

多功能电致变色器件: 从多器件到单器件集成

范宏伟¹, 李克睿^{1,2}, 侯成义¹, 张青红³, 李耀刚³, 王宏志¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 新加坡国立大学 化学与生物分子工程系, 新加坡 117585; 3. 东华大学 教育部先进玻璃制造技术工程中心, 上海 201620)

摘要: 电致变色是在外加电场驱动下通过材料氧化还原反应可逆地改变颜色或光学性质的现象。自发现电致变色现象以来, 由于其具有色彩丰富、节能环保和智能可控等优点, 电致变色技术已应用于智能窗、智能显示、防炫目后视镜等领域。随着近些年光电技术的快速发展, 涌现了一系列具有高度集成特性的产品, 电致变色技术也朝着功能化智能化的方向发展: 结合绿色能源技术, 使自供电电致变色系统进一步降低了建筑能耗; 利用电致变色可视化的优点, 电致变色与其他功能器件的集成使信息读取更加快速便捷; 由于电致变色器件与多种功能器件具有相似的结构、电化学原理和活性成分, 电致变色器件也逐渐从单一的色彩变化, 向变色红外调控、变色储能及变色致动等多功能的方向发展。电致变色多功能集成也极大地推动了电致变色技术的进一步发展。本文详细综述了电致变色原理的多器件/单器件多功能集成系统的前沿进展, 例如自供电电致变色、电致变色传感、电致变色红外调控以及电致变色储能等方向, 并介绍了不同类型多功能电致变色器件集成模式、结构设计和性能优化, 同时也针对电致变色多功能应用所面临的挑战与未来可能的发展方向进行了总结与展望。

关键词: 电致变色; 多功能应用; 多器件集成; 单器件集成; 综述

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Multi-functional Electrochromic Devices: Integration Strategies Based on Multiple and Single Devices

FAN Hongwei¹, LI Kerui^{1,2}, HOU Chengyi¹, ZHANG Qinghong³, LI Yaogang³, WANG Hongzhi¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117585; 3. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Electrochromism is the phenomenon of reversible color/optical change of materials induced by redox reactions under an applied electric field. Since electrochromism was first introduced by Platt in 1961, electrochromic (EC) technology continues to develop due to its advantages of multiple colors energy saving and controllability, and was applied in many fields, for example, smart windows, displays, anti-dazzling rear view mirrors, *etc.* Recently, with

收稿日期: 2020-07-23; 收到修改稿日期: 2020-10-06; 网络出版日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(51672043, 51972054); 中央高校基本科研业务费专项资金(CUSF-DH-D-2018006); 广东省科技计划项目(2016B090932003)

National Natural Science Foundation of China (51672043, 51972054); Fundamental Research Funds for the Central Universities (CUSF-DH-D-2018006); Science and Technology Project of Guangdong Province(2016B090932003)

作者简介: 范宏伟(1992-), 女, 博士研究生. E-mail: fhw305@126.com

FAN Hongwei (1992-), female, PhD candidate. E-mail: fhw305@126.com

通信作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn; 李克睿, 博士. E-mail: kyle.Li1990@outlook.com

WANG Hongzhi, professor. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn; LI Kerui, PhD. E-mail: kyle.Li1990@outlook.com

the rapid development of optoelectronic and photoelectric technologies, highly integrated electronic devices attracted extensive interests, and the EC technology is developed towards functionalization and intellectualization. For example, self-powered EC devices (ECDs) were fabricated through integrating with the green energy technology, which further reduced the building energy consumption. Because of the visualization of the EC phenomena by naked eyes, the signal reading became more convenient for the sensors integrated with ECDs. In addition, because of similar device structure, electrochemical principles, active components with other functional devices, a lot of multifunctional EC technologies were explored based on single device, facilitating applications of ECDs in EC infrared control, EC energy storage, and EC actuation. In light of the recent emerging progress of EC technology, we reviewed multi-functional EC systems based on the integration of multiple devices and single device, respectively, including self-powered ECDs, EC sensors, infrared ECDs, and EC energy storage devices, *etc.* The integration modes, structure design and performance optimization were also summarized for different types of the multi-functional ECDs. At last, we introduced the challenges and potential pathway of multi-functional EC integration in the future.

Key words: electrochromism; multi-functional applications; multi-device integration; single device integration; review

电致变色(Electrochromic, EC)是材料的光学属性(透过率、反射率或吸收率)在外加电场作用下发生稳定、可逆颜色变化的现象^[1]。1961年,美国芝加哥大学 Platt^[2]提出了“电致变色”的概念。到1969年,美国科学家 Deb^[3]首次报道了非晶态三氧化钨(Tungsten Trioxide, WO₃)的电致变色效应。随后,人们开始对电致变色材料进行了广泛而深入的研究。20世纪80年代,“智能窗”概念提出后^[4],由于节能环保、智能可控等优点,形成一波新的电致变色技术研究热点^[5-10]。随着研究的深入,特别是纳米技术的快速发展,器件性能得到了大幅的提升(图 1(a))^[11-13],电致变色器件(Electrochromic Device, ECD)也逐渐实现了产业化应用。

根据材料种类不同,电致变色材料可大致分为有机电致变色材料和无机电致变色材料。相较而言,有机电致变色材料具有变色速度快、柔性好、可加工性强和颜色变化丰富等优点,主要包括导电高分子、紫罗精类小分子和金属有机螯合物等^[14]。无机电致变色材料具有光学对比度高、光学记忆性好和环境稳定性高等优点,主要包括过渡金属氧化物以及普鲁士蓝等^[15]。目前,电致变色器件的结构主要为类三明治结构,由两个透明导电层中间夹一层电致变色活性层构成。根据电致变色材料种类不同,电致变色活性层可分为整体结构和分层结构。整体结构是电致变色材料与电解质相互混合为一层,这类结构主要针对紫罗精等小分子有机物。这类器件在外加电场作用下,有机小分子扩散到电极表面或以电解质中氧化还原剂为媒介发生氧化还原反应而实现颜色变化^[16]。分层结构是电致变色材料、电解质和对电极(或叫离子储存层)依靠界面接触分层,

主要针对无机和导电高分子类电致变色材料。这类器件的变色原理主要是在外加电场作用下,电解质中阴阳离子分别向两极移动,离子嵌入电致变色层中发生氧化还原反应引起颜色变化,施加反向电压后,离子从电致变色层中脱出,从而实现褪色^[17]。

近些年,随着智能时代的到来,一系列具有高度集成特性的产品开始涌现,加速了电致变色技术朝着功能化智能化的方向发展。例如,为了解决绿色可持续的能源供应问题,ECD与太阳能电池的集成应用应运而生^[18-20],此后逐渐开发了ECD与摩擦纳米发电机、压电和热电等能量捕获器件的集成^[21-24]。此外,利用ECD颜色可视化的优点,将其与传感器件结合,可以实现机械、化学等信号的可视化检测(图 1(b))^[25-26]。随着智能可穿戴领域的迅速发展,为了实现器件更高层次的集成效果,从而满足如质轻、基体贴合性和穿着舒适性等更为严苛的要求,电致变色技术也逐渐从多器件集成向基于单一器件的多功能集成发展。例如,利用电致变色材料兼具可见光区和红外光区的宽光谱光学调控性能,实现了红外伪装和热管理的功能^[27-29]。电致变色材料兼具电化学储能特性,可实现电致变色储能^[30-32]。电致变色过程中,电解质中离子嵌入/脱出的过程与一些离子型致动器原理不谋而合,可以同时实现变色/变形双响应,在自适应伪装方向又更进一步(图 1(c))^[33-34]。

基于此,本文结合本课题组近些年在相关方向的研究成果,总结了近年来电致变色技术为实现多功能应用从多器件集成到单器件集成方向的研究进展,并对多功能电致变色领域的挑战与前景进行了总结和展望。

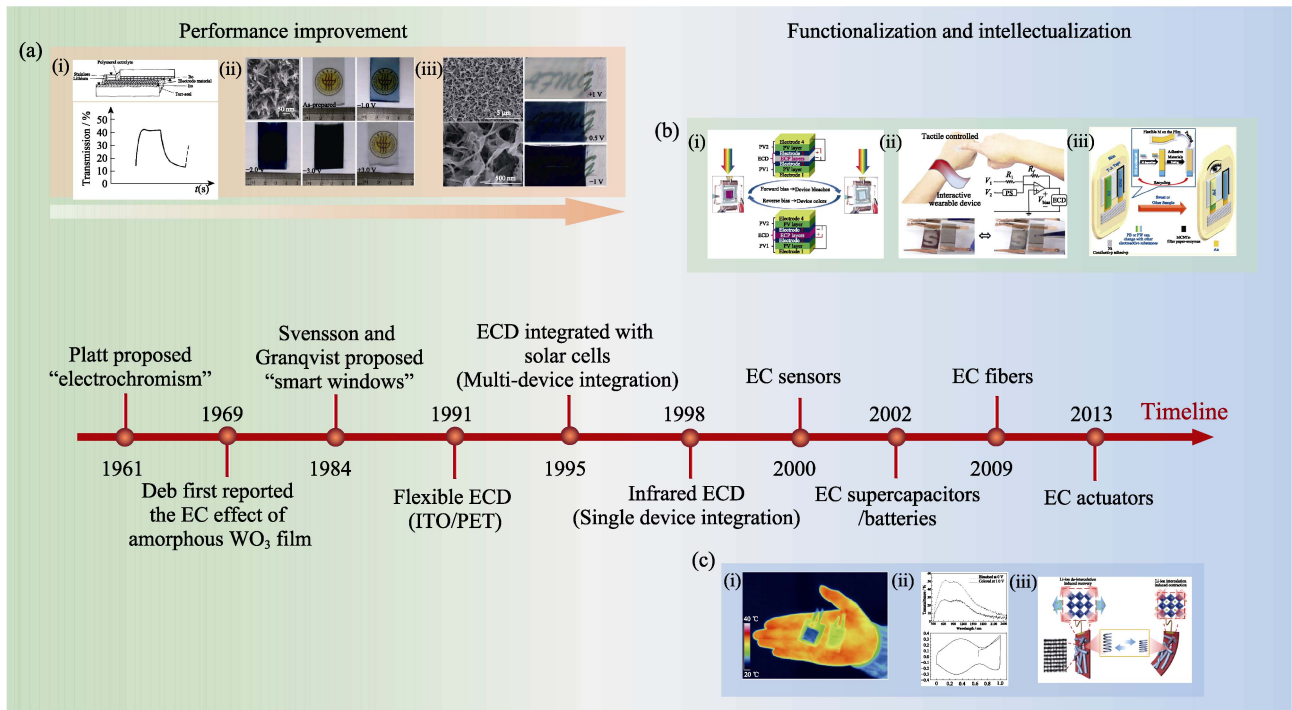


图 1 电致变色发展史: 从高性能到智能化转变

Fig. 1 Development history of electrochromism: from high performance to intelligence

(a) EC electrodes and devices for smart windows: (i) Structure and performance of early ECD^[11], (ii) Self-weaving WO_3 nanoflake EC films^[12], (iii) Nest-like WO_3 EC films^[13]; (b) Multi-device integration based on electrochromism: (i) Integration of ECD and photovoltaic cell^[35], (ii) Integration of ECD and tactile sensor^[25], (iii) Integration of ECD and strain sensor^[26]; (c) Single device integration based on electrochromism: (i) Electrochromic infrared control^[27], (ii) Electrochromic supercapacitor^[36], (iii) Electrochromic actuator^[34]

1 电致变色器件与其他功能器件集成

近些年, ECD 与其他功能器件集成从而实现多功能应用受到广泛关注。特别是随着绿色能源技术的快速发展, 通过收集/转换自然界中的绿色能源, 可望解决 ECD 的能量供应问题。此外, 人们也不再满足于 ECD 单一的变色功能, 结合 ECD 颜色可视化的优点, 可与多种功能器件结合, 使可视化检测/信息显示受到越来越多的关注^[17,37-41]。

1.1 自供电电致变色

ECD 用于智能窗时可通过控制光的射入而达到节能的目的, 尽管电致变色的驱动电压很低, 但依旧需要额外的电源为其供电。因此, 若将自然界中的能量收集后转化为电能为 ECD 供电, 从而实现 ECD 的自供可进一步减少 ECD 的耗能, 同时也避免了 ECD 外部繁杂的电路连接^[21,24,42-44]。

随着近些年快速发展的光伏电池(Photovoltaic Cell, PVC)技术, 将 PVC 与 ECD 结合制备光伏变色器件(Photoelectrochromic Device, PECD), 利用太阳能驱动 ECD 色彩变化, 获得了普遍关注^[43,45-48]。目前, PECD 主要存在两种集成结构: 叠层结构和复合结构。Cannavale 等^[42]通过在两个分开的玻璃片上沉积光伏层和 WO_3 电致变色层, 实现了 PVC 和

ECD 在垂直方向上的器件叠层(图 2(a))。通过图 2(a)所示的电路连接, 光照时 PVC 即可为 ECD 供电, 驱动底部透明导电氧化物玻璃上 WO_3 由无色向蓝色的变化。Davy 等^[45]对双频智能窗与近紫外太阳能电池进行了垂直堆叠集成(图 2(b)), 其中有机单结太阳能电池通过选择性地收集近紫外光, 产生的开路电压超过 1.6 V。将近紫外太阳能电池与智能窗相结合, 实现了对太阳光谱的智能管理, 近紫外太阳能电池收集近紫外光, 驱动智能窗调节可见光和近红外光。但是以上 PECD 只能进行单纯的能量转换, 并不能进行能量存储。Cho 等^[47]将半透明四元混合的有机 PVC 与低能耗的电致变色超级电容器进行集成。太阳能电池将光能转换成电能后可以存储在电致变色超级电容器中作为外部电子器件(如发光二极管等)的备用能源。相比之下, 将太阳能电池电极和电致变色薄膜集成在同一器件两个电极的表面形成复合结构, 将极大简化集成器件的结构, 进而减少器件重量。例如, 染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)与 ECD 结构相似, 在两个电极上分别制备吸附了染料的多孔二氧化钛(Titanium Dioxide, TiO_2)层和电致变色层, 结合双功能电解质(如碘化锂)即可实现两者的集成^[20,43,46,49]。早在 1996 年, Bechinger 等^[49]将 TiO_2 染料和 WO_3 分

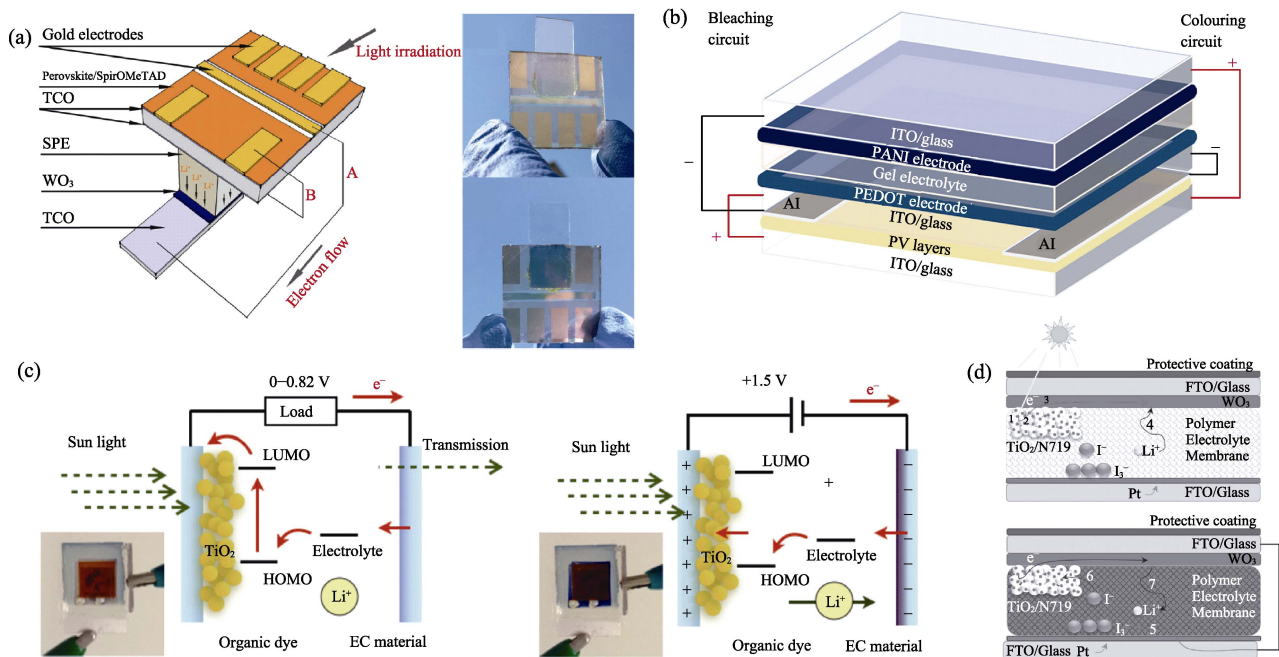


图 2 钙钛矿 PECD 结构示意图和变色照片(a)^[42], 近紫外太阳能电池与 ECD 叠层结构示意图(b)^[45], 光照下 PECD 变色原理示意图和变色照片(c)^[46], 以及准固态聚合物 PECD 结构示意图(d)^[43]

Fig. 2 Structural schematic illustration and digital photographs of the perovskite PECD (a)^[42], schematic illustration of the stacked structure of the near-ultraviolet solar cells and ECD (b)^[45], mechanism and digital photographs of the PECD under irradiation (c)^[46], and structural schematic illustration of the quasi-solid PECD(d)^[43]

别沉积在两侧的电极上, 使用 0.1 mol/L 的碘化锂和 0.01 mol/L 4-*t*-丁基吡啶的碳酸丙烯酯溶液作为电解质, 组装成 PECD, 在 $75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光强下光照 1 min, 即可实现浅黄色到深蓝色的颜色变化。

随着研究者们不断探索与创新, 许多其他材料也可用于复合结构 PECD。例如普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)^[50-51]、氧化钨^[52]和导电聚合物^[53-54]等电致变色材料, 量子点^[52, 55]、聚合物/量子点^[56]敏化的光电极, 以及准固态电解质^[43]、无溶剂杂化聚合物电解质^[57]等。Amasawa 等^[46]使用有机电致变色材料 (PProDOTMe₂) 制备的 PECD 在着色和褪色过程中显示了 1 s 左右的快速转换速率。在 AM 1.5 辐照下, 该器件的功率转换效率为 4.5% ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 透过率变化为 34% (图 2(c))。Bella 等^[43]提出将光固化聚合物膜用作 WO₃ 基 ECD 和聚合物基 DSSC 的准固态电解质, 并在电极外表面制备光固化含氟聚合物保护层 (图 2(d))。由于光固化氟涂层的保护作用, 可有效防止 PECD 成分在使用期间发生光化学和物理降解。因此, 该准固态 PECD 在室外条件下具有极好的长期稳定性 (>2100 h)。除了太阳能外, 将低频机械能转变成电能从而为 ECD 供电也是一种很好的选择, 并且可以有效解决 PECD 易受天气影响的缺陷。例如, Yang 等^[21]构建了一种纳米发电机驱动的 ECD, 该装置主要由 WO₃ 基 ECD 和双电极摩

擦纳米发电机 (Triboelectric Nanogenerator, TENG) 组成 (图 3(a))。通过全波桥式整流器将 TENG 产生的交流电转换为直流电为 ECD 供电。TENG 放电时, ECD 转变为蓝色, 而在褪色过程中, 通过可逆开关, 器件可以迅速恢复到透明。Yeh 等^[58]将 ECD 与由风/雨滴驱动的透明 TENG 相结合, 开发出一种自供电的电致变色智能窗系统。双模式 TENG 是由透明电极和表面具有微结构的聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 薄膜组成, 分为收集雨滴动能的单电极 TENG 和用于收集风冲击能量的接触式 TENG 构成, 最终通过 TENG 驱动的 ECD 实现了高达 32.4% 的光调制范围。

此外, 通过收集机械能实现的自供电 ECD 系统还可应用于智能可穿戴领域。Sun 等^[59]提出了一种基于表面微纳结构的透明仿生单电极 TENG, 将其与柔性多色彩 ECD 结合, 通过全波段桥式整流器转换电流为 ECD 供电, 利用不同驱动方式 (手指按压、肘部弯曲、手腕弯曲) 与 ECD 色彩进行对应, 实现了人体运动与色彩显示之间的交互作用 (图 3(b))。He 等^[24]提出了一种集能量采集、转换、存储和指示技术于一体的压电驱动电致变色超级电容器 (Electrochromic Supercapacitor, ESC)。利用电沉积技术制备图案化聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 电极, 实现图案化 ESC 的组装, 采用静电纺丝法制备了聚偏氟

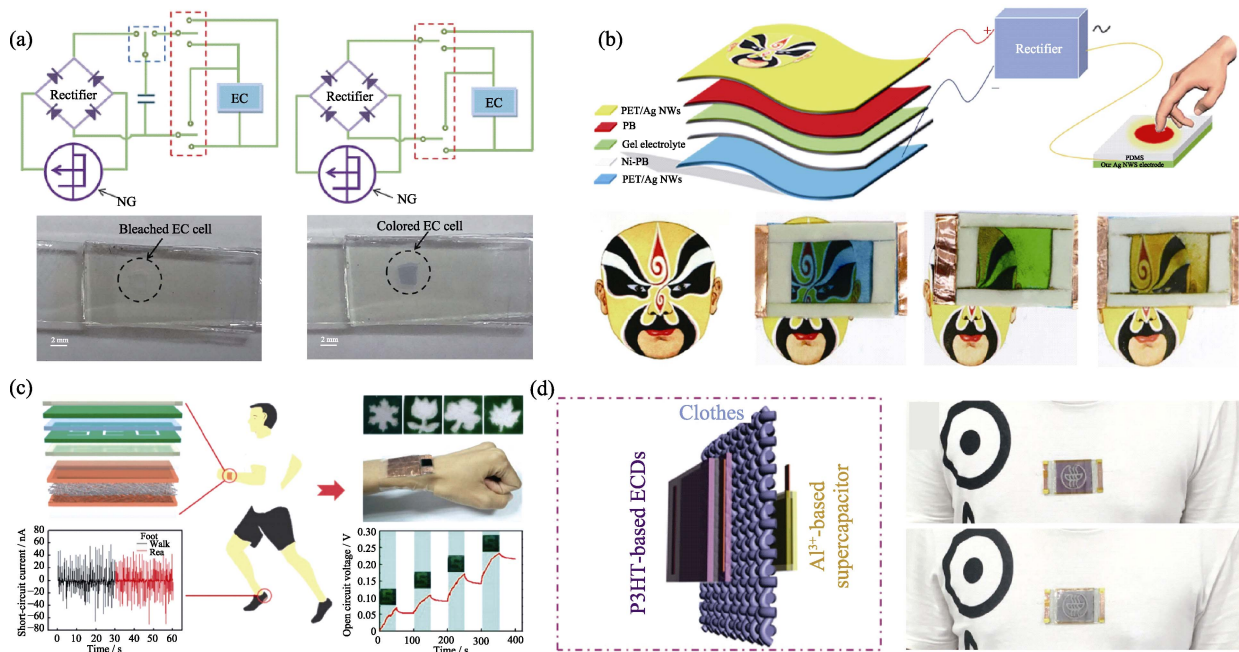


图 3 TENG 为 ECD 供能示意图和 ECD 变色照片(a)^[21], 自供能 ECD 示意图和变色照片(b)^[59], 可穿戴压电驱动自供能图案化电致变色超级电容器(c)^[24], 以及 Al³⁺超级电容器与 ECD 集成示意图和 ECD 变色照片(d)^[60]

Fig. 3 Schematic illustration of the TENG powered ECD and color-changing photographs of the ECD (a)^[21], schematic illustration and color-changing photographs of the self-powered ECD (b)^[59], wearable piezoelectric-driven self-powered patterned EC supercapacitor (c)^[24], and schematic illustration of the ECD integrated with Al³⁺-based supercapacitor and color-changing photographs of the ECD (d)^[60]

乙烯(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)纳米纤维, 构建了压电纳米发电机作为能量收集装置, 两者集成形成的可穿戴自供能系统可以采集人体动能和其他机械能, 然后通过整流器将机械能转化为电能为 ESC 充电(图 3(c))。此外, Kim 等^[23]报道了一种平面型“热”充电超级电容器(Planar-type “Thermally” Chargeable Supercapacitor, pTCSC), 它可以在没有外部电源的情况下将热能转换成电能进行充电, 通过串联 pTCSC 阵列, 输出电压可以达到 2.1 V, 驱动 ECD 的色彩变化。Li 等^[60]将柔性铝离子超级电容器与柔性聚 3-己基噻吩基 ECD 进行集成, 即使在 $22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的快速充电速率下, ECD 也可以进行颜色转换。同时, 由于两种器件都具有良好的机械柔性, 可以获得良好的服用效果, 在可穿戴显示领域展现出潜在的应用价值(图 3(d))。

1.2 电致变色传感

传统的传感器通常与复杂的信号处理器及显示设备结合使用, 不利于便携式可穿戴应用。ECD 可以通过颜色变化来直观地显示传感信号的强弱, 将传感技术与电致变色技术相结合, 可以快速地通过肉眼对传感信息进行视觉识别, 在传感器的各种应用中显示出巨大的应用前景^[25,61-64]。

电致变色力学传感器可以直观地显示力的相互作用, 在电子皮肤领域有巨大的应用潜力^[25,61]。Chou

等^[25]将可拉伸电阻式压力传感器和有机 ECD 集成到一个电路中, 得到一种交互式的可拉伸电子皮肤(图 4(a)), 通过 ECD 颜色变化, 可以定性显示施加压力的大小。在未施加压力的情况下, 电致变色器件原色为深红色, 而在弱($\sim 50 \text{ kPa}$)和强($\sim 200 \text{ kPa}$)压力下分别变为蓝灰色和淡蓝色。此外, Park 等^[61]通过在 PDMS 基底上涂覆纳米导电复合薄膜, 得到一种透明可拉伸的应变传感器, 在皮肤上与柔性 ECD 集成, 实现了动作捕捉和颜色变化的交互式响应。当手指在零应变下伸直时, ECD 显示为黄色, 当手指弯曲至 $\sim 25\%$ 应变时变为深绿色, 伸直手指后再次变为黄色(图 4(b))。Yang 等^[65]将石墨烯基高灵敏度电阻应变传感器与可拉伸有机 ECD 组装在一起, 开发出交互式电子皮肤。器件细微的应变($0 \sim 10\%$)就足以引起明显的颜色变化, 并可根据颜色的 RGB 值量化施加应变的大小。此外, ECD 也可与生物传感器相结合, 用于检测一些生物分子, 如甲胎蛋白(Alpha-fetoprotein, AFP)^[64]、乳酸^[66-67]、葡萄糖^[68-69]、癌胚抗原^[62]、抗坏血酸^[70]等。Yu 等^[64]采用分离式免疫分析系统, 以葡萄糖氧化酶(Glucose Oxidase, GO_x)和抗 AFP 多克隆抗体标记的金纳米粒子为检测抗体, 通过加入葡萄糖底物, 载体 GO_x 催化葡萄糖分解生成过氧化氢(Hydrogen Peroxide, H_2O_2), 将生成的 H_2O_2 注入铝/普鲁士蓝(Al/PB)自供

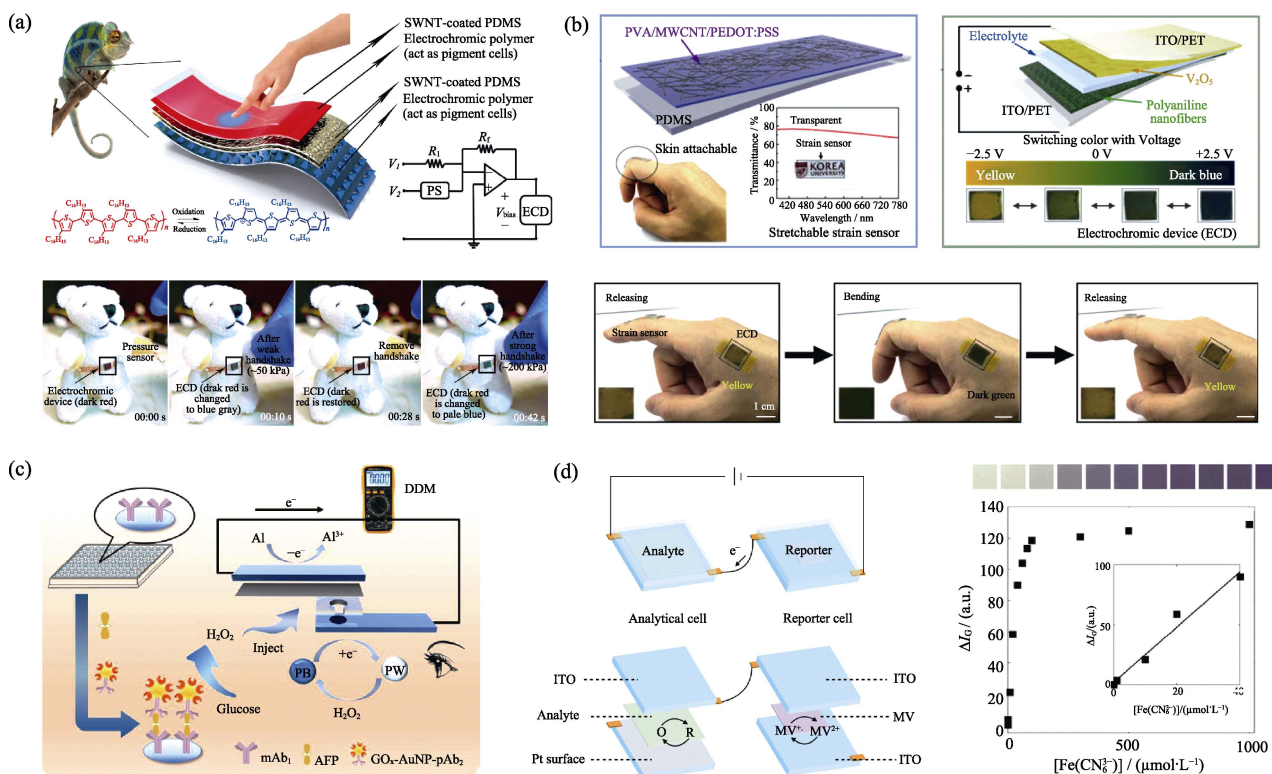


图 4 电致变色压力传感器示意图和触觉感知变色照片(a)^[25], 电致变色应变传感器示意图和演示照片(b)^[61], 自供电电致变色生物传感器(c)^[64], 以及双极电极结构的电致变色化学传感器(d)^[63]

Fig. 4 Structural schematic illustration of the EC tactile sensor and sequential photographs of a teddy bear show the expression of tactile sensing into visible color changes (a)^[25], schematic illustration of the strain sensor and ECD, and sequential photographs of a hand with color changes together with finger motions (b)^[61], self-powered EC biosensor (c)^[64], and bipolar electrode-enabled EC chemical sensor (d)^[63]

能电致变色显示器后, 在 Al/PB 电池反应中从 PB 还原成的无色普鲁士白(Prussian White, PW)转换回蓝色 PB, 通过肉眼观察颜色变化, 进行定性检测。Xu 等^[63]构建了一种双电极电致变色化学传感器, 包含两个电化学单元, 分别为分析单元和报告单元(图 4(d)), 以甲基紫罗精(Methyl Viologen, MV)作为报告单元变色材料, 铁氰根离子($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)作为分析单元中的分析物, 当两个电化学单元串联在闭合电路中, 并施加稳定且足够高的电压时, 分析单元中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 由于电荷平衡, 报告单元中 MV^{2+} 还原为 MV^{+} , 颜色从无色变为深紫色, 因此就可以通过报告单元的颜色变化来确定分析单元中的检测物浓度。之后, 他们通过在分析单元中加入特异性氧化酶和氧化还原介质对其进行了优化, 可用于检测代谢物, 包括乳酸、葡萄糖和尿酸^[67]。

2 电致变色单器件多功能集成

电致变色多器件集成系统往往依靠电致变色器件与其他类型器件堆叠/平行排列组成, 其所实现的多功能应用往往存在电路连接繁琐、结构复杂、质

量较重和体积较大的缺点, 因此, 开发基于单一活性材料的多功能集成器件具有重要意义^[34,71-73], 但也极具挑战。

2.1 电致变色红外调控

对于大部分电致变色材料来说, 其颜色只是对可见光到近红外波段有响应, 因此, 电致变色器件主要应用于智能窗、防眩后视镜和动态显示等方面^[16,74-75]。近些年, 随着研究的不断深入, 人们发现部分电致变色材料对中红外也可以进行调控, 这一性能使电致变色器件在红外伪装及辐射冷却/热管理方面具有极高的应用价值^[76-78]。

用于红外调控的电致变色材料主要有氧化钨^[79-80]、聚苯胺^[81-82]和聚噻吩^[78,83]等。Demiryont 等^[28]设计了一种全无机固态电致变色器件(Eclipse VEDTM)。该器件将各层材料沉积在刚性或柔性衬底上, 具有质量轻($\sim 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)和功耗低($\sim 0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)的优点, 在 $7\sim 12 \mu\text{m}$ 范围内, 发射率调制范围可以达到 0.8。Bessière 等^[29]用 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末代替常规溅射的无水 WO_3 薄膜, 制备了电致变色红外调控器件, 在 $2.5\sim 25 \mu\text{m}$ 范围内, 反射率调制范围为 30%, 并且在可见光范围可以实现黄色到深蓝色的颜色变

化。除了氧化钨以外, Mandal 等^[77]使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 制备了适用于红外伪装和热管理的电致变色器件(图 5(a))。当电解质中的 Li^+ 嵌入 LTO 后, LTO 从宽禁带半导体转变为金属, 导致铝箔表面的 LTO 纳米粒子从超宽禁带光学反射体转变为太阳能吸收体和热发射体, 在 $0.4\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 、 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 和 $8\sim 13\ \mu\text{m}$ 范围内的发射率调制范围分别为 0.74、0.68 和 0.30, 在白天和夜晚, LTO 可分别实现太阳能加热和辐射制冷能力, 可用于调节太空和地面环境中的温度。

虽然无机电致变色器件(主要为氧化钨基)在红外发射率调控方面有了大量研究, 但是无机材料存在响应时间长和柔性较差的缺点, 而有机电致变色材料可以较好地解决上述问题^[83-85], 其中, 哈尔滨工业大学的李焱团队^[27,82,86-88]在该领域开展了大量工作。他们^[71]制备的高氯酸掺杂的 PANI 电致变色器件(图 5(b)), 在 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 范围内器件发射率调制范围可以达到 0.41, 并且该工作证明了 PANI 链上离域的极化子和双极化子的出现和消失是影响 PANI 薄膜红外发射率的关键参数。他们还研究了 PANI 的厚度对红外性能的影响。在 ITO 玻璃基底表面聚合十二烷基苯磺酸掺杂的 PANI 薄膜, 当 PANI 薄膜的厚度在一定范围内时, ITO/PANI 双层结构的反射主要由 ITO 衬底的高红外反射率决定, 利用 PANI 薄膜在不同状态下的红外透过率的变化实现对 ITO 层红外反射率的调制。当 PANI 膜足够厚时, 其红外透过率降低到一定值, 双层结构的红外发射率调制能力取决于 PANI 薄膜的类金属行为^[88]。Li 等^[89]研究了硫酸掺杂 PANI 的红外电致变色性能, 器件采用“扩散控制”双电极结构, 在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 范围内, 器件的平均发射率变化约为 0.24, 同时, 还能

实现绿色到黄色的色彩变化。Brooke 等^[78]采用聚(3,4-乙炔二氧噻吩): 甲苯磺酸盐(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Tosylate, PEDOT: Tosylate)同时作为电致变色层和电极, 制备了横向和垂直结构的柔性红外电致变色器件(图 5(c)), 横向结构器件在 $\pm 1.5\ \text{V}$ 电压下, 有效温度变化达到 $10\ ^\circ\text{C}$, 垂直结构器件($7\ \text{cm}\times 7\ \text{cm}$)的有效温度变化大约为 $7\ ^\circ\text{C}$, 且具有较快的转换时间(氧化态到还原态 1.9 s, 恢复到氧化态 3.3 s)和较好的光学记忆效果(至少 10 h)。

2.2 电致变色储能

电致变色器件与超级电容器及电池具有相似的器件结构、活性材料类型和电化学反应原理, 因此, 利用单一材料和器件, 可将电致变色与能量存储两种功能进行集成, 在变色能过程中实现能量的回收, 进一步减少了电致变色的实际能量消耗, 同时可以利用颜色的变化来直观动态地显示储能器件的剩余容量^[90-93]。

自 2002 年开始, 逐渐有研究人员将电致变色功能集成在超级电容器上^[30,94-100]。例如, Wang 等^[94]利用 PANI 纳米线作为变色层与储能层, 将电致变色和电化学储能集成在一个柔性器件上, 制作了一种电致变色超级电容器, 体积电容达到 $400\ \text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$, 同时还可实现黄绿色到深蓝色的色彩变化。Zhou 等^[101]在柔性氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底上, 也制备了纳米结构的 PANI 薄膜, 该薄膜具有较大的光调制能力($630\ \text{nm}$ 处达到 49%)和 $473.3\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容。当电位扫描范围从 1.0 到 $-0.2\ \text{V}$ 时, PANI 膜的颜色从深蓝色转变为蓝色、绿色、黄色和无色, PANI 膜内的电荷密度也随之增加(图 6(a)), 其储能情况可由颜色直接监测。Li 等^[102]通过电化学

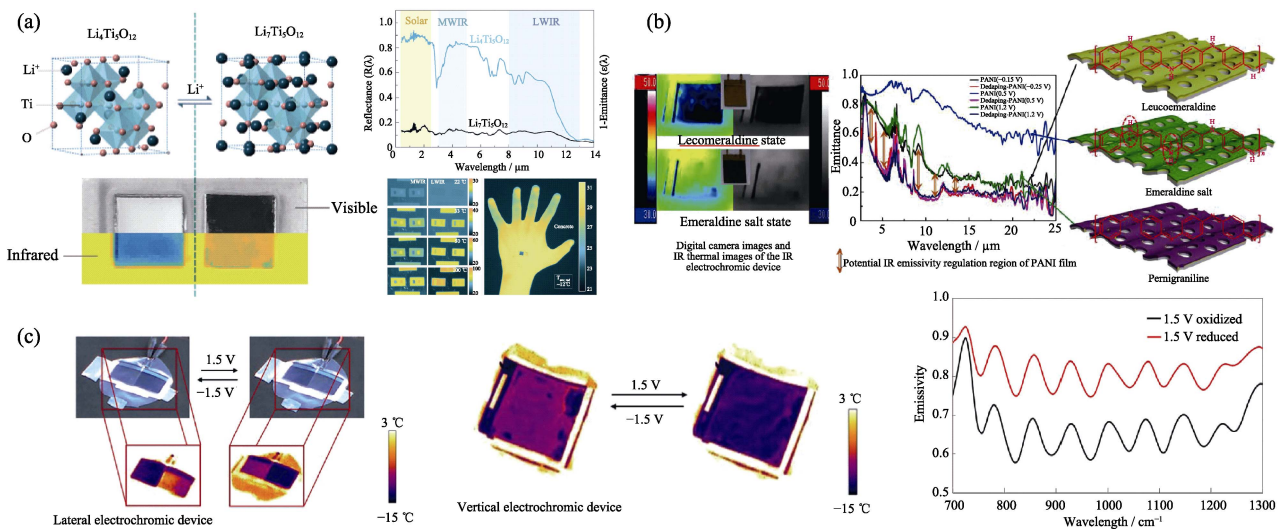


图 5 基于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a)^[77]、基于 PANI(b)^[71]和基于 PEDOT: Tosylate(c)^[78]的红外电致变色器件及相关性能
Fig. 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based^[77] (a), PANI-based^[71], and PEDOT: Tosylate-based^[78] infrared ECD and corresponding performances

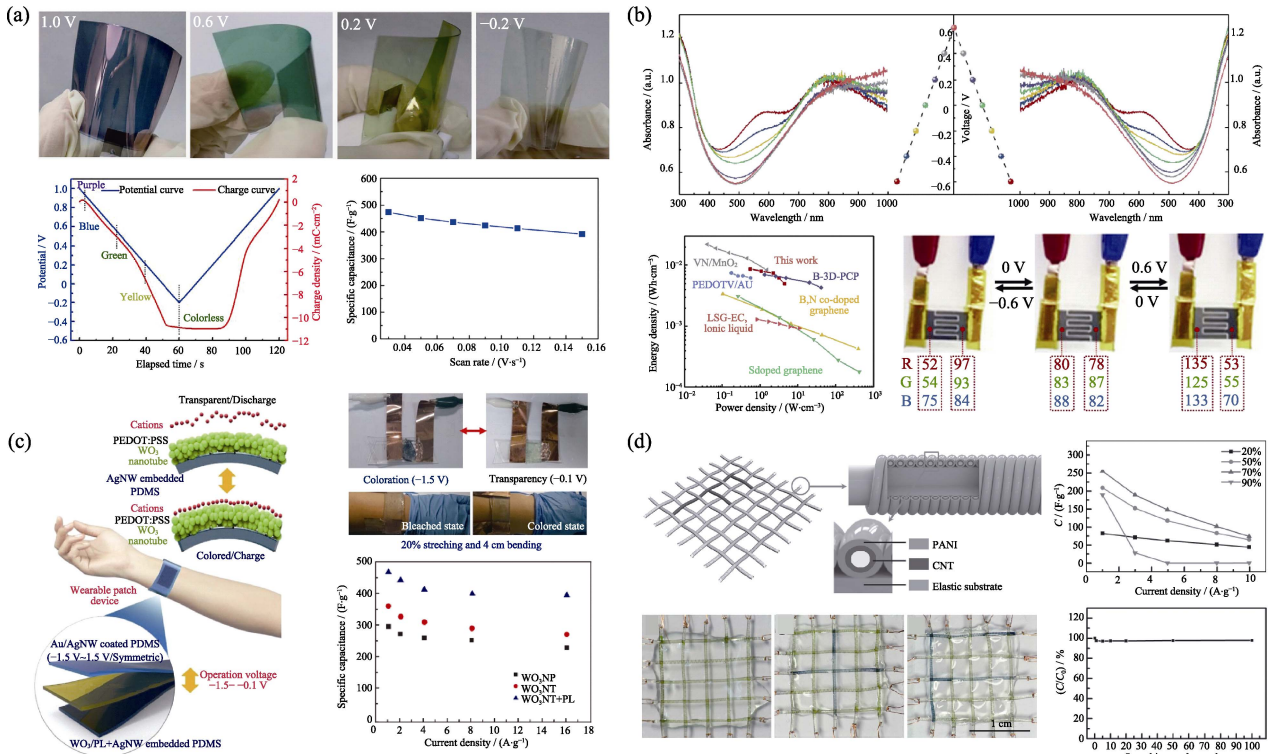


图 6 PANI 基电致变色超级电容器(a)^[101], PEDOT/Ti₃C₂T_x 基电致变色超级电容器(b)^[102], PEDOT:PSS/WO₃ 基透明可拉伸电致变色超级电容器(c)^[99], 以及 PANI 基纤维状电致变色超级电容器(d)^[100]

Fig. 6 PANI-based EC supercapacitor (a)^[101], PEDOT/Ti₃C₂T_x-based EC supercapacitor (b)^[102], transparent stretchable PEDOT:PSS/WO₃-based EC supercapacitor (c)^[99], and PANI-based EC fiber-shaped supercapacitors (d)^[100]

沉积制备了聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/碳化钛(PEDOT/Ti₃C₂T_x)电致变色微型超级电容器(图 6(b)), 在-0.6~0.6 V 的电压范围内, 两电极均实现了深蓝色和无色状态的快速切换, 即使在 500 mV·s⁻¹ 的高扫描速率下, 还是具有较高电化学存储性能和明显的电致变色性能, 并且在 0.55 W·cm⁻³ 的功率密度下, 可以达到 8.7 mWh·cm⁻³ 的比体积能量密度, 优于活性炭和石墨基微超级电容器。除了有机材料体系, 研究人员还希望利用无机材料更加优异的光学对比度、循环性能和环境稳定性, 通过有机/无机杂化, 从而兼顾两者的优点^[103-104]。Wei 等^[105]通过在 WO₃ 薄膜表面电聚合 PANI, 制备了 PANI/WO₃ 复合薄膜。相比于纯 PANI 薄膜, 该复合薄膜具有更高的着色效率、更宽的电压窗口和相似的面积比电容, 并且由于 PANI 和 WO₃ 之间的化学键合, 有效提高了 PANI/WO₃ 复合薄膜的循环稳定性。

此外, 随着近些年可穿戴设备和智能服装的快速发展, 研究人员开发了一系列具有特殊结构功能(可拉伸及纤维状)的电致变色超级电容器, 希望利用其更好的贴合性、植入性或透气性, 推动其在相关领域的应用^[99-100,106]。例如, Yun 等^[99]利用金/银核壳纳米线作为可拉伸导电层, PDMS 作为拉伸基底, PEDOT:PSS 包覆的 WO₃ 纳米管作为变色层, 设计

了一种全透明可拉伸电致变色超级电容器(图 6(c))。除了实现 471.0 F·g⁻¹ 的比电容以及透明到蓝色的色彩变化, 还利用可拉伸的导电电极, 实现 20% 范围内稳定的可拉伸效果。Lin 等^[106]采用并列螺旋双电极结构, 在螺旋金电极表面沉积 PEDOT, 结合凝胶电解质, 制备了纤维状电致变色超级电容器。该纤维器件在±0.6 V 电压下具有的可逆颜色变化和快速响应时间(<5 s), 质量比电容为 20.3 F·g⁻¹。Peng 等^[100]将碳纳米管缠绕在橡胶纤维上, 电聚合 PANI 作为变色层, 获得了一种可用颜色标示的纤维状超级电容器(图 6(d))。该纤维器件的比电容为 255.5 F·g⁻¹, 能量密度为 12.75 Wh·kg⁻¹, 在不同电位下, 复合电极可实现三种颜色(蓝色、绿色和浅黄色)之间的变化, 同时该纤维器件具有稳定可拉伸性, 在 100% 最大伸长的条件下, 拉伸 100 次后, 仍保留了 97.9% 的比电容。

相比于超级电容器, 电池具有更高的能量密度, 越来越多的研究人员开始关注将电致变色供能集成到电池中, 特别是近些年铝离子或锌离子等水系电池的开发, 进一步推动了相关领域的发展^[73,107-109]。例如, 上海第二工业大学的王金敏团队^[73], 使用 Al 作为负极材料, PB 作为正极材料, 得到具有明显颜色变化的电致变色电池。放电过程中, Al 将 PB 还原成 PW 引起颜色变化, 由于电解质中存在氧, 可以

将 PW 缓慢氧化成 PB, 实现电致变色电池的自充电, 在 $2000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 可达到 $75 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量(图 7(a))。此外, 苏州纳米所的赵志刚团队^[107]采用氧化钨纳米线($\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$)和铝箔分别作为正极和负极材料, 设计了一种高容量的氧化钨基电致变色铝离子电池(图 7(b)), 实现了高达 $429 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 同时, 在微量 H_2O_2 辅助氧化下, 电致变色电池显示出 8 s 快速充电的能力。Li 等^[109]以钛掺杂钨钼氧化物为正极, 制备了电致变色锌离子电池, 通过在阴极材料中引入阳离子空穴作为嵌入位点, 进一步释放电致变色电池中 Zn^{2+} 离子的电化学活性, 实现了高开路电压(1.2 V)、颜色对比度(76%)和面积比容量 ($260 \text{ mAh}\cdot\text{m}^{-2}$)。随后, 他们使用 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 混合电解质, 构建了 WO_3 基水系电致变色电池(图 7(c))^[110], 并实现了 WO_3 电极更快的反应动力、更大的容量($185.6 \text{ mAh}\cdot\text{m}^{-2}$)和更高的可逆性。放电过程中, Zn 被氧化成 Zn^{2+} 进入 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 电解质中, Al^{3+} 嵌入 WO_3 电极, 导致着色; 而在充电过程中, Zn^{2+} 沉积在 Zn 箔上, Al^{3+} 从 WO_3 中脱出, 导致褪色。Wang 等^[111]以聚吡咯(Polypyrrole, PPy)为正极, Zn 为负极, 制备了一种柔性电致变色锌离子电池, Zn/PPy 电池具有 $123 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量, 当从 1.2 V 放电到 0 V 时, 颜色从黑色变为黄色, 展现出短路彩色警告功能, 当整个系统处于短路状态时(即电压为 0 V), 电池颜色立即变为黄色予以警示(图 7(d))。

2.3 电致变色致动

自然界中许多动物不仅能变换皮肤颜色, 还可以通过改变皮肤纹理或动作姿态来隐藏自己, 受到这些动物的启发, 研究者们将电致变色与致动相结合, 实现了变色/变形双重响应, 这一技术在军事伪装和人工智能领域具有广阔的应用前景。

Detsi 等^[112]将一种 PANI 均匀地沉积在纳米多孔金(Nanoporous Gold, NPG)薄膜表面, 通过两种材料的复合, 实现了低电压下同时的电致变色与变形(图 8(a))。当 PANI 被完全氧化时, 由绿色变成深蓝色, 同时 NPG 薄膜膨胀; 当 PANI 被还原时, 颜色变回绿色, NPG 薄膜收缩成原始形状。但是 NPG 作为致动层变形程度较小(微米级别), 形成复合结构后, NPG 与 PANI 的颜色也会相互影响。本课题组^[34]也在相关领域开展了具有开创性的工作, 首次发现 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ 的赝电容变色/致动双响应特性, 通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上依次喷涂银纳米线导电层、PEDOT:PSS 电化学防腐层和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ 双响应层制备复合电极, 利用 Li^+ 嵌入/脱出 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ s 过程中引起的晶格收缩与膨胀, 实现了高度同步的电致变色/电化学致动双响应现象, 在 -0.9 V 低电压驱动下, 双响应薄膜弯曲角度在 5 s 内可以快速达到 238° , 同时薄膜颜色从无色向蓝色逐渐转变, 光学对比可以达到 29.9%, 此外, 利用 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ 赝电容致动原理, 还实现了可在空气中工作的致动器。

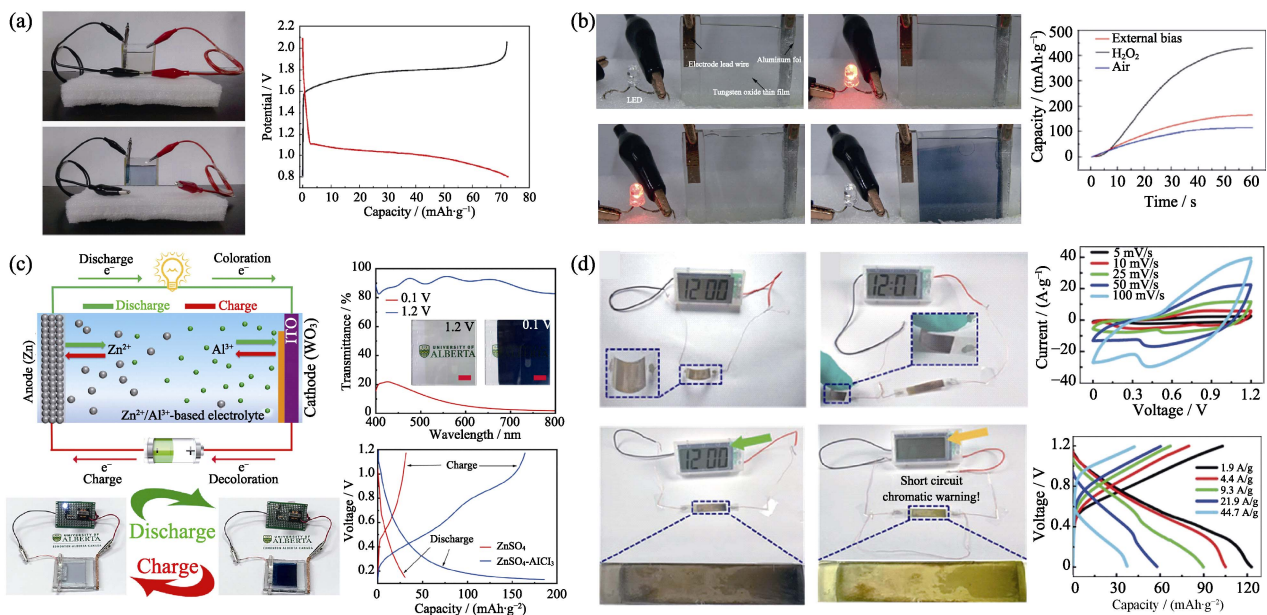


图 7 Al/PB 电致变色电池(a)^[73], H_2O_2 辅助的 $\text{Al}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ s 电致变色电池(b)^[107], 采用 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 杂化电解质的电致变色电池(c)^[110], 以及柔性 Zn/PPy 电致变色电池(d)^[111]

Fig. 7 Al/PB EC battery (a)^[73], H_2O_2 -assisted $\text{Al}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ s EC battery (b)^[107], aqueous hybrid $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ EC battery (c)^[110], flexible Zn/PPy EC battery (d)^[111]

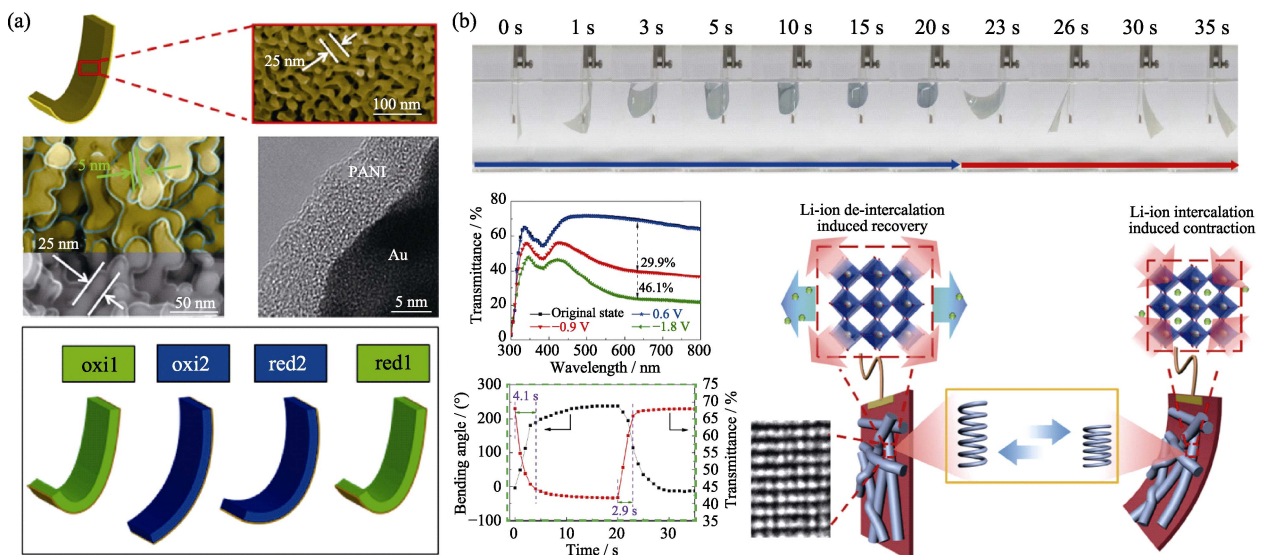


图 8 基于 NPG/PANI 的电致变色致动薄膜(a)^[112]和基于 $W_{18}O_{49}NW$ 的电致变色致动薄膜(b)^[34]
 Fig. 8 NPG/PANI-based (a)^[112] and $W_{18}O_{49}NW$ -based (b)^[34] EC actuating films

3 结论与展望

总体来说,对比“多器件”和“单器件”电致变色多功能集成,两者电致变色材料的制备工艺相差不大,主要区别在于材料种类和器件结构的不同。多器件电致变色多功能集成是采用不同的材料分别实现多种功能,因此,实现每种功能的器件独立工作,实现多种功能是有先后顺序的。比如能量捕获器件与电致变色器件的集成,能量捕获器件先将电能、机械能等能量转换为电能,然后供给电致变色器件,从而实现颜色变化;电致变色传感也是传感器件先感受到外界的变化然后转化成电信号再实现电致变色器件的颜色变化。而单器件电致变色多功能集成是基于同一种活性材料实现的多功能应用,往往利用了单一活性材料在电化学刺激下所表现出的不同功能。比如电致变色红外调控器件利用一种材料(例如聚苯胺),在可见光范围与红外光范围同时实现调控;电致变色能量存储器件在变色的同时可以显示器件的储能状态;电致变色致动器在变色的同时也会产生致动效果。

通过上述总结与回顾,可以发现电致变色器件研究的焦点及热点已经向多功能化、智能化的方向转移,基于电致变色的多功能集成在未来交互式人机界面、全光谱动态伪装和绿色能源技术等多个领域都展现出了巨大应用价值。尽管如此,该领域中多个方向的发展仍处于初级阶段,机遇与挑战并存,基础理论研究及产业化发展仍有诸多问题需要解决:

1) 材料体系仍需丰富:虽然目前多功能电致变色器件已经获得了快速发展,但是大部分器件是基

于不同材料或器件实现多功能性。仅使用单一活性材料实现多功能虽然在界面稳定性、柔性、重量等方面优势明显,但是更具挑战,这就急需开发新型的功能材料,丰富电致变色材料体系,深入探索材料的多功能应用。

2) 全器件设计仍需改进:可稳定使用的全器件一直都是领域内的终极需求,但受限于各种功能性需求,器件结构也需要更为精巧和特殊的设计。例如电致变色红外调控器件需要避免电极、电解质基底对红外光的阻挡,影响调节效果;电致变色致动器的组装要避免各层结构对致动效果的约束;如何保障电致变色电池较好的循环稳定性,使其真的可以面向“智能窗”的应用场景,如何拓宽其变色功能的作用,使其不仅仅作为所存储能量的可视化表征方式;电致变色器件要达到高的着色效率需要较低的电荷密度,而储能器件则需要高电荷密度,如何协调两者之间的关系使其同时具有高变色和储能性能。因此,要保证电致变色多功能器件达到最佳性能,整体器件的结构设计仍需继续优化和改进。

3) 器件纤维化与服用集成结构仍需探索:服装作为可穿戴设备完美的载体,现已成为人们关注的焦点,特别是近些年提出了“智能服装”概念,又将智能纤维器件的研究推上热点。但现有的电致变色纤维研究基本都停留在初级阶段,如何将现有多功能电致变色器件纤维化并实现连续规模化组装,成为领域内巨大的挑战。因此,电致变色纤维多功能集成、器件结构设计、连续化构筑以及可编织性及服装上集成性能研究仍需进一步探索和优化。

4) 多学科技术仍需深度融合:想要实现多功能

电致变色器件的系统性集成以及多个领域的产业应用,不仅需要材料化学技术的发展与推动,还需要多学科技术的交叉融合,例如在智能服装领域仍需结合纺织科学和机械电子相关知识,实现良好的服用集成效果;仿生伪装领域,仍需将传感、反馈、变色等功能进行系统集成,真正实现类神经智能调控。

参考文献:

- [1] THAKUR V K, DING G, MA J, *et al.* Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. *Advanced Materials*, 2012, **24(30)**: 4071–4096.
- [2] PLATT J R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *Journal of Chemical Physics*, 1961, **34(3)**: 862–863.
- [3] DEB S K. A novel electrophotographic system. *Applied Optics*, 1969, **8(101)**: 192–195.
- [4] SVENSSON J S E M, GRANQVIST C G. Electrochromic Coatings for "Smart Windows". *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion III*. International Society for Optics and Photonics, 1984, **502**: 30–37.
- [5] RAUH R. Counter electrodes in transmissive electrochromic light modulators. *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**: 1707–1714.
- [6] PASSERINI S, TIPTON A L, SMYRL W H. Spin coated V_2O_5 XRG as optically passive electrode in laminated electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, **39(2/3/4)**: 167–177.
- [7] RAUH R D. Electrochromic windows: an overview. *Electrochimica Acta*, 1999, **44(18)**: 3165–3176.
- [8] CHO S I, KWON W J, CHOI S J, *et al.* Nanotube-based ultrafast electrochromic display. *Advanced Materials*, 2005, **17(2)**: 171–175.
- [9] AMB C M, DYER A L, REYNOLDS J R. Navigating the color palette of solution-processable electrochromic polymers. *Chemistry of Materials*, 2011, **23(3)**: 397–415.
- [10] YAN C, KANG W, WANG J, *et al.* Stretchable and wearable electrochromic devices. *ACS Nano*, 2014, **8(1)**: 316–322.
- [11] BAUDRY P. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, **138(2)**: 460–465.
- [12] MA D, WANG H, ZHANG Q, *et al.* Self-weaving WO_3 nanoflake films with greatly enhanced electrochromic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(32)**: 16633–16639.
- [13] LI H, SHI G, WANG H, *et al.* Self-seeded growth of nest-like hydrated tungsten trioxide film directly on FTO substrate for highly enhanced electrochromic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(29)**: 11305–11310.
- [14] BEAUJUGE P M, REYNOLDS J R. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews*, 2010, **110(1)**: 268–320.
- [15] WEI Y, CHEN M, LIU W, *et al.* Recent process and application of electrochromism. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, **36(3)**: 108–123.
- [16] MADASAMY K, VELAYUTHAM D, SURYANARAYANAN V, *et al.* Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(16)**: 4622–4637.
- [17] WANG Z, WANG X, CONG S, *et al.* Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: a new roadmap for future development. *Materials Science & Engineering R*, 2020, **140**: 100524.
- [18] BENSON D K, BRANZ H M. Design goals and challenges for a photovoltaic-powered electrochromic window covering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, **39(2/3/4)**: 203–211.
- [19] XIE Z, JIN X, CHEN G, *et al.* Integrated smart electrochromic windows for energy saving and storage applications. *Chemical Communications*, 2014, **50(5)**: 608–610.
- [20] WU J J, HSIEH M D, LIAO W P, *et al.* Fast-switching photovoltachromic cells with tunable transmittance. *ACS Nano*, 2009, **3(8)**: 2297–2303.
- [21] YANG X, ZHU G, WANG S, *et al.* A self-powered electrochromic device driven by a nanogenerator. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5(11)**: 9462–9466.
- [22] SONG Y, CHENG X, CHEN H, *et al.* Integrated self-charging power unit with flexible supercapacitor and triboelectric nanogenerator. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(37)**: 14298–14306.
- [23] KIM S L, HSU J H, YU C. Intercalated graphene oxide for flexible and practically large thermoelectric voltage generation and simultaneous energy storage. *Nano Energy*, 2018, **48**: 582–589.
- [24] HE Z, GAO B, LI T, *et al.* Piezoelectric-driven self-powered patterned electrochromic supercapacitor for human motion energy harvesting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **7(1)**: 1745–1752.
- [25] CHOU H H, NGUYEN A, CHORTOS A, *et al.* A chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive colour changing controlled by tactile sensing. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8011.
- [26] ZHANG X, JING Y, ZHAI Q, *et al.* Point-of-care diagnoses: flexible patterning technique for self-powered wearable sensors. *Analytical Chemistry*, 2018, **90(20)**: 11780–11784.
- [27] XU G, ZHANG L, WANG B, *et al.* A visible-to-infrared broadband flexible electrochromic device based polyaniline for simultaneously variable optical and thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **208**: 110356.
- [28] DEMIRYONT H, MOOREHEAD D. Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93(12)**: 2075–2078.
- [29] BESSIERE A, MARCEL C, MORCRETTE M, *et al.* Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control. *Journal of Applied Physics*, 2002, **91(3)**: 1589–1594.
- [30] LEE S H, LIU P, SEONG M J, *et al.* Electrochemical supercapacitors for optical modulation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, **6(2)**: A40–A42.
- [31] CHEN L C, HUANG Y H, TSENG K S, *et al.* Novel electrochromic batteries. Part one: a $PB-WO_3$ cell with a theoretical voltage of 1.35 V. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2002, **5(3)**: 203–212.
- [32] YANG P, SUN P, MAI W. Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, 2016, **19(7)**: 394–402.
- [33] OTERO T F, BOYANO I, CORT S M T, *et al.* Nucleation, non-stoichiometry and sensing muscles from conducting polymers. *Electrochimica Acta*, 2004, **49(22)**: 3719–3726.
- [34] LI K, SHAO Y, YAN H, *et al.* Lattice-contraction triggered synchronous electrochromic actuator. *Nature Communications*, 2018, **9**: 4798.
- [35] DYER A L, BULLOCH R H, ZHOU Y, *et al.* A vertically integrated solar-powered electrochromic window for energy efficient buildings. *Advanced Materials*, 2014, **26(28)**: 4895–4900.
- [36] ALG F, CIHANER A. An ambipolar neutral state green polymeric electrochromic. *Organic Electronics*, 2009, **10(4)**: 704–710.
- [37] CAPOFERRI D, ALVAREZ-DIDUK R, DEL CARLO M, *et al.* Electrochromic molecular imprinting sensor for visual and smartphone-based detections. *Analytical Chemistry*, 2018, **90(9)**: 5850–5856.
- [38] POONGODI S, KUMAR P S, MANGALARAJ D, *et al.* Electrodeposition of WO_3 nanostructured thin films for electrochromic and H_2S gas sensor applications. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 2017, **719**: 71–81.
- [39] CONG S, WANG Z, GONG W, *et al.* Electrochromic semiconductors as colorimetric SERS substrates with high reproducibility and renewability. *Nature Communications*, 2019, **10**: 678.
- [40] LI H, ELEZZABI A Y. Simultaneously enabling dynamic transparency control and electrical energy storage via electrochromism. *Nanoscale Horizons*, 2020, **5(4)**: 691–695.
- [41] BOGATI S, GEORG A, GRAF W. Photoelectrochromic devices based on sputtered WO₃ and TiO₂ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **163**: 170–177.
- [42] CANNAVALE A, EPERON G E, COSSARI P, *et al.* Perovskite photovoltaic cells for building integration. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(5)**: 1578–1584.
- [43] BELLA F, LEFTHIOTIS G, GRIFFINI G, *et al.* A new design paradigm for smart windows: photocurable polymers for quasi-solid photoelectrochromic devices with excellent long-term stability under real outdoor operating conditions. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(7)**: 1127–1137.
- [44] QIN S, ZHANG Q, YANG X, *et al.* Hybrid piezo/triboelectric-driven self-charging electrochromic supercapacitor power package. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(23)**: 1800069.
- [45] DAVY N C, SEZEN-EDMONDS M, GAO J, *et al.* Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum. *Nature Energy*, 2017, **2(8)**: 17104.
- [46] AMASAWA E, SASAGAWA N, KIMURA M, *et al.* Design of a new energy-harvesting electrochromic window based on an organic polymeric dye, a cobalt couple, and PProDOT-Me2. *Advanced Energy Materials*, 2016, **4(14)**: 1400379.
- [47] CHO J, YUN T Y, NOH H Y, *et al.* Semitransparent energy-storing functional photovoltaics monolithically integrated with electrochromic supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(12)**: 1909601.
- [48] MALARA F, CANNAVALE A, CARALLO S, *et al.* Smart windows for building integration: a new architecture for photovoltaic devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(12)**: 9290–9297.
- [49] BECHINGER C, FERRERE S, ZABAN A, *et al.* Photoelectrochromic windows and displays. *Nature*, 1996, **383(6601)**: 608–610.
- [50] JIAO Z, SONG J L, SUN X W, *et al.* A fast-switching light-writable and electric-erasable negative photoelectrochromic cell based on Prussian blue films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **98**: 154–160.
- [51] WANG Y, ZHANG L, CUI K, *et al.* Solar driven electrochromic photoelectrochemical fuel cells for simultaneous energy conversion, storage and self-powered sensing. *Nanoscale*, 2018, **10(7)**: 3421–3428.
- [52] KUMAR P N, NARAYANAN R, LAHA S, *et al.* Photoelectrochromic cell with a CdS quantum dots/graphitic-nanoparticles sensitized anode and a molybdenum oxide cathode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **153**: 138–147.
- [53] YU X, LI Y, ZHU N, *et al.* A polyaniline nanofibre electrode and its application in a self-powered photoelectrochromic cell. *Nanotechnology*, 2007, **18(1)**: 015201.
- [54] COSTA C, MESQUITA I, ANDRADE L, *et al.* Photoelectrochromic devices: influence of device architecture and electrolyte composition. *Electrochimica Acta*, 2016, **219**: 99–106.
- [55] LUO G, SHEN K, WU X, *et al.* High contrast photoelectrochromic device with CdS quantum dot sensitized photoanode. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41(2)**: 579–587.
- [56] KOLAY A, DAS A, GHOSAL P, *et al.* New photoelectrochromic device with chromatic silica/tungsten oxide/copper hybrid film and photovoltaic polymer/quantum dot sensitized anode. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1(8)**: 4084–4095.
- [57] YANG M C, CHO H W, WU J J. Fabrication of stable photovoltaic cells using a solvent-free hybrid polymer electrolyte. *Nanoscale*, 2014, **6(16)**: 9541–9544.
- [58] YEH M H, LIN L, YANG P K, *et al.* Motion-driven electrochromic reactions for self-powered smart window system. *ACS Nano*, 2015, **9(5)**: 4757–4765.
- [59] SUN J G, YANG T N, KUO I S, *et al.* A leaf-molded transparent triboelectric nanogenerator for smart multifunctional applications. *Nano Energy*, 2017, **32**: 180–186.
- [60] LI K, SHAO Y, LIU S, *et al.* Aluminum-ion-intercalation supercapacitors with ultrahigh areal capacitance and highly enhanced cycling stability: power supply for flexible electrochromic devices. *Small*, 2017, **13(19)**: 1700380.
- [61] PARK H, KIM D S, HONG S Y, *et al.* A skin-integrated transparent and stretchable strain sensor with interactive color-changing electrochromic displays. *Nanoscale*, 2017, **9(22)**: 7631–7640.
- [62] ZHAI Q, ZHANG X, XIA Y, *et al.* Electrochromic sensing platform based on steric hindrance effects for CEA detection. *Analyst*, 2016, **141(13)**: 3985–3988.
- [63] XU W, FU K, MA C, *et al.* Closed bipolar electrode-enabled dual-cell electrochromic detectors for chemical sensing. *Analyst*, 2016, **141(21)**: 6018–6024.
- [64] YU Z, CAI G, REN R, *et al.* New enzyme immunoassay for alpha-fetoprotein in a separate setup coupling an aluminium/Prussian blue-based self-powered electrochromic display with a digital multimeter readout. *Analyst*, 2018, **143(13)**: 2992–2996.
- [65] YANG T, ZHONG Y, TAO D, *et al.* Integration of graphene sensor with electrochromic device on modulus-gradient polymer for instantaneous strain visualization. *2D Materials*, 2017, **4(3)**: 035020.
- [66] ZHANG F, CAI T, MA L, *et al.* A paper-based electrochromic array for visualized electrochemical sensing. *Sensors*, 2017, **17(2)**: 276.
- [67] XU W, FU K, BOHN P W. Electrochromic sensor for multiplex detection of metabolites enabled by closed bipolar electrode coupling. *ACS Sensors*, 2017, **2(7)**: 1020–1026.
- [68] LIU H, CROOKS R M. Paper-based electrochemical sensing platform with integral battery and electrochromic read-out. *Analytical Chemistry*, 2012, **84(5)**: 2528–2532.
- [69] YU X, LIANG J, YANG T, *et al.* A resettable and reprogrammable keypad lock based on electrochromic Prussian blue films and biocatalysis of immobilized glucose oxidase in a bipolar electrode system. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **99**: 163–169.
- [70] ZLOCZEWSKA A, CELEBANSKA A, SZOT K, *et al.* Self-powered biosensor for ascorbic acid with a Prussian blue electrochromic display. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **54**: 455–461.
- [71] ZHANG L, WANG B, LI X, *et al.* Further understanding of the mechanisms of electrochromic devices with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(32)**: 9878–9891.
- [72] ZHANG P, ZHU F, WANG F, *et al.* Stimulus-responsive micro-supercapacitors with ultrahigh energy density and reversible electrochromic window. *Advanced Materials*, 2017, **29(7)**: 1604491.
- [73] WANG J M, ZHANG L, YU L, *et al.* A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4921.
- [74] WANG Z, ZHU M, GOU S, *et al.* Pairing of luminescent switch with electrochromism for quasi-solid-state dual-function smart windows. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(37)**: 31697–31703.
- [75] LI R, LI K, WANG G, *et al.* Ion-transport design for high-performance Na⁺-based electrochromics. *ACS Nano*, 2018, **12(4)**: 3759–3768.

- [76] LANG F, WANG H, ZHANG S, *et al.* Review on variable emissivity materials and devices based on smart chromism. *International Journal of Thermophysics*, 2017, **39(1)**: 6.
- [77] MANDAL J, DU S, DONTIGNY M, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: a visible-to-infrared broadband electrochromic material for optical and thermal management. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(36)**: 1802180.
- [78] BROOKE R, MITRAKA E, SARDAR S, *et al.* Infrared electrochromic conducting polymer devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(23)**: 5824–5830.
- [79] ZHANG X, TIAN Y, LI W, *et al.* Preparation and performances of all-solid-state variable infrared emittance devices based on amorphous and crystalline WO_3 electrochromic thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **200**: 109916.
- [80] HALE J S, WOOLLAM J A. Prospects for IR emissivity control using electrochromic structures. *Thin Solid Films*, 1999, **339(1/2)**: 174–180.
- [81] CHANDRASEKHAR P, ZAY B J, BIRUR G C, *et al.* Large, switchable electrochromism in the visible through far-infrared in conducting polymer devices. *Advanced Functional Materials*, 2002, **12(2)**: 95–103.
- [82] ZHANG L, XIA G, LI X, *et al.* Fabrication of the infrared variable emissivity electrochromic film based on polyaniline conducting polymer. *Synthetic Metals*, 2019, **248**: 88–93.
- [83] SCHWENDEMAN I, HWANG J, WELSH D M, *et al.* Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices. *Advanced Materials*, 2001, **13(9)**: 634–637.
- [84] KIM B, KOH J K, PARK J, *et al.* Patternable PEDOT nanofilms with grid electrodes for transparent electrochromic devices targeting thermal camouflage. *Nano Convergence*, 2015, **2(1)**: 19.
- [85] SUN J, PU X, JIANG C, *et al.* Self-powered electrochromic devices with tunable infrared intensity. *Science Bulletin*, 2018, **63(12)**: 795–801.
- [86] TIAN Y, ZHANG X, DOU S, *et al.* A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **170**: 120–126.
- [87] LI X, ZHANG L, WANG B, *et al.* Highly-conductive porous poly(ether ether ketone) electrolyte membranes for flexible electrochromic devices with variable infrared emittance. *Electrochimica Acta*, 2020, **332**: 135357.
- [88] ZHANG L, LI D, LI X, *et al.* Further explore on the behaviors of IR electrochromism of a double layer constructed by proton acid-doped polyaniline film and ITO layer. *Dyes and Pigments*, 2019, **170**: 107570.
- [89] LI H, XIE K, PAN Y, *et al.* Variable emissivity infrared electrochromic device based on polyaniline conducting polymer. *Synthetic Metals*, 2009, **159(13)**: 1386–1388.
- [90] YANG B, MA D, ZHENG E, *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **192**: 1–7.
- [91] TONG Z, TIAN Y, ZHANG H, *et al.* Recent advances in multifunctional electrochromic energy storage devices and photoelectrochromic devices. *Science China Chemistry*, 2016, **60(1)**: 13–37.
- [92] GUO Q, LI J, ZHANG B, *et al.* High-performance asymmetric electrochromic-supercapacitor device based on poly(indole-6-carboxylic acid)/ TiO_2 nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(6)**: 6491–6501.
- [93] CAI G, DARMAWAN P, CUI M, *et al.* Highly stable transparent conductive silver grid/PEDOT:PSS electrodes for integrated bifunctional flexible electrochromic supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(4)**: 1501882.
- [94] WANG K, WU H, MENG Y, *et al.* Integrated energy storage and electrochromic function in one flexible device: an energy storage smart window. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5(8)**: 8384–8389.
- [95] TIAN Y, CONG S, SU W, *et al.* Synergy of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality. *Nano Letters*, 2014, **14(4)**: 2150–2156.
- [96] GROTE F, YU Z Y, WANG J L, *et al.* Self-stacked reduced graphene oxide nanosheets coated with cobalt-nickel hydroxide by one-step electrochemical deposition toward flexible electrochromic supercapacitors. *Small*, 2015, **11(36)**: 4666–4672.
- [97] GUO Y, LI W, YU H, *et al.* Flexible asymmetric supercapacitors via spray coating of a new electrochromic donor-acceptor polymer. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(2)**: 1601623.
- [98] CAI G, DARMAWAN P, CHENG X, *et al.* Inkjet printed large area multifunctional smart windows. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(14)**: 1602598.
- [99] YUN T G, PARK M, KIM D H, *et al.* All-transparent stretchable electrochromic supercapacitor wearable patch device. *ACS Nano*, 2019, **13(3)**: 3141–3150.
- [100] CHEN X, LIN H, DENG J, *et al.* Electrochromic fiber-shaped supercapacitors. *Advanced Materials*, 2014, **26(48)**: 8126–8132.
- [101] ZHOU K, WANG H, JIU J, *et al.* Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **345**: 290–299.
- [102] LI J, LEVITT A, KURRA N, *et al.* MXene-conducting polymer electrochromic microsupercapacitors. *Energy Storage Materials*, 2019, **20**: 455–461.
- [103] YUE Y F, LI H Z, LI K R, *et al.* Preparation and properties of NiO/PB hybrid electrochromic film. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(9)**: 949–954.
- [104] CHEN Y, MA P H, ZHANG C, *et al.* Preparation and electrochemical property of a new multifunctional inorganic/organic composite film. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(2)**: 217–223.
- [105] WEI H, YAN X, WU S, *et al.* Electropolymerized polyaniline stabilized tungsten oxide nanocomposite films: electrochromic behavior and electrochemical energy storage. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(47)**: 25052–25064.
- [106] ZHOU Y, ZHAO Y, FANG J, *et al.* Electrochromic/supercapacitive dual functional fibres. *RSC Advances*, 2016, **6(111)**: 110164–110170.
- [107] ZHAO J, TIAN Y, WANG Z, *et al.* Trace H_2O_2 -assisted high-capacity tungsten oxide electrochromic batteries with ultrafast charging in seconds. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(25)**: 7161–7165.
- [108] ZHANG W, LI H, AL-HUSSEIN M, *et al.* Electrochromic battery displays with energy retrieval functions using solution-processable colloidal vanadium oxide nanoparticles. *Advanced Optical Materials*, 2019, **8(2)**: 1901224.
- [109] LI H, MCRAE L, FIRBY C J, *et al.* Rechargeable aqueous electrochromic batteries utilizing Ti-substituted tungsten molybdenum oxide based Zn^{2+} ion intercalation cathodes. *Advanced Materials*, 2019, **31(15)**: 1807065.
- [110] LI H, FIRBY C J, ELEZZABI A Y. Rechargeable aqueous hybrid $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ electrochromic batteries. *Joule*, 2019, **3(9)**: 2268–2278.
- [111] WANG J, LIU J, HU M, *et al.* A flexible, electrochromic, rechargeable Zn/PPy battery with a short circuit chromatic warning function. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(24)**: 11113–11118.
- [112] DETSI E, ONCK P R, DE HOSSON J T M. Electrochromic artificial muscles based on nanoporous metal-polymer composites. *Applied Physics Letters*, 2013, **103(19)**: 193101.