低,具有优异的光电性能。本发明的制备方法包括:配置好FTO前驱液A,将适量的高质量SnO<sub>2</sub>纳米晶掺杂在FTO前驱液中混合均匀形成分散性良好的溶液B,将溶液B至于水浴环境中进行预处理得到溶液C,采用喷雾热解法在基底表面沉积FTO薄膜。该制备方法工艺简单,成本低廉,生产效率高,光电性能优异,具有广阔的应用前景。



## 稿件录用通知书

高勤峰, 孙萧煜, 马露露, 莫峰, 王立峰 等作者的论文“FTO膜厚对光电性能的影响”被我刊录用, 初步拟定在本刊 2025 年第 6 期— 2026 年第 1 期上发表 (本刊双月刊)。

需要提醒您的是, 论文的录用仅是论文得以顺利发表的第一步。之后我刊将按以下顺序对论文进行一系列处理: 初排版→提请作者校对(通过电子邮件联络)→正式排版→校对(一校、二校、三校)→校对中发现的问题要求作者澄清或确认→三次修改→正式定稿→印刷→出版。因此, 其中必须取得作者的密切配合才能保证论文按时出版。希望作者必须保持可靠的电子邮箱的畅通, 以便我们随时联系你, 并请你务必认真校对, 确保论文质量, 否则将贻误你的论文出版时机。

特此通知

  
《材料科学与工程学报》编辑部

2025年5月13日

# FTO 膜厚和光电性能调控及其对 WO<sub>3</sub> 电致变色性能的影响

葛勤隆<sup>1</sup>, 郝潇悦<sup>1</sup>, 马赛男<sup>1</sup>, 龚煜<sup>1</sup>, 王立坤<sup>1,2,\*</sup>, 韩高荣<sup>1,2</sup>

(1. 浙江大学 宁波国际科创中心, 浙江 宁波, 315100; 2. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州, 310027)

**【摘要】**透明导电玻璃作为电致变色器件的重要组成部分, 其结构和光电特性对电致变色性能的影响至关重要。然而, 现有电致变色器件均基于商业化的透明导电玻璃, 近红外透过率不可调, 且鲜有透明导电玻璃对电致变色性能影响规律的研究。本文采用喷雾热解法, 通过调整镀膜时间改变膜厚, 获得了结构和光电性能差异化的 FTO 薄膜, 并以 FTO 玻璃为基底, 喷涂制备了 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜, 系统探究了 FTO 膜厚和光电性能调控及其对 WO<sub>3</sub> 电致变色性能的影响。结果表明: 适当增加膜厚有利于降低 FTO 薄膜的表面电阻, 提高 WO<sub>3</sub> 薄膜的响应速率和着色效率; 综合考虑 WO<sub>3</sub> 薄膜的可见光和近红外光调制时, 可以适当降低膜厚以提高 FTO 薄膜在近红外光区的透过率, 当 FTO 膜厚约为 131.8 nm 时, WO<sub>3</sub> 薄膜在 633 nm 和 1500 nm 处均有较高调制幅度, 分别为 61.7% 和 61.5%, 褪色/着色时间分别为 3.8 s/13.8 s 和 5.4 s/5.3 s。

**【关键词】**FTO; 喷雾热解法; 镀膜时间; 电致变色; WO<sub>3</sub>

中图分类号: TB34

文献标示码: A

## Photoelectric properties and thickness tuning of FTO films and its effect on electrochromic performance of WO<sub>3</sub>

GE Qinlong<sup>1</sup>, HAO Xiaoyue<sup>1</sup>, MA Sainan<sup>1</sup>, GONG Yu<sup>1</sup>, WANG Likun<sup>1,2,\*</sup>, HAN Gaorong<sup>1,2</sup>

(1. Ningbo International Science and technology innovation center, Zhejiang University, Ningbo, Zhejiang Province, 315100; 2. College of materials science and engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang. 310027)

**【Abstract】** Transparent conductive glass is an important part of electrochromic devices. Its structure and photoelectric properties are crucial to the electrochromic performance. However, the existing electrochromic devices based on commercial transparent conductive glass is not adjustable in near-infrared region, and there are few studies on the influence of transparent conductive glass on the electrochromic performance. In this paper, FTO films with different structure and photoelectric properties was obtained using spray pyrolysis by changing film thickness under different depositing time. WO<sub>3</sub> electrochromic films were prepared on the FTO glass substrate by spray coating. The influence of

收稿日期: 00-00-00; 修订日期: 00-00-00

基金项目: 衢州市重点科技攻关项目 (2023K037)

作者简介: 葛勤隆(2000 -), 硕士研究生, 研究方向: 透明导电氧化物薄膜、电致变色, E-mail: 1315293788@qq.com。

通讯作者: 王立坤 (1991 -), 助理研究员, 博士, 研究方向: 电致变色材料与器件, 透明导电玻璃, E-mail: wanglk01@zju.edu.cn。

---

photoelectric properties of FTO film on WO<sub>3</sub> electrochromic properties was systematically investigated. The results show that properly increasing film thickness is beneficial to reducing the surface resistance of FTO films and improving the response rate and coloration efficiency of WO<sub>3</sub> films. Considering the optical modulation of WO<sub>3</sub> film in both visible and near-infrared region, film thickness can be properly reduced to improve the transmittance of FTO film in the near-infrared region. When the thickness of FTO film is about 131.8 nm, the WO<sub>3</sub> film has high optical modulation at 633 nm and 1500 nm, which are 61.7% and 61.5%, respectively, and the bleaching/coloring time is 3.8 s/13.8 s and 5.4 s/5.3 s, respectively.

**【Keywords】** FTO; Spray pyrolysis; Depositing time; Electrochromism; Tungsten oxide

---

# 1 引言

我国是能源消耗大国，建筑能耗作为“能耗大户”，是社会总能耗的重要组成部分，也是引起我国温室效应、环境污染的重要原因之一。2022 年全国建筑与建筑业建造能耗总量占全国能源消费总量的 44.8%，且碳排放总量高达 51.3 亿吨<sup>[1]</sup>。作为建筑物中最易于进行节能改造的组成主体，玻璃门窗造成的能量耗散可达建筑能量耗散总量的 15%以上<sup>[2]</sup>。传统静态节能玻璃，如低辐射镀膜玻璃和阳光控制镀膜玻璃等<sup>[3,4]</sup>，无法根据外在环境如气温、光照等的变化进行适时的调控。而电致变色玻璃，即智能窗（Smart Window）作为现代建筑节能降耗的重要技术之一，能够在外电场的作用下对太阳光谱和能量交换进行动态调控，从而降低建筑照明、采暖、通风和空调负荷，较静态节能玻璃节能效果更佳且智能化<sup>[5]</sup>，备受人们青睐。

电致变色器件一般采用类“三明治”结构，包括两片镀有透明导电薄膜的玻璃以及中间的电致变色层、电解质层和对电极层<sup>[6]</sup>，其变色本质是离子和电子的双注入和双抽出的电化学反应<sup>[7]</sup>。作为电致变色器件的重要组成部分，透明导电玻璃应具有足够高的电导率，向电致变色层传输电子，促进电化学反应的快速进行<sup>[8]</sup>；同时应该具有较高的光学透过率，提高器件整体光学性能<sup>[9]</sup>；此外，其作为直接与电致变色层接触的衬底，应具有一定的表面质量以保证电致变色层的高质量生长和界面的良好接触<sup>[10]</sup>。然而，目前电致变色器件的研究几乎全部集中在电致变色层本身的性能优化，基底直接使用固定型号的商用 FTO/ITO 玻璃，关于透明导电玻璃对电致变色性能的影响则缺少系统性研究。

传统的电致变色玻璃主要针对可见光区（0.38  $\mu\text{m}$ ~0.78  $\mu\text{m}$ ）的光谱调制，而太阳辐射的全部能量中，近红外光区（0.78  $\mu\text{m}$ ~3.5  $\mu\text{m}$ ）约占 55%<sup>[11]</sup>。如何实现电致变色玻璃分别在可见光和近红外光波段的“双频”动态调控<sup>[12]</sup>，是近年来的研究热点和难点。然而，目前实验室和商业化制备电致变色玻璃时，普遍采用市场上成品 ITO 或 FTO 玻璃，但这些透明导电玻璃并未面向电致变色领域进行过有针对性地工艺调整或改性研究，仍然存在诸多不足。其中对于“双频”电致变色玻璃的研究，其光谱调制效果基于扣除了透明导电玻璃的影响，而透明导电玻璃由于具有较强的等离子体共振效应在近红外光波段透过率极低，导致实际应用中电致变色玻璃在近红外光波段透过率不可调，严重阻碍了“双频”电致变色玻璃的商业化发展。Milliron 课题组<sup>[13]</sup>采用湿化学方法合成了  $\text{Ce:In}_2\text{O}_3$  纳米晶，并通过在退火后的纳米晶薄膜上填充 1 mol/L 的钢燃烧液获得了高迁移率（56.0  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）复合薄膜，该复合薄膜在可见光和近红外光区均具有较高的透过率，作为透明电极成功应用于宽广谱电致变色智能窗中，光密度范围和响应时间等性能与应用商业化 ITO 透明电极的智能窗相当。值得注意的是，该复合薄膜的电阻率仅为  $1.25 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ，较常用的 ITO 和 FTO 薄膜的电阻率高了一个数量级。因此，在双频电致变色玻璃的应用中，透明导电玻璃并不需要一味的追求更低的电阻率，而是要考虑如何尽可能地提高载流子迁移速率，在保证电子快速传输的同时减少光损失以提高其可见和近红外光透过率。

电致变色器件中，最常用的透明导电玻璃有 ITO 和 FTO 玻璃，但铟元素在地球上储量少<sup>[14]</sup>，价格昂贵且有毒<sup>[15]</sup>，高温稳定性和环境耐久性差<sup>[16]</sup>。FTO 薄膜具有物理化学稳定性好、耐高温、成本低廉、适用于大面积生产制备等优点，是最有希望替代 ITO 的透明导电材料。为了拥有更好地兼容性和应用拓展性，FTO 玻璃需要在宽光谱范围内具有高透过率且能够均匀、快速的传输电荷，进而提高器件性能和循环寿命。因此，建立 FTO 玻璃光电性能与  $\text{WO}_3$  电致变色性能之间

的关联性，对于 FTO 玻璃改性和电致变色器件性能提升均具有重要意义。本研究采用喷雾热解法，通过调整镀膜时间，制备不同膜厚及光电性能的 FTO 玻璃，并以 FTO 玻璃为基底，喷涂制备纳米  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜，探究 FTO 玻璃光电性能调控规律及其对  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜性能的影响，为电致变色器件中 FTO 玻璃基底的工艺和选型提供参考。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 样品制备

本文采用喷雾热解法制备 FTO 薄膜，并采用溶剂热法制备纳米  $\text{WO}_3$  电致变色材料。喷雾热解装置与喷涂装置均为自行搭建，示意图如图 1 所示。在 FTO 制备过程中，锡源使用单丁基三氯化锡（MBTC），氟源使用氟化铵（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）。在  $\text{WO}_3$  电致变色材料的制备过程中，钨源使用二水合钨酸钠（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），并使用乙醇作为溶剂热法的溶剂。具体制备过程如下：

（1）FTO 前驱液制备：将 0.555 g  $\text{NH}_4\text{F}$  溶解于 10 ml 去离子水中作为 A 液，将 14.1 g MBTC 溶解于 84 ml 甲醇中作为 B 液；将 A 液与 B 液混合均匀后，加入 6 ml 浓盐酸。将所得溶液在室温下以 500 rpm 搅拌 4 h 后，陈化 24 h；

（2）FTO 薄膜制备：将  $30 \times 30 \times 1.1$  mm 的玻璃基板采用洗洁精清洗，随后分别在去离子水和异丙醇中超声清洗 15 min，烘干后置于加热台上加热到  $(570 \pm 5)^\circ\text{C}$ ；将 FTO 前驱液连续喷涂到玻璃基板表面，镀膜时间分别为 30 s、45 s、60 s、90 s、120 s、240 s。

（3）纳米  $\text{WO}_3$  电致变色墨水制备：将 6.6 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 45 ml 去离子水中，在  $0^\circ\text{C}$  冰水浴下滴加 4.8 ml 浓盐酸，生成白色的钨酸沉淀，随后向所得沉淀中加去离子水 300 ml 并超声处理 30 min，在 10000 rpm 下离心 6 min，提取下沉淀；向沉淀中再次加入去离子水，并多次超声和离心，漂洗至离心所得上清液  $\text{pH} \approx 3.0$ ；向最后一次离心所得下沉淀中加乙醇，超声处理 1 h 后装入聚四氟乙烯水热釜中，在  $180^\circ\text{C}$  下溶剂热反应 6 h；将溶剂热产物加乙醇离心得深蓝色沉淀。将沉淀溶解于 100 ml 去离子水中，以 10000 rpm 离心 10 min，上清液为较高浓度的  $\text{WO}_3$  纳米晶分散液。使用时将分散液和乙醇以 1:1 的体积比稀释即可用于电致变色层喷涂。

（4） $\text{WO}_3$  电致变色层喷涂：将 FTO 玻璃用等离子体清洗机处理 2 min 后置于  $100^\circ\text{C}$  加热台上，预热 2 min，随后将纳米  $\text{WO}_3$  电致变色墨水点动式喷涂 60 个周期，一个周期内喷涂时间 1 s，间隔 4 s。喷涂结束后，将所得样品在  $350^\circ\text{C}$  下退火 30 min 并密封保存，用于后续测试。

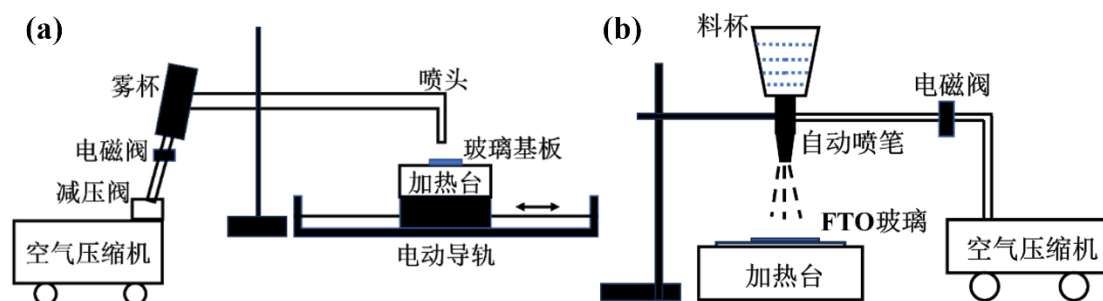


图 1 自行搭建的(a)喷雾热解设备与(b)喷涂设备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of self-built equipment for (a) spray pyrolysis and (b) spray coating

## 2.2 样品表征与测试

采用 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜的晶相结构进行分析, 扫描范围为  $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 扫描速度  $5^{\circ}/\text{min}$ ; 采用 ZEISS 公司的 Gemini SEM360 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品的表面/断面形貌; 采用 Oxford Instruments 公司的 Cypher es 型原子力显微镜表征样品的表面形貌和粗糙度; 采用 Agilent 公司的 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测试薄膜在可见光和近红外的透过率; 采用广州四探针科技有限公司的 RTS-4 型四探针测试仪获取薄膜方块电阻, 并采用 Toho Technology 的 HL9900 型霍尔测量系统获取样品的方块电阻、载流子迁移率与载流子浓度; 采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 型电化学工作站, 以  $0.5\text{ mol/L}$  的  $\text{PC}/\text{LiClO}_4$  溶液作为电解质, 使用循环伏安法 (CV)、电化学阻抗谱法 (EIS) 等测试方法表征电致变色薄膜的电化学性能, 并与分光光度计联用, 所有测试以空气为基线, 将 FTO 基底透过率对  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜光学性能的影响也纳入考虑, 获取调制幅度、响应时间等电致变色性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同镀膜时间下 FTO 薄膜的结构与性能

不同镀膜时间下所制得的 FTO 薄膜的 XRD 图谱如图 2(a)所示。薄膜的特征峰与金红石相  $\text{SnO}_2$  特征峰峰位基本吻合, 镀膜时间对薄膜的峰强和晶体取向有显著影响, 镀膜时间较短时, (110)晶面所占比例较高, 而随着镀膜时间的延长, (200)晶面逐渐占据主导。这主要是因为反应初始阶段, (110)晶面对前驱液雾滴与卤素离子的吸引力更强, 提供了更多的形核位点, 但是随着反应的进行, (110)晶面吸附卤素离子增多, 抑制了薄膜在该方向的生长<sup>[17]</sup>。而低极性的(200)晶面吸附卤素离子能力弱, 表面能较低, 当镀膜时间较长时, 作为稳定性较高的晶面在薄膜中占据主导地位。基于 Debye-Scherrer 公式<sup>[18]</sup>定量估算晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中,  $D$  为晶粒平均尺寸;  $\beta$  为样品衍射峰的半峰高宽度;  $\theta$  为布拉格角;  $K$  为 Scherrer 常数,  $\beta$  为衍射峰的半高宽时,  $K$  取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线的波长, 对于常见的  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 一般取  $0.15406\text{nm}$ 。如图 2(b)所示, 随着镀膜时间延长, 薄膜烧结更加充分, 伴随 Ostwald 熟化过程发生小晶粒的溶解和大晶粒的形成<sup>[19]</sup>, 晶粒尺寸显著增大。

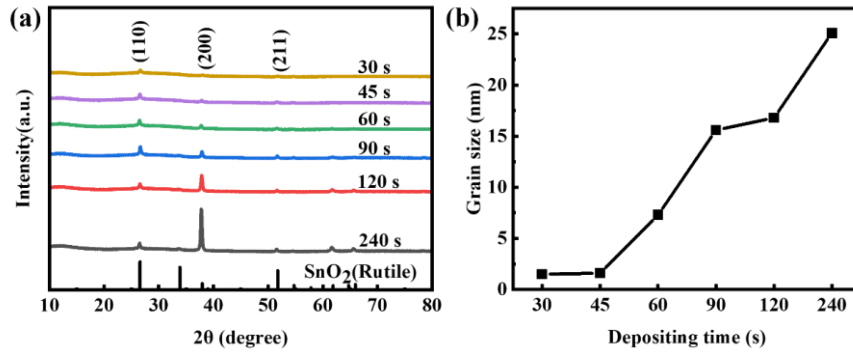


图 2 不同镀膜时间下 FTO 薄膜的(a)XRD 图谱与(b)晶粒尺寸

Fig. 2 (a)XRD patterns and (b) grain size of FTO films prepared under different depositing time

图 3 和图 4 分别为不同镀膜时间下 FTO 薄膜的 SEM 和 AFM 图，表面粗糙度的变化如图 5(a)所示。可以看出，薄膜的表面结晶质量和颗粒尺寸随着镀膜时间的延长而明显提高，连续性显著优化。当镀膜时间较短（30 s 和 45 s）时，薄膜表面出现明显的孔洞，这主要是由于薄膜生长过程为岛状生长<sup>[20]</sup>，镀膜时间较短，薄膜还未来得及长成连续的堆积薄膜，此时，颗粒尺寸和薄膜粗糙度均较小；而随着镀膜时间延长，薄膜的连续性显著提升，颗粒尺寸增大，粗糙度增大。此外，当镀膜时间较短时，颗粒形状为棱锥形，随着镀膜时间延长，颗粒形状则转变为以金字塔型颗粒为主，这与 XRD 晶面取向的变化相吻合<sup>[21]</sup>。

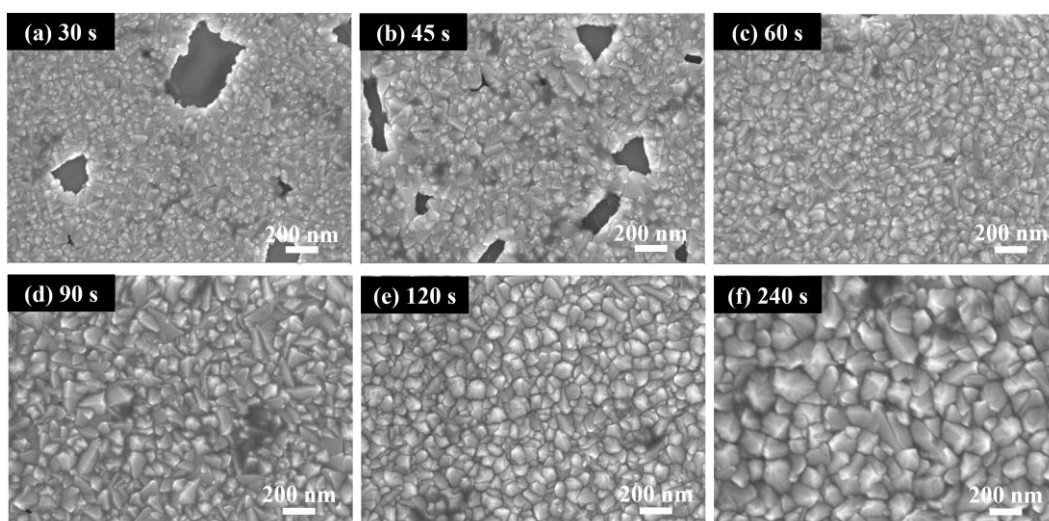


图 3 不同镀膜时间下 FTO 薄膜 SEM 图 (a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (e) 120 s; (f) 240 s

Fig. 3 SEM images of FTO films prepared under different depositing time (a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (e) 120 s; (f) 240 s

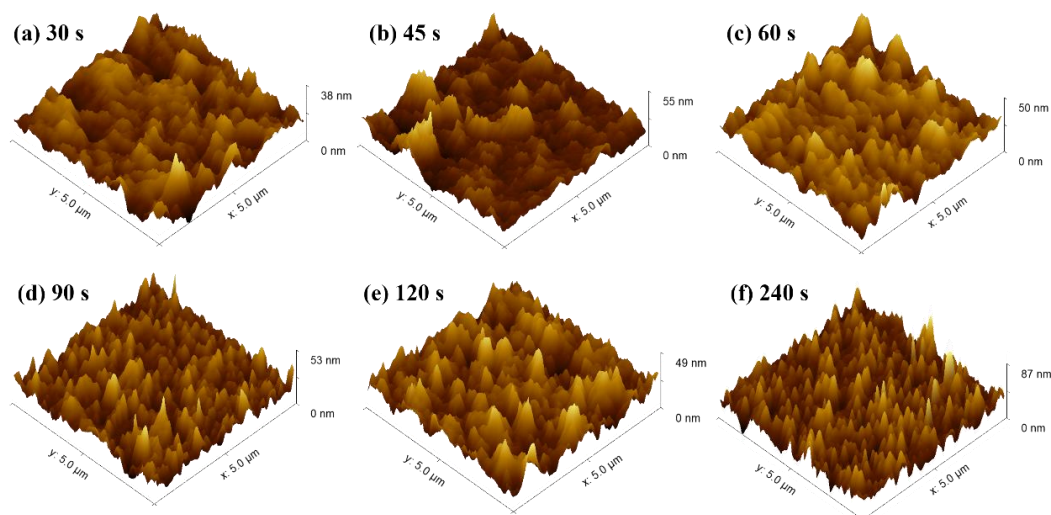


图 4 不同镀膜时间下 FTO 薄膜 AFM 图 (a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (e) 120 s; (f) 240 s

Fig. 4 AFM images of FTO films prepared under different depositing time (a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (e) 120 s; (f) 240 s

图 5(b)为不同镀膜时间下 FTO 玻璃的透过和吸收曲线。FTO 玻璃在可见光波段（380 nm~780 nm）的平均透过率较高，30s-120s 平均透过率均超过 80%，具有良好的光学性能。镀膜时间过长（240 s）时 FTO 玻璃在可见光波段透过率显著降低，约为 77%，这主要是由于膜厚的显著增加导致的光吸收以及表面高粗糙度引起的光散射增强。在近红外波段，随着镀膜时间的延长，

FTO 玻璃对红外光吸收显著增加，导致对应的红外透过率显著降低。镀膜时间为 60 s 时，FTO 玻璃在可见光和近红外光区的透过率均较高，分别为 83.7%和 65.7%，而镀膜时间为 240 s 的 FTO 玻璃在 1500 nm 处透过率仅为 24.3%。

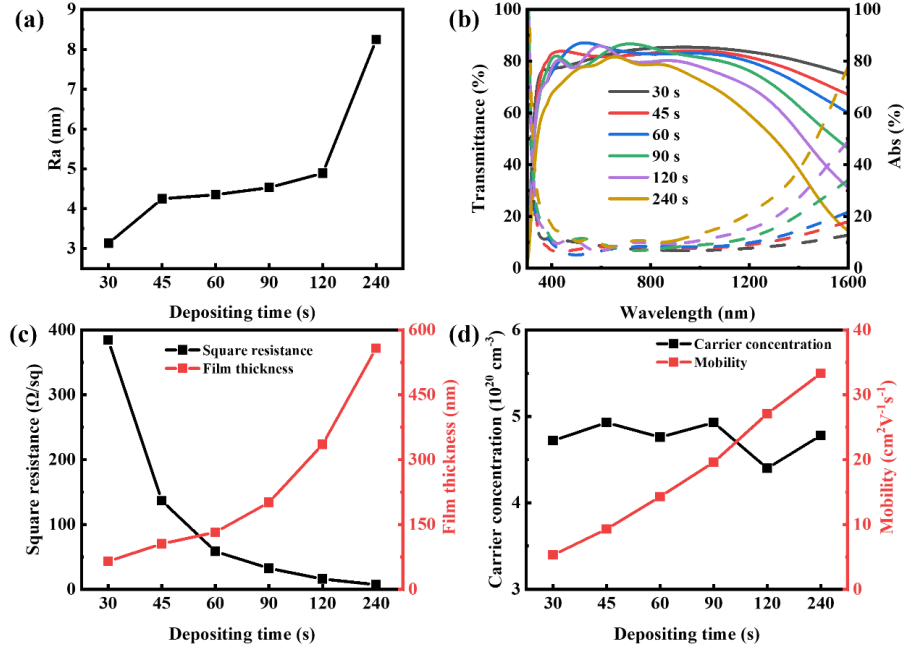


图 5 不同镀膜时间下 FTO 薄膜的粗糙度及光电性能

(a) 粗糙度; (b)透过率与吸收率; (c)膜厚与方块电阻; (d)载流子浓度与迁移率;

Fig. 5 Roughness and optoelectronic properties of FTO films prepared under different depositing time

(a) Roughness; (b) transmittance and absorbance; (c) film thickness and square resistance; (d) carrier concentration and mobility;

图 5(c)展示了不同镀膜时间下制备的 FTO 薄膜的膜厚与方块电阻。镀膜时间延长，膜厚显著增加，表面电阻明显降低，这主要与晶粒尺寸的快速长大与薄膜结晶质量的改善有关。如图 5 (d) 所示，镀膜时间延长，FTO 薄膜的载流子迁移速率显著增加，由  $5.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  大幅提高至  $33.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而镀膜时间对载流子浓度的影响较小。载流子浓度的高低主要由氧空位和 F 的有效掺杂所决定，单纯的改变镀膜时间，载流子浓度变化不明显。而载流子迁移率主要取决于载流子散射的强弱<sup>[22]</sup>。当镀膜时间较短时，晶粒尺寸较小，晶界密度高，载流子的晶界散射较强，大幅降低了迁移率；随着镀膜时间延长，晶粒尺寸增大，晶界显著减少，晶界散射减弱，迁移率显著提高。FTO 薄膜电阻率主要由由载流子浓度 ( $n$ ) 和载流子迁移率 ( $\mu$ ) 共同决定<sup>[22]</sup>：

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (2)$$

当载流子浓度相近而迁移率增大时，薄膜电阻率下降，薄膜的电学性能提高。

### 3.2 不同镀膜时间 FTO 基底对 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜性能影响

图 6 为不同镀膜时间下以 FTO 透明导电玻璃为基底的 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜断面和表面形貌。当 FTO 镀膜时间为 30 s 时，WO<sub>3</sub> 薄膜膜厚较小且表面存在裂纹，说明 FTO 薄膜表面的低连续性和孔洞等缺陷不利于 WO<sub>3</sub> 薄膜的高质量堆积。而 FTO 镀膜时间为 45 s-240 s 时，WO<sub>3</sub> 薄膜的膜厚基本接近，堆积致密且连续性好，表面形貌差异不大，喷涂法制备的纳米 WO<sub>3</sub> 薄膜表面形貌主要取决于墨水中纳米 WO<sub>3</sub> 的结构和形貌，以及镀膜过程中纳米 WO<sub>3</sub> 的堆积状态。

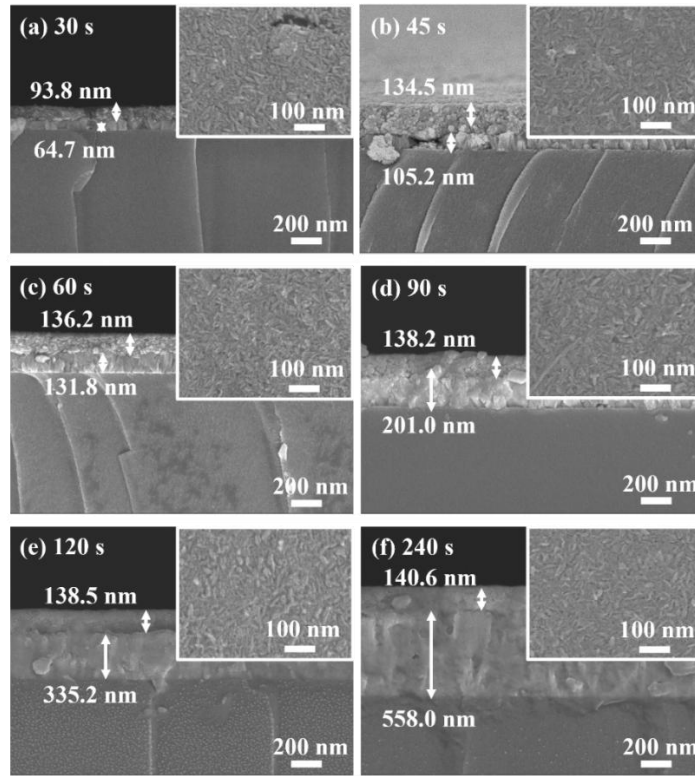


图 6 以不同镀膜时间下制备的 FTO 玻璃为基底的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜断面和表面形貌

Fig. 6 Section/surface SEM images of  $\text{WO}_3$  electrochromic films based on FTO glass prepared under different depositing time

以不同镀膜时间制备的 FTO 玻璃为基底的纳米  $\text{WO}_3$  薄膜光谱调制如图 7 所示。综合考虑 FTO 玻璃本体的透过率可以看出，FTO 玻璃的透过率直接影响了整体光调制幅度，尤其是近红外光谱的调控。 $\text{WO}_3$  薄膜本身在可见光和近红外光均具有较高的调制幅度，适当的减少镀膜时间，降低膜厚，有利于提高 FTO 玻璃的透过率，进而提高电致变色玻璃整体初始透过率，增大光谱调制幅度。综合来看，当镀膜时间为 60 s 时， $\text{WO}_3$  电致变色半器件在可见光和近红外均具有宽的光谱调制，分别为 61.7% 和 61.5%。

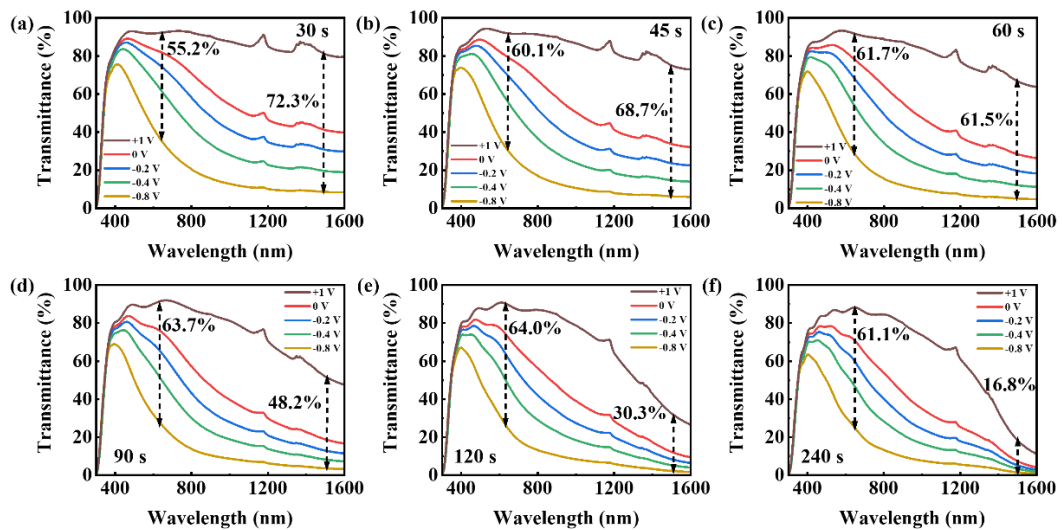


图 7 以不同镀膜时间下制备的 FTO 玻璃为基底的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜调制幅度

Fig. 7 Optical modulation of  $\text{WO}_3$  electrochromic films based on FTO glass prepared under different depositing time

以不同镀膜时间下制备的 FTO 玻璃为基底的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜在 633 nm 和 1500 nm 处的响应时间和着色效率如图 8 所示。着色/褪色时间均随着基底 FTO 镀膜时间的延长而缩短。随着镀膜时间延长, FTO 基底方块电阻显著降低, 加速电荷迁移, 拉动离子传输过程, 促进电致变色双注入/双抽出反应进行, 同时电极表面电荷堆积减少, 极化效应减弱<sup>[23]</sup>, 响应时间缩短。本工作所制备的纳米  $\text{WO}_3$  材料可见光波段的着色时间明显长于褪色时间, 而近红外波段处二者差异不大, 原因是可见光波段的着色主要受到较慢的体相扩散过程控制, 而近红外波段的着色则受较快的表面离子吸附过程控制<sup>[24]</sup>。

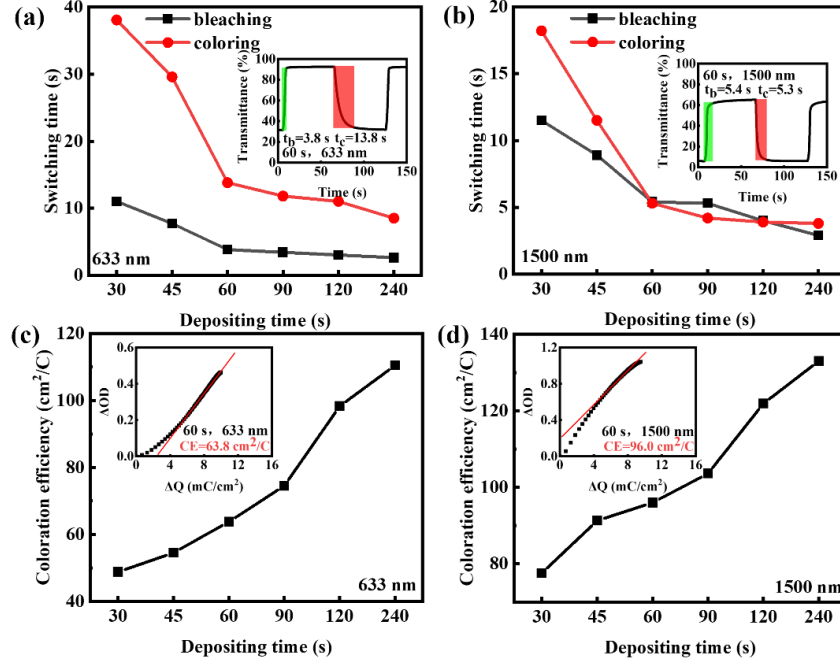


图 8 以不同镀膜时间下制备的 FTO 玻璃为基底的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜的响应时间(a) 633 nm、(b)1500 nm 和着色效率(c) 633 nm、(d)1500 nm

Fig. 8 Switching time at (a) 633 nm and (b) 1500 nm and coloration efficiency at (c) 633 nm and (d) 1500 nm of  $\text{WO}_3$  electrochromic glass based on FTO films prepared under different depositing time

着色效率 (coloration efficiency, CE) 是指在一定波长下, 材料的光密度变化与单位面积电荷量变化的比值。CE 的计算公式如下<sup>[25]</sup>:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q} = \frac{\log(T_b / T_c)}{Q} \quad (3)$$

式中  $\Delta OD$  称为为光密度变化, 是电致变色材料褪色态和着色态透过率之比的对数,  $Q$  表示单位面积的电荷量变化。随着镀膜时间的延长, 薄膜在可见光和近红外的着色效率均明显上升。较短的镀膜时间下基底电极方块电阻很大, 电荷传输效率大幅降低, 且大量缺陷增加了载流子捕获损失<sup>[26]</sup>, 降低了着色效率。

为分析 FTO 玻璃对纳米  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜电化学反应过程的影响, 在 100 mV/s 扫速下对样品进行了循环伏安法 (CV) 测试, 并计算了  $\text{Li}^+$  扩散系数和  $b$  值, 结果如图 9(a-c)所示。相同扫速下的电致变色薄膜 CV 曲线的面积与峰值电流随着基底 FTO 镀膜时间的增加明显增大,  $\text{Li}^+$  扩散系数显著增加, 说明了电致变色薄膜电化学活性显著提升。当镀膜时间延长时, FTO 电阻不

断减小且表面结晶性和连续性均有较大提升，电荷传输更加快速稳定，内电场增加，诱导了  $\text{Li}^+$  向电致变色层的快速嵌入，峰值电流增大，反应进程被促进。同时较低的基底电阻能够减少电极表面的电荷积累，极化效应减弱<sup>[23]</sup>，电致变色反应活化能下降，对外加电学环境的响应更加敏感，峰型变窄<sup>[27]</sup>。为进一步确定电化学反应的控制机制，采用公式  $i_p \propto v^b$ <sup>[24]</sup> 计算  $b$  值，其中  $i_p$  为峰值电流， $v$  为扫速。绘制  $\log(i_p)$  与  $\log(v)$  的关系图，拟合直线斜率即为  $b$  值。 $b$  值应介于 0.5~1.0 之间，越偏向于 0.5，说明反应越偏向于受到扩散过程控制；越偏向于 1.0，说明反应越偏向于表面吸附与氧化还原反应控制<sup>[27]</sup>。如图 9(c)，当镀膜时间低于 45 s，FTO 玻璃电阻过高时， $b$  值趋近于 0.5，反应几乎完全受到扩散过程控制。过高的基底电阻值大大阻碍了 FTO 层和电致变色层之间的电子传输，离子-电子双注入反应缺乏驱动力，电致变色薄膜的电化学活性极低。随着镀膜时间的延长， $b$  值逐渐上升，表明表面电容过程对电化学反应贡献增加，电致变色薄膜具有更高的电化学活性。

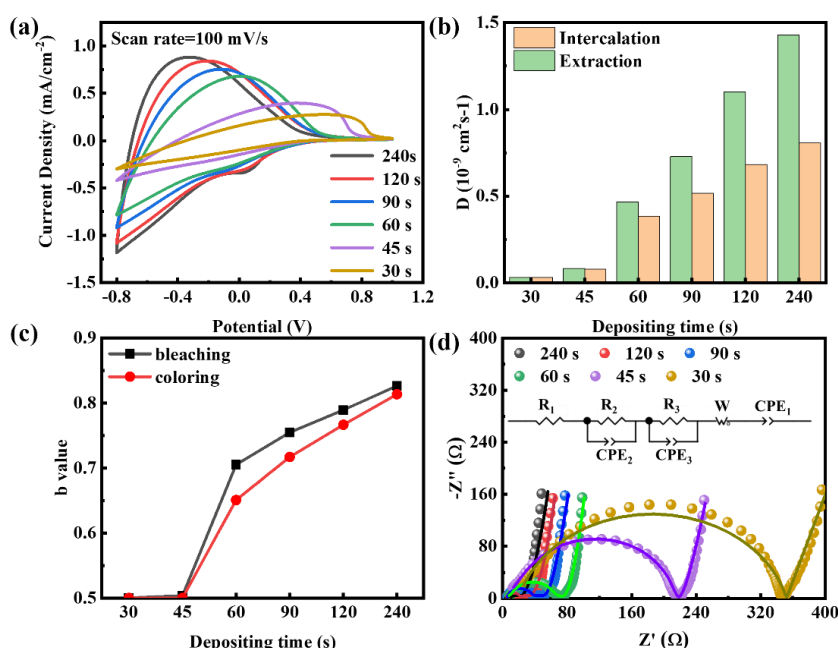


图 9 以不同镀膜时间下制备的 FTO 玻璃为基底的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜的电化学性能

(a) 100 mV/s 扫速下的 CV 曲线; (b)  $\text{Li}^+$  扩散系数; (c)  $b$  值; (d) Nyquist 图

Fig. 9 Electrochemical performance of  $\text{WO}_3$  electrochromic films based on FTO glass prepared under different depositing time

(a) CV curve under the scan rate of 100 mV/s; (b)  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient; (c)  $b$  value; (d) Nyquist plot

图 9(d)和表 1 展示  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜的 Nyquist 图及其拟合结果，测试频率为  $0.1 \text{ Hz} \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ 。电化学阻抗谱形状由高频区的多个圆弧和低频区的直线部分组成，说明电致变色过程受到离子扩散和电子转移过程的共同控制<sup>[28]</sup>。低频区的直线过程反映  $\text{Li}^+$  的扩散过程，对应 Warburg 电阻  $W$ 。不同样品的溶液内阻  $R_1$  均接近。高频区的两个半圆分别反映了表面钝化层/吸附层的阻抗  $R_2$  和电化学活性材料的在反应过程中产生的电荷转移阻抗  $R_3$ 。随着镀膜时间延长，基底电阻下降且界面接触优化，电荷传输效率明显提高，极化效应减弱，吸附层阻抗  $R_2$  变小；同时随着方块电阻的减小，电化学反应被促进，反应的电荷转移阻抗  $R_3$  也减小。更低的电化学阻抗有利于电荷在电致变色层中快速、均匀的分布，缩短响应时间，提高着色效率。

| 表 1 以不同镀膜时间的 FTO 玻璃为基底的 WO <sub>3</sub> 电致变色薄膜的 Nyquist 图拟合结果                                                                                |                    |                    |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Table 1 Fitting results of Nyquist plots of WO <sub>3</sub> electrochromic films based on FTO glass prepared under different depositing time |                    |                    |                    |
| Time (s)                                                                                                                                     | R <sub>1</sub> (Ω) | R <sub>2</sub> (Ω) | R <sub>3</sub> (Ω) |
| 30                                                                                                                                           | -                  | 284                | 59.3               |
| 45                                                                                                                                           | -                  | 159                | 42.7               |
| 60                                                                                                                                           | 5.1                | 40.7               | 36.1               |
| 90                                                                                                                                           | 4.1                | 25.8               | 26.2               |
| 120                                                                                                                                          | 4.8                | 15.8               | 13.4               |
| 240                                                                                                                                          | 4.1                | 5.5                | 12.7               |

| 表 2 以不同镀膜时间的 FTO 玻璃为基底的 WO <sub>3</sub> 电致变色薄膜主要性能参数汇总                                                                                          |               |                                |                                |                      |                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Table 2 Summary of main property parameters of WO <sub>3</sub> electrochromic films based on FTO glass prepared under different depositing time |               |                                |                                |                      |                                                                                                              |
| Time (s)                                                                                                                                        | ΔT            | t <sub>b</sub> /t <sub>c</sub> | t <sub>b</sub> /t <sub>c</sub> | CE                   | D <sub>Li,intercalation</sub> /D <sub>Li,extraction</sub> (10 <sup>9</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|                                                                                                                                                 | 633nm/1500 nm | 633 nm                         | 1500 nm                        | 633 nm/1500 nm       |                                                                                                              |
|                                                                                                                                                 | (%)           | (s)                            | (s)                            | (cm <sup>2</sup> /C) |                                                                                                              |
| 30                                                                                                                                              | 55.2/72.3     | 11.0/38.1                      | 11.5/18.2                      | 48.8/77.6            | 0.031/0.031                                                                                                  |
| 45                                                                                                                                              | 60.1/68.7     | 7.7/29.6                       | 8.9/11.5                       | 54.5/91.3            | 0.0786/0.0829                                                                                                |
| 60                                                                                                                                              | 61.7/61.5     | 3.8/13.8                       | 5.4/5.3                        | 63.8/96.0            | 0.384/0.467                                                                                                  |
| 90                                                                                                                                              | 63.7/48.2     | 3.4/11.8                       | 5.3/4.2                        | 74.5/103.6           | 0.517/0.728                                                                                                  |
| 120                                                                                                                                             | 64.0/30.3     | 3.0/11                         | 4.0/3.9                        | 98.3/121.9           | 0.683/1.10                                                                                                   |
| 240                                                                                                                                             | 61.1/16.8     | 2.6/8.5                        | 2.9/3.8                        | 110.5/133.0          | 0.807/1.43                                                                                                   |

## 4 结 论

本研究采用喷雾热解法通过调整镀膜时间改变膜厚获得了结构和光电性能差异化的 FTO 薄膜，并以 FTO 玻璃为基底喷涂制备纳米 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜，系统探索了 FTO 薄膜结构与光电性能对 WO<sub>3</sub> 电致变色性能的影响。研究发现，镀膜时间延长 FTO 膜厚显著增加，有利于形成连续致密的薄膜，提高 FTO 薄膜结晶质量，降低表面电阻，进而提高 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜的响应时间和着色效率。但随着膜厚的增加，FTO 薄膜近红外透过率显著降低，不利于 WO<sub>3</sub> 薄膜的近红外光谱调制。当镀膜时间为 60 s，FTO 膜厚约为 131.8 nm 时，FTO 薄膜可见光和近红外光均能保持较高的透过率，有利于 WO<sub>3</sub> 薄膜的“双频”调制，其在 633 nm 和 1500 nm 处调制幅度分别为 61.7%和 61.5%，褪色/着色时间分别为 3.8 s/13.8 s 和 5.4 s/5.3 s，着色效率分别为 63.8 cm<sup>2</sup>/C 和 96.0 cm<sup>2</sup>/C。

---

## 参考文献

- [1] 中国建筑节能协会建筑能耗与碳排放数据专委会. 中国城乡建设领域碳排放研究报告 (2024 年版) [R]. 重庆, 2024.
- [2] NUNDY S, MESLOUB A, ALSOLAMI B M, et al. Electrically actuated visible and near-infrared regulating switchable smart window for energy positive building: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 301: 126854.
- [3] JELLE B P, KALNAES S E, GAO T. Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 96: 329-356.
- [4] ZHONG H, ZHANG P, LI Y, et al. Highly Solar-Reflective Structures for Daytime Radiative Cooling under High Humidity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51409-51417.
- [5] CANNAVALE A, AYR U, FIORITO F, et al. Smart electrochromic windows to enhance building energy efficiency and visual comfort[J]. *Energies*, 2020, 13(6): 1449.
- [6] GRANQVIST C G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 564: 1-38.
- [7] ZHANG W, LI H, Hopmann E, et al. Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications[J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(2): 825-850.
- [8] HU Y, XIONG L, CAI X, et al. Comprehensive role of the ITO conductivity playing in WO<sub>3</sub> based electrochromic devices from electrochromic behavior to electrochromic performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 274: 112960.
- [9] GRANQVIST C G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(17): 1529-1598.
- [10] AU B W C, CHAN K Y, Thien G S H, et al. The Effect of Transparent Conducting Oxide Films on WO<sub>3</sub>-based Electrochromic Devices with Conducting Polymer Electrolytes[J]. *Polymers*, 2023, 15(1): 238.
- [11] RUNNERSTROM E L, LLORDÉS A, LOUNIS S D, et al. Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(73): 10555-10572.
- [12] LU N, ZHANG P, ZHANG Q, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J]. *Nature*, 2017, 546(7656): 124-128.
- [13] KIM B H, STALLER C M, CHO S H, et al. High Mobility in Nanocrystal-Based Transparent Conducting Oxide Thin Films[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3200-3208.
- [14] MINAMI T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(4): S35.
- [15] WHITE S J O, HEMOND H F. The anthropiogeochemical cycle of indium: a review of the natural and anthropogenic cycling of indium in the environment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(2): 155-186.

- 
- [16] OLIVIER J, SERVET B, VERGNOLLE M, et al. Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum - Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy[J]. *Synthetic Metals*, 2001, 122(1): 87-89.
- [17] SMITH A. Pyrosol deposition of ZnO and SnO<sub>2</sub> based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 376(1-2): 47-55.
- [18] KALAGI S S, Mali S S, Dalavi D S, et al. Transmission attenuation and chromic contrast characterization of R.F. sputtered WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic device applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 501-508.
- [19] KOROTCENKOV G, CHO B K. Spray pyrolysis deposition of undoped SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their structural properties[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2017, 63(1): 1-47.
- [20] ZHAO Q N, WU S, MIAO D K. Effect of substrate temperature on the haze and properties of SnO<sub>2</sub>: F thin film coated on glass (FTO) by spray pyrolysis process[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 150-151: 1043-1048.
- [21] SMITH A, LAURENT J M, SMITH D S, et al. Relation between solution chemistry and morphology of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by a pyrosol process[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 266(1): 20-30.
- [22] LEE H C. Electron scattering mechanisms in indium–tin-oxide thin films prepared at the various process conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3428-3435.
- [23] ZUM FELDE U, HAASE M, WELLER H. Electrochromism of highly doped nanocrystalline SnO<sub>2</sub>:Sb[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(40): 9388-9395.
- [24] CHEN L, ZHENG J, CHEN X, et al. Unveiling dynamics evolution mechanism of electrochromic process in WO<sub>3-x</sub> film with thickness dependence[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 505: 144958.
- [25] YANG G, ZHANG Y M, CAI Y, et al. Advances in nanomaterials for electrochromic devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(23): 8687-8720.
- [26] EXARHOS G J, ZHOU X D. Discovery-based design of transparent conducting oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18): 7025-7052.
- [27] ELGRISHI N, ROUNTREE K J, McCarthy B D, et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry[J]. *Journal of Chemical Education*, 2018, 95(2): 197-206.
- [28] LAZANAS A CH, PRODROMIDIS M I. Electrochemical impedance spectroscopy—a tutorial[J]. *ACS Measurement Science Au*, 2023, 3(3): 162-193.

---

**作者简介:** 葛勤隆(2000 - ), 硕士研究生, 研究方向: 透明导电氧化物薄膜、电致变色, E-mail: 1315293788@qq.com。

**通讯作者:** 王立坤 (1991- ), 助理研究员, 博士, 研究方向: 电致变色材料与器件, 透明导电玻璃, E-mail: wanglk01@zju.edu.cn。