

# Research on Electrochromic Mechanism of WO<sub>3</sub> Thin Film

Wei Niu<sup>1, 2</sup>, Xiao-guo Bi<sup>2</sup>, Xu-dong Sun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials and Metallurgical Institute, Northeastern University, Shenyang, China

<sup>2</sup>Department of Energy and Power Engineering, Shen yang Institute of Engineering, Shenyang, China

Email: flysky168@sina.com.cn

**Abstract:** WO<sub>3</sub> is excellent electrochromic materials, which can be used in the information display, smart window, secrecy and military camouflage fields. However there is no unified conclusion of WO<sub>3</sub> electrochromic mechanism because electrochromic process is so complicated, involving the chemical composition of materials, films structure, band structure, redox properties etc. Thereby WO<sub>3</sub> electrochromic device are limited on design, performance optimization and application. In this paper, main models about WO<sub>3</sub> electrochromic mechanism are discussed, namely, electrochemical reaction model, color center model, valence transition model, polaron model, energy level model and ligand field model. Limitations of each model are analyzed. Further studying and mastering WO<sub>3</sub> electrochromic mechanism is the key to put into practical application.

**Keywords:** Electrochromism; WO<sub>3</sub> thin film; color change mechanism

## WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色机理的研究

牛微<sup>1, 2</sup>, 毕孝国<sup>2</sup>, 孙旭东<sup>1</sup>

<sup>1</sup>东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 中国, 110004

<sup>2</sup>沈阳工程学院能源与动力工程系, 沈阳, 中国, 110136

Email: flysky168@sina.com.cn

**摘要:** WO<sub>3</sub> 是性能优良的电致变色材料, 在信息显示、灵巧窗 (Smart window)、保密、军事伪装等领域具有广泛的应用前景。由于电致变色原因比较复杂, 涉及材料的化学组成、薄膜的精细结构、能带结构、氧化还原特性等诸多方面, 迄今对 WO<sub>3</sub> 薄膜变色机理尚无统一的结论, 限制了 WO<sub>3</sub> 电致变色器件的设计制造、性能优化及应用。本文详细研究了 WO<sub>3</sub> 薄膜的电致变色机理, 阐述了导致其变色的电化学反应模型、色心模型、价间跃迁模型、极化子模型、能级模型和配位场模型, 并分析了各个模型存在的局限。进一步研究并掌握 WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色机理, 是其走向实用化的关键。

**关键词:** 电致变色; WO<sub>3</sub> 薄膜; 变色机理

## 1 引言

自 1969 年 Deb 发现非晶态 WO<sub>3</sub> 薄膜的电致变色效应以来, 国内外学者对 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜及其应用进行了广泛的研究<sup>[1]</sup>。特别是 20 世纪 80 年代初, Lampert 和 Svedsson 等在研究电致变色器件的基础上, 首先提出了可以降低室内温控能耗的电致变色智能窗, 更是受到世界各国的普遍重视<sup>[2-4]</sup>。此外, WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜还可应用于电致变色显示器<sup>[5]</sup>、无眩反光镜<sup>[6]</sup>、军事防伪各个领域, 是极具发展前景的一种阴极电致变色材料。

尽管, 人们已经对 WO<sub>3</sub> 电致变色材料及其产品进行了大量研究报道, 但是对其变色机理目前还没有统一的结论。这主要是因为电致变色原因比较复杂, 涉及材料的化学组成 (掺杂)、薄膜的精细结构、能带结构、氧化还原特性等多个方面。研究并掌握 WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色机理, 对开发 WO<sub>3</sub> 电致变色器件及产品具有重要意义。电致变色现象产生的基本条件是材料处于电场的作用下。据此, 解释 WO<sub>3</sub> 电致变色机理的模型均以电子和离子的双重注入为出发点, 并根据注入过程和注入后的反应分析, 提出具体的电致变色机理。到目前为止, 人们提出的 WO<sub>3</sub> 电致变色机理主要有电化学反应模型、色心模型、价间跃迁模型、极化子模型、能级模型和配位场模型。本文详细讨论了各个模型存在的主要问题。

资助信息: 辽宁省科学技术计划资助项目 (2007222007) 辽宁省自然科学基金资助项目 (20092046)

## 2 电化学反应模型

电化学反应模型（又称钨青铜模型）认为，在电场作用下，单电荷小直径正离子（ $H^+$ 、 $Li^+$ 等）和电子从  $WO_3$  薄膜的两侧注入膜内，发生如下还原反应：



这里， $I^+$ 为单电荷小直径正离子。 $WO_3$ 为缺陷钙钛矿结构，通过反应（1），正离子得电子被还原成原子，扩散进入  $WO_3$  晶格，使缺陷型钙钛矿结构生成钨青铜（结构），薄膜变成蓝色，见图 1。反转电压后，电子和正离子从变色  $WO_3$  膜中移出，薄膜被漂白。尽管电化学反应模型没有给出金属离子和电子的传输通道，我们可以认为反应（1）是在晶体（粒）界面完成，然后通过扩散完成反应（2），这一解释符合变色效应随薄膜致密度或有序度的增加而减弱的实验事实。

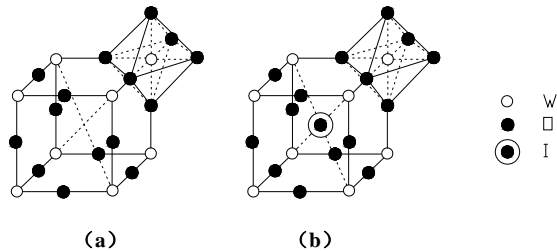


Figure 1. (a) deficient perovskite structure; (b) tungsten bronze structure

图 1 (a) 缺陷型钙钛矿结构; (b) 钨青铜结构

但是，李竹影等<sup>[7]</sup>研究的  $WO_3$  薄膜在 1mol/L 六氟磷酸锂有机电解液中的循环伏安曲线和变色现象表明，离子的注入和抽出过程并不遵从 Faughnan<sup>[8]</sup>等人提出的“钨青铜”模型的解释。一方面，注入到氧化钨薄膜的  $Li^+$  完全退出后，氧化钨薄膜不褪色。另一方面，试验所采用的电位是 2.5V，低于  $Li^+$  在水溶液中的得电子电位 3.5V。该结果说明，由于在氧化钨薄膜内未生成锂钨青铜，所以薄膜的变色不是由钨青铜形成所致。

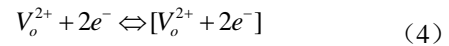
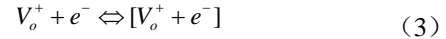
如果  $WO_3$  薄膜本身存在某种催化机制，比如晶体（粒）界面，作为正离子得失电子的介质，能够降低  $Li^+$  的还原电位，那么电化学反应模型将更为完善。

## 3 色心模型

对色心最初的研究是将 NaCl 晶体在钠蒸汽中淬火，然后晶体呈现黄色。认为这样处理后的晶体存在过剩的正离子，形成负离子空位。负离子空位在电性上相

当于一个正电中心，它可以捕获一个电子形成 F-中心，F-中心可以吸收光而处于激发态。因此，色心源的空位及其对光的吸收均与外加电场无关。

1973 年，Deb 在研究真空蒸发形成的无定形  $WO_3$  薄膜的电致变色现象时提出了色心模型。他认为，非晶态  $WO_3$  具有类似于金属卤化物的离子晶体结构，能够形成正电性氧空位点缺陷。阴极注入的电子被氧空位捕获而形成 F 色心，使  $WO_3$  呈现颜色。具体的电致变色机理可用式（3）和式（4）表示：



相对于原始晶格，氧空位可以表示为带一个正电荷的  $V_o^+$  和带两个正电荷的  $V_o^{2+}$ 。阴极注入的电子被氧空位捕获后，形成了  $[V_o^+ + e^-]$ 、 $[V_o^{2+} + 2e^-]$  缺陷缔合体。由于与  $V_o^+$ 、 $V_o^{2+}$  缔合的电子很不稳定，就像 H 原子中的 1s 电子，可以吸收可见光被激发到导带，从而使  $WO_3$  薄膜从透明转为蓝色。当施加反向电压时，薄膜中的电子被抽出，F 心消失，薄膜褪色。

色心模型没有明确阐述形成色心的氧空位的来源机制。如果氧空位存在于制备的  $WO_3$  薄膜本身，那么即使没有注入电子，薄膜也具有光吸收作用，这是空位型点缺陷的普遍特性。如果氧空位不是存在于所制备的薄膜本身，那么这些氧空位是怎样产生的呢？色心模型的实质就是  $WO_3$  薄膜中存在能够吸收可见光的点缺陷，它们可能存在于非化学计量比的化合物中，但该缺陷与外加电场并没有对应的关系。

根据色心模型，氧空位的增加会使色心浓度增大，导致氧化钨电致变色过程中光密度变化量  $\Delta OD$  ( $\Delta OD = \log(T_b/T_c)$ )， $T_b$ 、 $T_c$  分别为  $WO_3$  薄膜褪色态和着色态的透过率) 增加。实验事实是，随着外加电位（电流）的增加， $WO_3$  光密度变化量增加，而没有建立起随外加电位（电流）的增加，氧空位随之增加的任何关系。同时，实验结果表明<sup>[9-10]</sup>， $WO_3$  薄膜的光学密度变化量取决于制膜工艺、晶粒尺寸、膜层孔隙率等诸多因素，而与薄膜中氧空位浓度并不存在一一对应的关系。

该模型是 Deb 在研究真空蒸发形成的无定形  $WO_3$  薄膜电致变色现象时提出来的，而实际上，晶态  $WO_3$  薄膜也具有很好的电致变色性能<sup>[11]</sup>。因此，色心模型解释氧化钨电致变色现象缺乏事实依据。

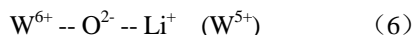
## 4 价间跃迁模型

$WO_3$  晶体结构的基本单元可以看成是  $[WO_6]^{6-}$  八面体（见图 1）， $W^{6+}$  位于八面体中心，每个  $O^{2-}$  线性连接

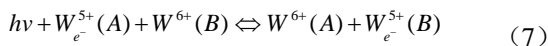
两个  $W^{6+}$ ，可用式 (5) 表示：



价间跃迁模型<sup>[12]</sup>认为，当  $WO_3$  薄膜外加负向电压时，电子和阳离子(如  $Li^+$ 、 $H^+$ 等)同时从薄膜两侧注入到  $WO_3$  晶格间的缺陷位置，连续的 W-O-W 网络结构被打破。电子进入  $W^{6+}$  的 5d 轨道，被  $W^{6+}$  俘获，形成定域态的  $W^{5+}$ 。为了保持电荷平衡，阳离子则进入结构中的八面体空位和氧离子结合，可用式 (6) 表示：

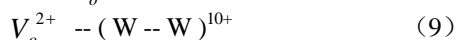


因此，电子和阳离子注入后，着色态  $WO_3$  薄膜中既存在  $Li^+$ ，也同时存在  $W^{6+}$  和  $W^{5+}$ 。处于  $W^{5+}$  (A) 晶格位置的电子将吸收光子能量而处于激发态，跃迁至  $W^{6+}$  (B) 晶格位置，从而引起材料光吸收的改变，导致薄膜呈现蓝色；当施加反向电压时，电子和阳离子同时从薄膜两侧抽出，蓝色消失，薄膜重新回到无色透明状态，其着、褪色机理如式 (7) 所示。



(跃迁前)                      (跃迁后)

Faughnan 认为变色来自  $W^{6+}/W^{5+}$  之间的跃迁。而其他研究者发现<sup>[13-15]</sup>，在亚化学计量  $WO_3$  薄膜中也存在  $W^{4+}$ ，提出了价间跃迁的第二种假设，即光吸收来自  $W^{5+}/W^{4+}$  之间的跃迁。其中， $W^{4+}$  存在于制备的薄膜中， $W^{5+}$  由  $W^{6+}$  被还原得到。这一设想的关键是薄膜中是否存在  $W^{4+}$ 。Gunnar A. Niklasson<sup>[16]</sup>研究表明，亚化学计量  $WO_3$  薄膜中出现  $W^{4+}$ ，在能量方面是不利的。而形成双电荷空位  $V_o^{2+}$  和两个  $W^{5+}$  在能量上更有利，两个  $W^{5+}$  相互靠近形成一个双电荷的  $(W-W)^{10+}$  络合物，如式 (8)、(9) 所示。而且采用 XPS 技术研究不同化学配比的  $WO_3$  薄膜时，关于何时出现  $W^{4+}$  并没有得到一致的实验结果。因此，对于  $WO_3$  电致变色价间跃迁模型，比较一致的看法仍然是变色来自于  $W^{6+}/W^{5+}$  之间的跃迁。



价间跃迁模型是迄今为止描述氧化钨电致变色机理最成功的模型。尽管它和许多其它实验结果均具有较好的一致性，而且运用价间跃迁模型，同样可以解释  $TiO_2$ <sup>[17]</sup>、 $MoO_3$ <sup>[18]</sup>、 $NiO$ <sup>[19]</sup> 等材料的电致变色机理，但仍有一些问题需要进一步解释。

价间跃迁模型没有明确电子和阳离子的注入方式和途径。所述阳离子注入到八面体空位与氧离子结合，如式 (6) 所示，空位应该指的是晶格中 W 的空位。但由于阳离子(如  $Li^+$ 、 $H^+$ 等)半径远小于钨离子半径，

一般认为阳离子应该位于间隙位子。另外，也没有指出晶格中 W 空位的来源。 $WO_3$  本身属于缺陷型钙钛矿结构，如果没有特定的过程，使晶格中的缺陷(图 1 中的 I 位子)填满，其本身就存在  $W^{5+}$ ，即  $W^{5+}$  的存在与电子和离子的注入无关，那么跃迁过程也就与电子和离子的注入无关。

该模型没有给出跃迁的动力，以及跃迁与电子和离子双注入的关系。

## 5 极化子模型

Schirmer 从电子和声子相互作用的角度提出了极化子模型<sup>[20]</sup>。电子和离子双注入后，电子与声子作用形成极化子。大极化子处于非定域态，电子在一个能带中运动。通常，大极化子的能量略低于导带底，可以吸收近红外波段的光，使得电子进入导带。因此，大极化子理论可以很好的解释  $WO_3$  薄膜在中红外波段出现的强吸收峰<sup>[21]</sup>。但无法解释薄膜在在可见光区域的光吸收与成色。

小极化子处于定域态，电子被定域在某个晶格位置上。即当一个电子注入晶格后，电子被束缚在单个  $W^{6+}$  结点上，由于不同晶格位置的 W 具有不同的能量，借助于声子的参与，电子可以通过隧道穿透，从一个定域态跃迁到另一个相邻的定域态。因此，电致变色实质源于  $W^{6+}$  和  $W^{5+}$  之间小极化子的跃迁。由于  $WO_3$  为离子晶体，正、负离子间的静电作用力较强，注入电子与声子的作用区域通常小于晶格常数。因此，对于  $WO_3$  的电致变色机理，目前更倾向于小极化子模型。

但是，极化子模型没有对阳离子的行为和作用进行论述，因而相对电致变色过程，模型的解释不够完整。

从本质上看，价间跃迁模型和小极化子模型都是建立在离子和电子的双注入/抽出基础上的，这就把电致变色薄膜材料看成了电子和离子的混合导体，显然与  $WO_3$  作为半导体材料的事实不符。其次，这种模型说明，薄膜的着色和褪色过程不仅伴随着电子的转移，而且还伴随着离子的转移。而离子在晶格之间的往返运动势必造成晶格结构的破坏，这对电致变色材料进入实际应用十分不利。第三，氧原子与钨原子的亲和力远小于氧原子和氢离子或锂离子的亲和力，这样在对电致变色薄膜施加反向电位时，钨离子应该首先抽出。第四，对注入的电子和阳离子在晶格中扩散的渠道和动力，以及如何改变材料的光学常数等问题，还没有准确描述。

## 6 能级模型

$WO_3$  的价带 (VB) 由 O 原子 2s、2p 轨道组成，导



带 (CB) 由是 W 原子 5d 轨道组成。根据晶体场理论, W 的 5d 轨道将分裂成为  $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  和  $t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  两部分, 但它们全是空的轨道。因此,  $WO_3$  价带主要定域在  $O_{2p}$  轨道, 导带定域在中心金属  $W^{6+}$  的  $t_{2g}$  轨道, 费米能级 (EF) 处于  $O_{2p}$  能带和  $Wt_{2g}$  能带之间。由于  $WO_3$  禁带宽度较大 ( $E_g=2.9eV$ ), 对可见光几乎不吸收, 所以沉积在导电玻璃上的  $WO_3$  薄膜是无色透明的。

电致变色过程中, 注入的电子将首先占据能量较低的  $t_{2g}$  轨道, 并集中在能带中能量较低位置。注入的电子不再束缚于某一结点周围, 而是具有自由电子特征, 在能带中形成自由载流子。随着注入电子的增多, 费米能级向上移动, 注入的电子可以吸收光子从一个电子能态跃迁到另一个电子能态, 而吸收的光子的频率在近红外波段, 使得  $WO_3$  薄膜着色后呈现蓝色。因此, 能级模型<sup>[22]</sup>认为  $WO_3$  薄膜电致变色是自由载流子在同一能带内跃迁引起的。

目前, 由于能带结构的描述和计算还不是很准确,  $WO_3$  电致变色的能级模型解释还只是停留在定性阶段。

## 7 配位场模型

在研究电沉积制备的  $WO_3$  电致变色性能时, 认为电致变色机理类似于过渡金属配合物显色机理。根据晶体场理论, 金属离子由于配位体电场的不对称性, 离子的 d 轨道产生能级分裂, 当 d 轨道电子未填满时, 电子可能吸收光能产生 d-d 跃迁。根据电荷跃迁理论, 金属离子和配位体可能相互发生电子跃迁, 混合价化合物中可能发生不同价态离子之间的电子跃迁。在  $Li_xWO_3$  中, “ $OLi^+$ ” 可视为 “ $W^{5+}$ ” 的配位体。(1) W 的价电子为  $5d^46s^2$ , 由于  $Li^+$  与 O 不规则的结合, 可对 “ $W^{5+}$ ” 产生不对称电场, 使得 5d 轨道产生能级分裂, 电子在 5 个 5d 轨道上进行 d-d 跃迁。(2)  $Li^+$ 、e、 $WO_3$  是一种松散结合, e 容易在 “ $W^{5+}$ ” 与 “ $OLi^+$ ” 之间进行跃迁。

(3)  $Li_xWO_3$  中 “ $W^{6+}$ ” 和 “ $W^{5+}$ ” 共存, 电子可在 “ $W^{6+}$ ” 和 “ $W^{5+}$ ” 之间进行跃迁。在电致变色中, 不仅可能存在于不同价态金属离子的电子跃迁, 还可能存在于金属离子的 d-d 跃迁和金属离子、配位离子间的电子跃迁。研究者<sup>[23]</sup>把这种电致变色机理命名为 “配位场模型”。

该模型没有进一步说明电子和离子双抽出的机制, 还是一种初步的设想。

## 8 结束语

尽管人们对  $WO_3$  薄膜的变色机理进行了大量的研究工作, 提出了基于特定实验研究的理论模型, 但只能从某一方面部分地解释电致变色现象, 还没有得出一个

能够解释  $WO_3$  电致变色全过程的完整模型。

根据材料电致变色现象发生的条件和过程, 研究中应注重如下几个基本方面。在  $WO_3$  薄膜两侧施加电场并反转后, 对单电荷小直径阳离子和电子的驱动有两种结果。一是它们分别在薄膜的两侧积累, 形成空间电荷, 进而形成作用于薄膜的新的电场, 外加电场反转后, 新的电场也发生相应的反转。 $WO_3$  薄膜在电场的作用下, 由于内部发生极化而产生变色效应, 整个过程中, 阳离子和电子均未进入薄膜, 以及进入薄膜后结合。当阳离子和电子在  $WO_3$  薄膜薄膜两侧积累到一定程度后, 薄膜被新建立起来的电场击穿而失效。为叙述方便起见, 我们将其称之为电容器模型。其实, 在可见的研究  $WO_3$  薄膜循环伏安曲线的大量文献中, 并没有认真研究曲线的法拉第电流和非法拉第电流。二是离子和电子分别从  $WO_3$  薄膜两侧进入, 那么它们各自的传输渠道和方式, 以及和薄膜组分之间的相互作用需要系统研究。更为基本的是, 不仅要考虑到注入过程, 还要考虑到抽出过程。而一旦阳离子和氧离子结合, 那么抽出的就不太可能是注入的阳离子。

对产生变色现象的跃迁过程, 应该建立颜色和具体跃迁的对应关系。对整个变色过程的分析, 应充分考虑阳离子和电子的共同作用。

今后, 应进一步加强实验观察与理论研究, 综合运用固体物理、量子化学、电化学、薄膜物理等基础理论, 并结合先进的测试手段, 明确氧化钨的电致变色机理, 为电致变色产品开发奠定基础。

## 9 致谢

感谢辽宁省政府和辽宁省自然科学基金会对本项目的资助。

## References (参考文献)

- [1] C.G. Granqvist. Electrochromic devices[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 2907-2912.
  - [2] Lee E S, DiBartolomeo D L, Selkowitz S E. Daylighting control performance of a thin-film ceramic electrochromic window: Field study results [J]. Energy and Buildings, 2006, 38: 30-44.
  - [3] Syrrakou E, Papaefthimiou S, Yianoulis P. Eco-efficiency evaluation of a smart window prototype [J]. Sci Total Env, 2006, 359: 267-282.
  - [4] S. Papaefthimiou, E. Syrrakou, P. Yianoulis. Energy performance assessment of an electrochromic window [J]. Thin Solid Films, 2006, 502: 257-264.
  - [5] Hagfeldt A, Walder L, Gratzel M. Nanostructured  $TiO_2$  semiconductor electrodes modified with surface attached viologens: Applications for displays and smart windows[J]. SPIE, 1995, 2531: 60-69.
  - [6] H.Demiryont. Electrochromics and potential automotive applications[J]. Proc. SPIE, 1990, 1323: 171-185.
- LI Zhu-ying, SONG Yu-su, LUO Shan. Survey of electrochromic

- mic mechanism of tungsten oxide thin films[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2006, 18(6): 36-39.
- 李竹影, 宋玉苏, 罗珊. 氧化钨薄膜电致变色机理的探讨[J]. 海军工程大学学报, 2006, 18(6): 36-39.
- [8] Faughnan B W, Crandill R S, Lampert M A. Model for the bleaching of  $\text{WO}_3$  electrochromic films by an electric field[J]. Appl Phys Lett, 1975, 27: 275-277.
- [9] H.Akram, H.Tatsuoka, M.kitao and S.yamada. Preparation and aging of sputtered tungstic oxide films[J]. J. Appl. Phys., 1987, 62(5): 2039-2044.
- [10] M.Kitao, S. Yamada, S. Yoshida, et al. Preparation conditions of sputtered electrochromic  $\text{WO}_3$  films and their infrared absorption spectra[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992, 25: 241-255.
- [11] Wang Xiaoguang, Jiang Yueshan, Yang Naiheng. Study of the Electrochromics Mechanism of  $\text{WO}_x$  Film by XPS and XRD Techniques[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 1997, 18(3): 321-324.
- 王晓光, 江月山, 杨乃恒等. 氧化钨薄膜着退色机制的 XPS 和 XRD[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1997, 18(3): 321-324.
- [12] R.S.Crandall, P.J.Wojtowicz, B.W.Faughnan. Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous  $\text{HxWO}_3$  as a function of the stoichiometric Parameter  $x$ [J]. Solid State Communications, 1976, 18(11-12):1409-1411.
- [13] J.-G. Zhang, D.K. Benson, C.E. Tracy, et al. Chromic mechanism in amorphous  $\text{WO}_3$  films[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 2022-2026.
- [14] C. Bechinger, M.S. Burdis, J.-G. Zhang. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films[J]. Solid State Commun, 1997, 101: 753-756.
- [15] S.H.Lee, H.M.Cheong, C.E.Tracy, A.Mascarenhas, A.W. Czanderna, S.K.Deb. Electrochromic coloration efficiency of  $a\text{-WO}_{3-y}$  thin films as a function of oxygen deficiency[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 1541-1543.
- [16] Gunnar A. Niklasson, Lars Berggren, Anna-Lena Larsson. Electrochromic tungsten oxide: the role of defects[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 84: 315-328.
- [17] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura. Electrochemical properties of electrosynthesized  $\text{TiO}_2$  thin films[J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 2924-2929.
- [18] Laperriere G, Lavoie M, Belanger D. Electrochromic behavior of molybdenum trioxide thin films, prepared by thermal oxidation of electrodeposited molybdenum trisulfide, in mixtures of nonaqueous and aqueous electrolytes [J]. J Electrochemical Soc, 1996, 143(10): 3109-3117.
- [19] Anoop Agrawal, Hamid R Habibi, Raj K Agrawal, et al. Effect of deposition pressure on the microstructure and electrochromic properties of electron-beam-evaporated nickel oxide films [J]. Thin Solid Films, 1992, 221(1-2): 239-253.
- [20] Wittwer V, Schirmer O F, Schlotter P. Disorder dependence and optical detection of the Anderson transition in amorphous  $\text{HxWO}_3$  bronzes[J]. Solid State Communication, 1978, 25(12): 977-980.
- [21] A.L.Larsson, B.E.Sernelius, G.A.Niklasson. Optical absorption of Li-intercalated polycrystalline tungsten oxide films: comparison to large polaron theory [J]. Solid state ionics, 2003, 165: 35-41.
- [22] Granqvist C G. Electrochromic oxides: a band structure approach[J]. Solar Energy Mater and Solar Cells, 1994, 32(4): 369-382.
- [23] WENG Jian-xin, HUANG Ting-ting, LAN Xin-ren. Preparation of electrochromic materials by electrodeposition[J]. Acta Energeticae Solaris Sinca, 2005, 26(3): 382-386.
- 翁建新, 黄婷婷, 蓝心仁. 电沉积法制备电致变色材料[J]. 太阳能学报, 2005, 26(3): 382-386.