

绿-黄可逆电热致变色织物的制备及其性能

陈赛赛, 庞雅莉, 王娇娜, 龚 葵, 王 锐, 栾筱婉, 李 昕

(北京服装学院 材料设计与工程学院, 智能可穿戴与特种功能纺织品研究院, 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 石墨烯因其优异的导电性、优越的柔韧性和环境稳定性, 在可穿戴电子纺织品领域发挥了重要作用。本工作通过丝网印刷技术分别将自制的石墨烯浆料和复合热致变色油墨印在聚酯织物的正反面, 构筑了一种石墨烯基绿-黄可逆电热致变色织物。采用 SEM、XRD 以及 FTIR 等分析了织物的结构性质和变色原理, 采用红外热成像仪及全色差色度仪研究了织物的热学以及变色性能。结果表明: 石墨烯电热致变色织物厚度约为 250 μm , 在 12 V 电压下逐渐加热超过 45 $^{\circ}\text{C}$, 焦耳热主要通过热传导至变色层, 结晶紫内酯的闭环实现绿-黄可逆变色, 其变色响应时间约为 15 s, 褪色响应时间约为 27 s。石墨烯电热致变色织物经历 30 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$ 的弯曲角度后, 电压-电流曲线保持稳定。经 200 次加热/冷却循环后, 性能未发生明显衰退。本研究成功制备了颜色在绿-黄之间变化、响应迅速、循环性能良好的可逆电热致变色织物: 石墨烯膜 || 聚酯织物 || 热致变色膜, 在可穿戴显示领域有一定的应用前景。

关 键 词: 电热致变色织物; 石墨烯; 热致变色微胶囊; 可穿戴显示

中图分类号: TM911 文献标志码: A

Preparation and Properties of Green-yellow Reversible Electro-thermochromic Fabric

CHEN Saisai, PANG Yali, WANG Jiaona, GONG Yan, WANG Rui, LUAN Xiaowan, LI Xin

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Smart Wearable and Special Functional Textile Research Institute, School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Graphene has played a major role in wearable electronic textiles due to its excellent electrical conductivity, superior flexibility and environmental stability. In this work, a green-yellow reversible electrothermochromic fabric was constructed *via* a facial double side coating. The self-made graphene paste is coated on the surface of polyester fabric by screen printing technology. The hybrid thermochromic ink with reversible color-changing property is coated on the opposite side of the graphene layer by screen printing technology. Structural properties and discoloration principle of the fabric were analyzed. Their thermal and color-changing properties were studied by using infrared thermal imaging and colorimeter. The results show that the graphene forms a conductive layer with a thickness of 250 μm that allows Joule heating to supply the thermal resource for the electrothermochromic behavior. This fabric changes from green to yellow with a gradual heating that exceeded 45 $^{\circ}\text{C}$ at 12 V due to the ring closure and opening of crystal violet lactone. Its color change response time is about

收稿日期: 2021-11-24; 收到修改稿日期: 2022-03-28; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51873003); 北京市教委科技重点项目(KZ201910012015); 北京学者计划(RCQJ20303)

National Natural Science Foundation of China (51873003); Key Science and Technology Project of Beijing Municipal Education Commission (KZ201910012015); Beijing Scholar Program (RCQJ20303)

作者简介: 陈赛赛(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: chensaisai1995@163.com

CHEN Saisai (1995-), male, Master candidate. E-mail: chensaisai1995@163.com

通信作者: 李 昕, 教授. E-mail: clylx@bift.edu.cn

LI Xin, professor. E-mail: clylx@bift.edu.cn

15 s, while fading response time is about 27 s. The electro-thermochromic fabric is not disturbed once undergoing a bending angle range from 30° to 180° and the voltage-current curve remains stable. Performance of the fabric does not significantly degrade after 200 heating/cooling continuous cycles. In conclusion, a sensitive electro-thermochromic fabric with good cycle performance from green to yellow with the structure of graphene film || polyester fabric || thermochromic film is successfully prepared, which has a high application potential in the fields of wearable display.

Key words: electro-thermochromic fabric; graphene; thermochromic microcapsules; wearable display

绿色和黄色可逆变色织物在可穿戴显示领域有重要的应用价值,一直是科学家们孜孜以求的目标^[1-2]。电致变色材料在外部电刺激下,经电化学反应实现变色^[3-5],具有可控性好,颜色变化多样等特点,目前在智能窗、防眩后视镜等领域已经获得实际应用^[6-7]。电致变色织物具有透气性,难以实现完全密封,导致电致变色材料的氧化缓慢,无法变色,这使得电致变色织物的实用化进程受到阻碍。

热致变色材料可因外界温度改变而实现变色,且颜色鲜艳,稳定性好^[8-12]。将具有可控加热特性的石墨烯和热致变色材料相结合,电热致变色织物^[13-15]应运而生。张斌等^[16]以滤纸为基底通过化学氧化还原法并辅以抽滤法制备 RGO 导电薄膜,通过丝网印刷法制备变色层,在 6 V 电压下,薄膜即可实现颜色的多种变化,其变色响应时间约为 6.3 s,褪色响应时间约为 9.2 s。王潮霞课题组^[17]通过织物双面涂敷制备了面积为 1 cm×3 cm 电热致变色 Janus 织物,在 10 V 电压下,颜色由蓝色变为白色。目前有关绿-黄之间变色且较大面积的电热致变色织物,鲜有文献报道。

本工作通过丝网印刷法将石墨烯浆料印刷在聚酯织物反面,将其作为导电加热层,然后将蓝色热致变色材料和普通荧光黄染料混合作为热致变色油墨,通过丝网印刷在聚酯织物正面作为变色层,最终获得多层结构且可在绿色和黄色之间变色的石墨烯电热致变色织物,并研究电热致变色织物的结构、电学、热学性能,对薄膜的变色原理、机械稳定性和柔韧性进行了探讨。

1 实验方法

1.1 石墨烯导电浆料的制备

称取 45 g 数均分子量为 22000 的热塑性聚氨酯(TPU)溶解于 150 g *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,溶解温度为 80 °C,溶解完全降至室温后加入 55 g 乙二醇乙醚醋酸酯并搅拌均匀,标记为 TPU-1;称

取 35 g 数均分子量为 35000 的 TPU 溶解在 150 g DMF 中,溶解温度为 80 °C,溶解完全,降至室温后加入 65 g 乙二醇乙醚醋酸酯并搅拌均匀,标记为 TPU-2。将 TPU-1、TPU-2 按 1:1 混合搅拌均匀,加入一定量的石墨烯和助剂搅拌混合,超声分散均匀,即得石墨烯导电浆料。

1.2 消色型蓝色热致变色微胶囊的制备

按 $m(\text{结晶紫内酯(CVL)}) : m(\text{双酚A(BPA)}) : m(\text{十六醇}) = 1 : 40 : 70$ 比例混合配制溶液,在 70 °C 下加热搅拌 2 h,冷却即得可逆热致变色复配物。

将 2 g 三聚氰胺、3.86 g 甲醛溶液和 22 mL 蒸馏水置于三口瓶中,放入 70 °C 水浴锅中,缓慢加入三乙醇胺调节 pH 至 9.0,搅拌 1 h 后,得到透明的预聚物溶液(壁材)。取一定量热致变色复配物溶于蒸馏水,加入乳化剂 SMA,在 60 °C 水浴中乳化搅拌 15 min,形成白色乳液(芯材)。将乳液置于三口瓶中,向瓶中滴加预聚物,随后使用 10%(质量分数)柠檬酸溶液调节 pH 至 4.0,然后在 75 °C 下搅拌 3 h;反应结束后,使用 20%(质量分数)的氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0;随后冷却、过滤、洗涤和烘干,即得到消色型蓝色可逆热致变色微胶囊(简称变色微胶囊)。

1.3 石墨烯电热致变色织物的制备

室温下,将变色微胶囊、荧光黄染料、黏合剂按一定比例混合,磁力搅拌 2 h 使其混合均匀,得到复合热致变色油墨。通过丝网印刷分别将复合热致变色油墨和石墨烯浆料印在聚酯织物的正反面。将 30 μm(430 目)丝网印刷网板固定在聚酯织物上方,沿直线印刷得到均匀平整的石墨烯导电层和变色层。50 °C 下干燥 1 h 后,在石墨烯层印刷导电银浆电路,并采用导电铜胶带连接线路,即获得有效面积为 25 cm×25 cm 的电热致变色织物。

1.4 表征与性能测试

采用 Hitachi S-480 型扫描电子显微镜(日本日立公司)对样品进行微观形貌表征;采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克分析仪器公司)对样品

进行物相分析;采用 NEXUS-670 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器有限公司)对样品进行光学分析;采用 SC-80C 型全自动色差计对电热致变色织物进行颜色参数检测;电压由直流稳压电源 SS-6020K 提供;样品的热学性能采用 DS-2TP H10-3AUF 型红外热成像仪和 UT325 型数字式测温仪来表征,所得温度为织物表面不同位置 5 个点温度的平均值。非特殊声明情况下,所有测试均在室温下完成。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯电热致变色织物的结构分析

采用聚酯织物作为基底,石墨烯作为导电层,复合热致变色油墨作为变色层,如图 1 所示。聚酯织物具有良好的柔韧性和耐磨性,织物的经向和纬向紧密排列,保证黑色的石墨烯浆料不渗透到变色层,使变色层具有高的颜色对比度。石墨烯具有较高的导电性、稳定性和柔韧性,是制备导电织物的有效材料。采用丝网印刷技术将自制的石墨烯浆料印刷在聚酯织物的反面,形成导电层,赋予其电阻加热能力。当石墨烯浓度为 8.5%(质量分数),导电层的方块电阻约为 $21.2 \Omega/\square$ 。变色微胶囊表面不含活性基团,本身对纤维无作用力,采用黏合剂将无纤维反应性的变色微胶囊和荧光黄染料混合,通过丝网印刷形成稳定的变色层,赋予其电热致变色能力。

图 2 为空白聚酯织物、石墨烯导电层、热致变色层的数码照片和 SEM 照片。如图 2(a~d)所示,空白聚酯织物表面纤维经向和纬向密实排列,且经向的纤维直径较大,直径约为 $15 \mu\text{m}$,纬向的纤维直径约为 $7 \mu\text{m}$,聚酯织物的厚度约为 $180 \mu\text{m}$,这也为

防止热致变色油墨和石墨烯浆料相互渗透提供了基本条件。通过丝网印刷技术将石墨烯浆料涂在聚酯织物的反面(图 2(e~h)),厚度约为 $43 \mu\text{m}$,石墨烯以多层片状形式覆盖在聚酯织物表面,形成连续石墨烯导电层。石墨烯浆料含有 TPU,具有一定的粘度,因此石墨烯牢牢吸附在纤维表面,从而保证石墨烯导电层具有良好的机械柔韧性且不会渗透到热变色层。如图 2(i~l)所示,蓝色的变色微胶囊和荧光黄染料复合后通过丝网印刷均匀地印刷在聚酯织物的正面,形成热致变色层,平均厚度为 $30 \mu\text{m}$ 。热致变色层在常温下为绿色, 45°C 时为黄色。由图 2(j~k)可以看出,大量变色微胶囊均匀地被包埋在黏合剂布料光油中,呈规则球形,粒径分布较集中。从图 2(h, l)的 SEM 截面照片可以看出,纤维中的热致变色油墨与石墨烯浆料之间没有接触,不互相渗透,因此织物具有高的光学对比度,该复合织物总厚度约为 $250 \mu\text{m}$ 。

图 3 是空白聚酯织物、石墨烯和石墨烯导电织物的 XRD 谱图。如图 3 所示,实验使用的石墨烯 XRD 谱图在 $2\theta=26.6^\circ$ 处有特征峰,由 Bragg 方程计算得到,层间距 $d=0.335 \text{ nm}$ 。经文献[18-19]得知,石墨烯的衍射峰一般在 $2\theta=26.5^\circ$,片层厚度为 0.34 nm 。空白聚酯织物显示出以 $2\theta=20.3^\circ$ 、 21.8° 和 24.5° 为中心的三个峰,与文献报道基本一致。石墨烯导电织物的 XRD 谱图则是二者的结合,既有三个在 $2\theta=20.3^\circ$ 、 21.8° 和 24.5° 处的与纯聚酯织物相似的吸收峰,又有 26.6° 附近尖锐的吸收峰,说明石墨烯已经通过丝网印刷技术成功涂敷在空白聚酯织物表面。

2.2 石墨烯电热致变色织物的变色原理分析

图 4 模拟了石墨烯电热致变色织物通电前后的颜色变化(a)及织物内部热传导的简化模型(b)。如图

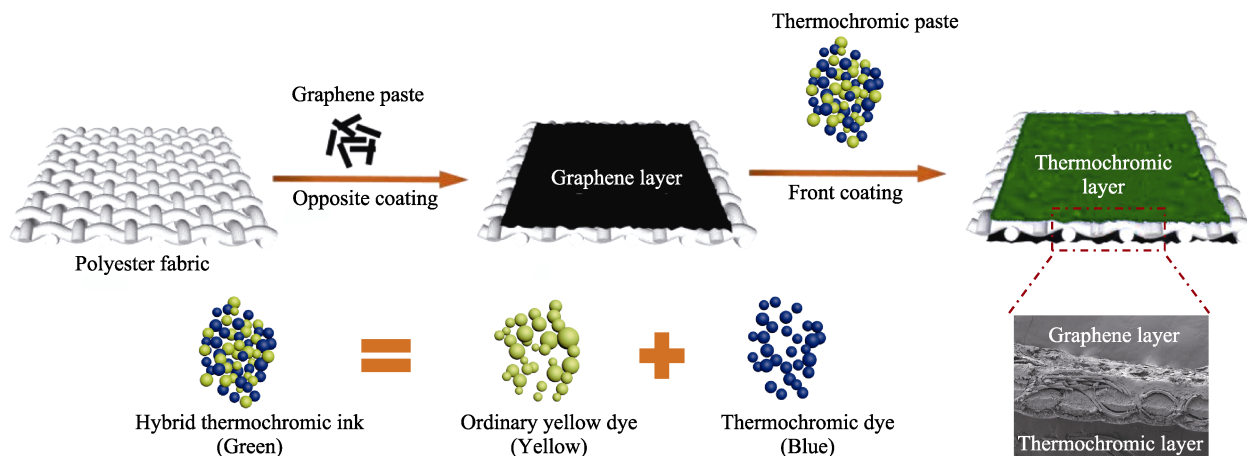


图 1 石墨烯电热致变色织物制备过程以及热致变色油墨的组成

Fig. 1 Illustration of the preparation process of graphene electro-thermalchromic fabric and the composition of thermochromic ink

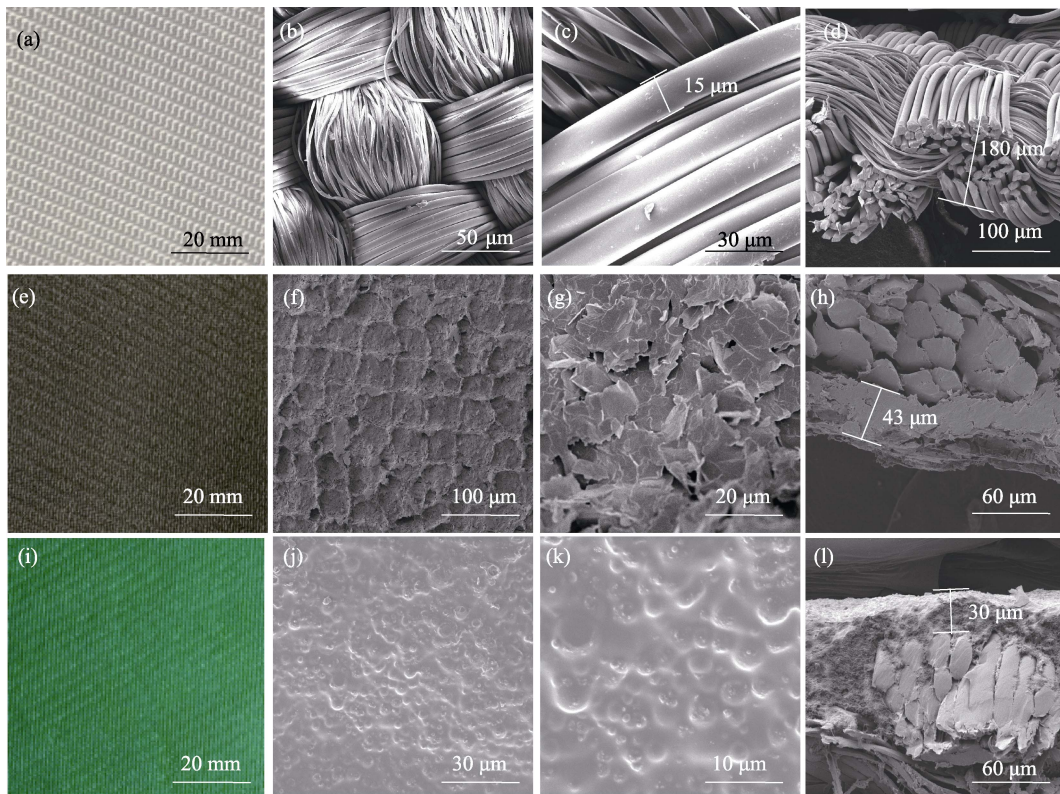


图 2 空白聚酯织物、石墨烯导电层、热致变色层的数码照片和 SEM 照片

Fig. 2 Photographs and SEM images of a blank polyester fabric, graphene conductive layer and thermochromic layer (a, e, i) Photographs of a blank polyester fabric, graphene conductive layer and thermochromic layer at room temperature; (b, c, d) SEM images of the surface and cross section of the base polyester fabric at different magnifications; (f, g, h) SEM images of the surface and cross section of the graphene conductive layer at different magnifications; (j, k, l) SEM images of the surface and cross section of the thermochromic layer at different magnifications

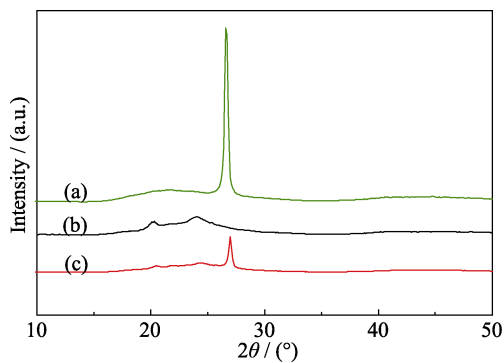


图 3 石墨烯(a)、空白聚酯织物(b)和石墨烯导电织物(c)的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of graphene (a), blank polyester fabric (b) and graphene conductive fabric (c)

所示, 在施加电压时, 石墨烯导电层产生焦耳热, 由于石墨烯导电层和热致变色层之间的温度差导致热量通过中间层聚酯纤维热传导至变色层。随着温度从室温升高到 45 °C, 正面的热致变色层的颜色由绿色变为黄色。由于石墨烯热导率较高, 一旦关闭电源, 热致变色层很快冷却降至室温, 织物颜色随之变为绿色。聚酯织物的传热方式主要有热传导、热对流和热辐射, 其中, 热传导起着主要作用, 消耗电阻产生的焦耳热量, 推动热致变色油墨的颜色转化。为了探究石墨烯电热致变色织物变色层的变色原理, 分别对加热前后复合热致变色油墨进行傅里叶红外光谱测试, 所得 FT-IR 谱图如图 5 所示。由图 5(a)

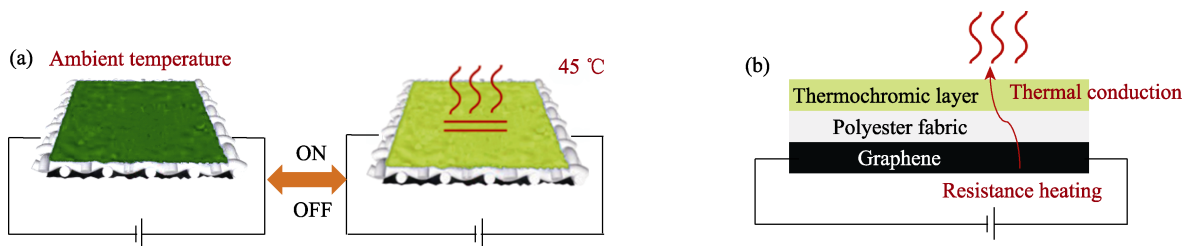


图 4 石墨烯电热致变色织物的变色过程示意图(a)和传热方式示意图(b)

Fig. 4 Schematic diagram of the color change process (a) and schematic diagram of the heat transfer method (b) of graphene electro-thermochromic fabric

所示的结晶紫内酯的红外谱图可知, 曲线中 1743 cm^{-1} 处吸收峰为结晶紫内酯结构的酯羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动吸收峰, 1123 和 1078 cm^{-1} 处吸收峰为内酯($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的对称伸缩振动吸收峰, 说明染料在变色前的内酯环结构处于闭环状态; 曲线(b)中 3340 cm^{-1} 处吸收峰为双酚 A 氢键($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰, 这些都与其结构相吻合。

由图 5(d)所示的复合热致变色油墨(加热前)红外谱图可知, 1743 cm^{-1} 处内酯的酯羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰消失, 1123 和 1078 cm^{-1} 处内酯($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动吸收峰消失, 在 $3340\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处也存在 $-\text{COOH}$ 的特征峰。说明在弱酸性双酚 A 作用下, 部分结晶紫内酯由反应前的闭环状态转变为复合物中的开环状态, 形成共轭发色体系, 显示蓝色^[20]。荧光黄染料特征峰也有体现, 蓝黄颜色加合, 使得复合热致变色油墨(加热前)显示为绿色。

由图 5(e)所示的复合热致变色油墨(加热后)红外谱图可知, 1743 cm^{-1} 处内酯的酯羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰重现, 说明此时染料中部分结晶紫内酯与双酚 A 分离, 共轭结构解离, 结晶紫内酯为闭环状态, 显示白色^[21]。荧光黄染料特征峰也有体现, 此时复合

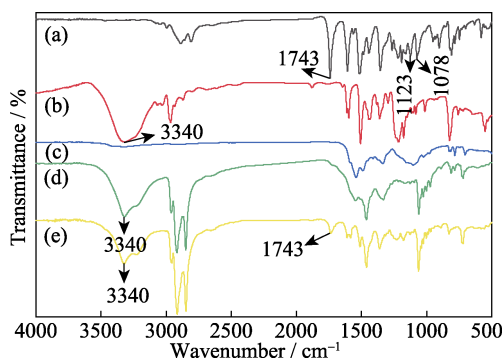


图 5 结晶紫内酯(a), 双酚 A(b), 荧光黄染料(c)和复合热致变色油墨加热前(d)后(e)的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of CVL (a), BPA (b), fluorescent yellow dye (c) and hybrid thermochromic ink before (d) and after (e) heating

热致变色油墨(加热后)显示为黄色。

图 6 为热致变色油墨变色前后的示意图及实物图。如图 6(a)所示, 变色微胶囊在室温下为蓝色, 加入荧光黄染料使得复合热致变色油墨显示为绿色。当温度达到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 变色微胶囊颜色变为白色, 而荧光黄染料颜色不受温度影响, 因此复合热致变色油墨总体显示为黄色。加热前后复合热致变色油墨变化的数码照片如图 6(b)所示。

2.3 石墨烯电热致变色织物的变色性能分析

图 7 为 12 V 电压下石墨烯电热致变色织物的数码照片及其相应的变化时间。在通电前, 变色层呈现绿色; 通电后, 石墨烯导电层产生焦耳热, 温度逐渐升高, 热传导到变色层, 在 15 s 内完全变化为黄色; 关闭电源后, 变色层在室温下冷却, 随着温度逐渐降低, 变色层在之后的 27 s 内完全恢复为绿色。

通过四探针法测试, 石墨烯电热致变色织物的石墨烯导电层方块电阻为 $21.2\text{ }\Omega/\square$ 。在 12 V 电压下, 温度能快速上升到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 颜色逐渐变化。与之相对应的红外热成像如图 8 所示, 随着通电时间延长, 织物表面平均温度逐渐上升, 红外热成像仪聚焦点温度分别为 21.8 、 24.7 、 26.5 、 33.2 、 35.8 、 38.8 和 $45.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。同时, 红外热成像图中热量在织物上分布比较均匀, 表明石墨烯电热致变色织物的电加热性能均匀性良好。

图 9 石墨烯电热致变色织物在 12 V 电压下的温度-时间曲线进一步验证其响应时间。所制备的复合热致变色油墨, 在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下为绿色, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上为黄色。由图 9 可知, 当加热时间为 15 s 时, 织物温度能达到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 达到热致变色温度, 使变色层发生颜色变化。故温度-时间曲线也可以间接证明制备的石墨烯电热致变色织物实现绿色到黄色的变化响应时间约为 15 s 。

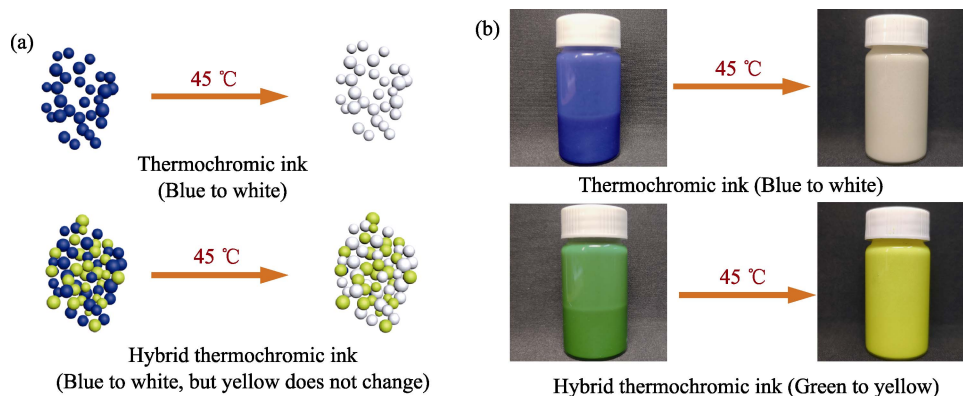


图 6 热致变色油墨变色前后的示意图(a)及实物图(b)

Fig. 6 Schematic diagram (a) and physical image (b) of thermochromic ink before and after color change
Colorful images are available on website

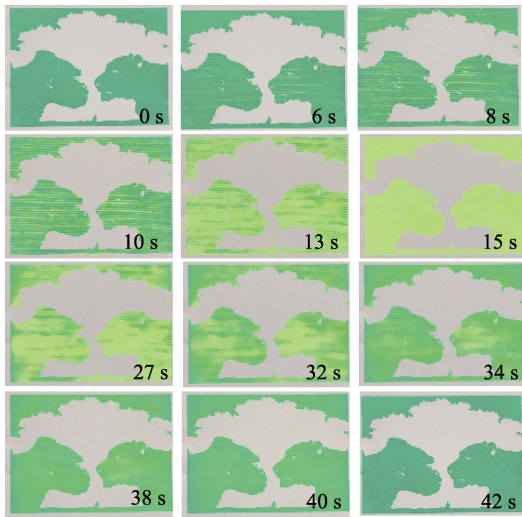


图 7 在 12V 电压下, 石墨烯电热致变色织物在一个周期内颜色变化的数码照片

Fig. 7 Photographs of the the graphene electro-thermochromic fabric during a color-change cycle under an applied voltage of 12 V

Colorful images are available on website

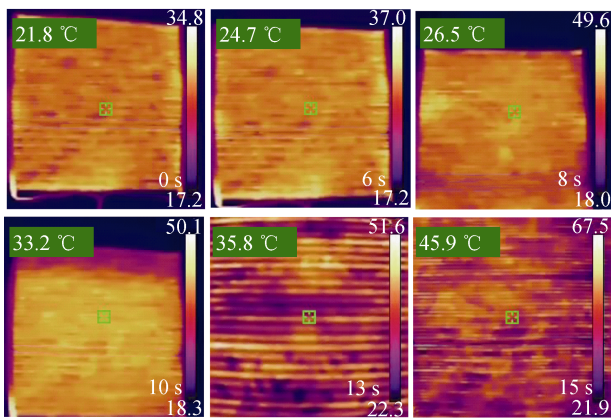


图 8 在 12V 电压下, 石墨烯电热致变色织物在一个周期内的红外热成像图

Fig. 8 Thermal images of the graphene electro-thermochromic fabric during a cycle under an applied voltage of 12 V

Colorful images are available on website

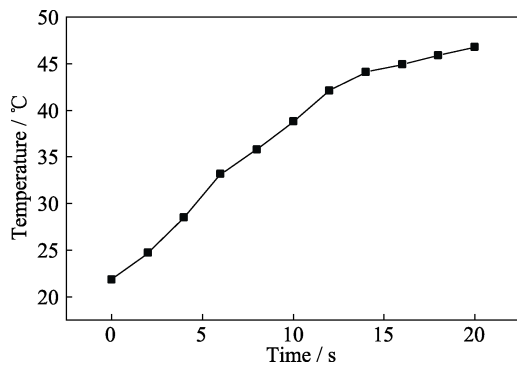


图 9 石墨烯电热致变色织物在 12 V 电压下的温度-时间变化曲线

Fig. 9 Temperature-time curve of graphene electro-thermochromic fabric under a current voltage of 12 V

通过全自动色差仪对石墨烯电热致变色织物通电前后颜色变化进行分析, 并定量分析颜色变化色差。以 CIE1931(xyY)为标准, 利用色度仪对石墨烯电热致变色织物进行色度值测试, 测试 5 次并取平均值得到样品的三刺激值 Y 、 x 、 y (见表 1), 所对应的坐标如图 10 所示。如表 1 所示, 0 V 电压下石墨烯电热致变色织物的平均色度值为 $x=0.0334$, $y=0.7485$, $Y=5.04$, 器件呈现绿色(a); 12 V 电压下石墨烯电热致变色织物的平均色度值为 $x=0.4407$, $y=0.5402$, $Y=53.15$, 器件颜色由绿色状态(a)转变为黄色状态(a')。由此可知, 制备的石墨烯电热致变色织物能够在绿色/黄色之间变化, 且具有较大的色差, 达到实用要求。

表 1 石墨烯电热致变色织物的色度参数

Table 1 Chromaticity parameters of graphene electro-thermochromic fabric

| Potential/V | x | y | Y |
|-------------|--------|--------|-------|
| 0 | 0.0334 | 0.7485 | 5.04 |
| 12 | 0.4407 | 0.5402 | 53.15 |

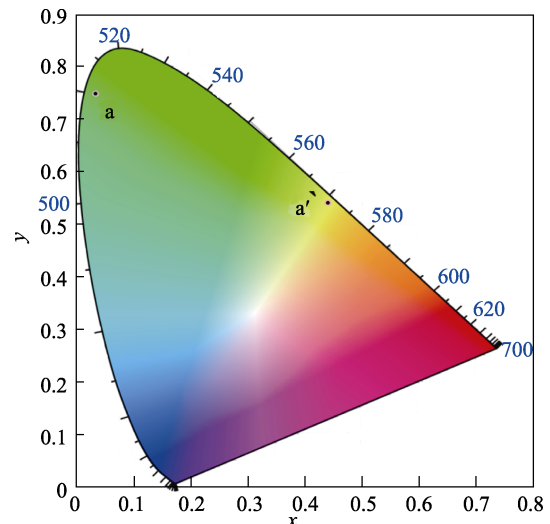


图 10 石墨烯电热致变色织物变色前后的 CIE1931 色度图
Fig. 10 CIE1931 chromaticity diagram of graphene electro-thermochromic fabric before and after color change

2.4 石墨烯电热致变色织物的稳定性分析

为深入研究石墨烯电热致变色织物的机械稳定性和柔韧性, 取 2 cm×7 cm 的石墨烯电热致变色织物, 测量其在不同弯曲角度的电流和电压。图 11(a~b)为弯曲一定程度的柔性电热致变色织物的数码照片, 注意到当织物弯曲时, 石墨烯电热致变色织物正面的变色层和反面的石墨烯导电层保持其原始形态而不会脱落。图 11(c~h)为施加电压后石墨烯电热致变色织物弯曲到 0°、30°、60°、90°、150°和 180°左右的数码照片。图 11(i)中的电流-电压曲线表明,

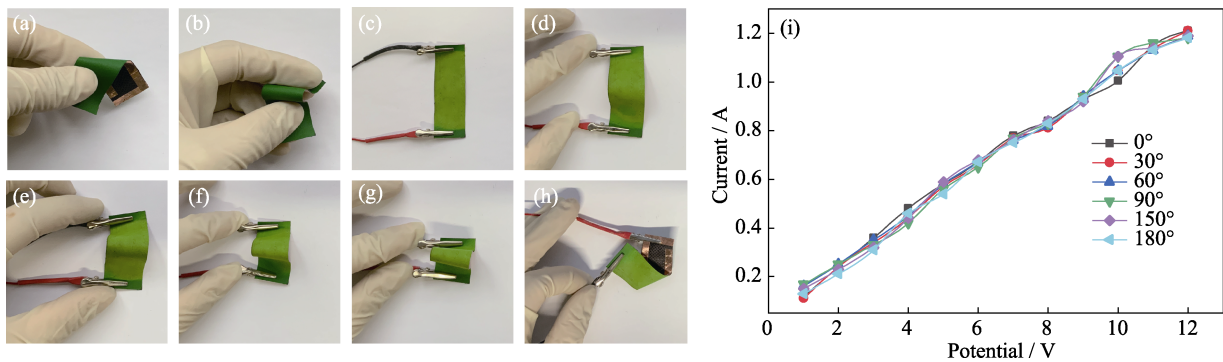


图 11 石墨烯电热致变色织物的稳定性分析

Fig. 11 Stability analysis of graphene electro-thermochromic fabric

(a,b) Photographs of the graphene electro-thermochromic fabric bent at a certain degree; (c-h) Images of the graphene electro-thermochromic fabric bending at 0°, 30°, 60°, 90°, 150°, and 180° after voltage being applied; (i) Current-voltage curves of the graphene electro-thermochromic fabric bended at different bending angles. Colorful figures are available on website

随着弯曲角度增大, 电压和电流之间依然存在线性关系, 石墨烯电热致变色织物的电阻与施加的电压和弯曲角度无关。故石墨烯电热致变色织物可以进行各种角度的弯曲且电热致变色能力不受影响, 说明其具有良好的柔韧性和稳定性。

此外, 在室温下通过施加电压进行加热/冷却循环试验, 记录温度变化。200 次循环后, 电加热性能稳定, 变色层的绿-黄变色性能良好。

3 结论

以聚酯织物为基底, 通过丝网印刷技术分别将石墨烯和热致变色油墨印在聚酯织物的正反面, 构筑了一种石墨烯基绿-黄可逆电热致变色织物。石墨烯导电层的方块电阻约为 $21.2 \Omega/\square$, 可以保证织物稳定的变色性能。消色型热致变色微胶囊和普通荧光黄染料混合, 赋予了其可逆的绿色-黄色之间的变色性能。石墨烯电热致变色织物有效面积为 $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 厚度约为 $250 \mu\text{m}$, 在 12 V 电压下 15 s 内实现了绿色到黄色的转变。一旦关闭电源, 织物冷却到室温, 颜色 27 s 内变回绿色。该织物电加热均匀性良好, 绿-黄对比度高, 在弯曲测试($0^\circ \sim 180^\circ$)中表现出良好的柔韧性和电阻加热稳定性。上述结果显示石墨烯电热致变色织物在可穿戴显示领域的潜在价值。

参考文献:

- [1] WANG X, YUAN J, JANG X J. Research on preparation and performance of green camouflage aqueous foam. *Acta Armamentarii*, 2019, **40(10)**: 2136–2141.
- [2] YU K S, PENG J X. Color changing technology study of electronic ink based on interconversion between yellow and green. *Protective Engineering*, 2016, **38(1)**: 28–34.
- [3] GRANQVIST C G. Recent progress in thermochromics and electrochromics: a brief survey. *Thin Solid Films*, 2016, **614**: 90–96.
- [4] LI M, JI S, PAN J, WU H, *et al.* Infrared response of self-heating VO_2 nanoparticles film based on Ag nanowires heater. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**: 20470–20473.
- [5] MALTI A, BROOKE R, LIU X, *et al.* Freestanding electrochromic paper. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4(41)**: 9680–9686.
- [6] CHEN Y, XU Z, SUN J L. Commercialization of large area electrochromic smart glasses: present and future. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44(17)**: 2441–2446.
- [7] WEI Y X, CHEN M, LIU M W. Recent process and application of electrochromism. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, **36(3)**: 108–123.
- [8] SONG X L, LI Z M, CHEN J W. Smart applications of thermochromic materials for intelligent society: latest development and future perspective. *Fine Chemicals*, 2020, **37(3)**: 452–461.
- [9] POTUCK A, MEYERS S, LEVITT A, *et al.* Development of thermochromic pigment based sportswear for detection of physical exhaustion. *Fashion Practice*, 2016, **8(2)**: 279–295.
- [10] GENG X, LI W, WANG Y, *et al.* Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing. *Applied Energy*, 2018, **217**: 281–294.
- [11] ZHU X, LIU Y, LI Z. Thermochromic microcapsules with highly transparent shells obtained through *in-situ* polymerization of urea formaldehyde around thermochromic cores for smart wood coatings. *Scientific Reports*, 2018, **8(1)**: 4015.
- [12] ZHANG Y, LIU H, NIU J. Development of reversible and durable thermochromic phase-change microcapsules for real-time indication of thermal energy storage and management. *Applied Energy*, 2020, **264**: 114729.
- [13] LAFORGUE A. Electrically controlled colour-changing textiles using the resistive heating properties of PEDOT nanofibers. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(38)**: 8233–8235.
- [14] LAFORGUE A, ROUGET G, DUBOST S, *et al.* Multifunctional resistive-heating and color-changing monofilaments produced by a single-step coaxial melt-spinning process. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4(6)**: 3163–3168.
- [15] WENG W, CHEN P, HE S, *et al.* Smart electronic textiles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**: 6140–6169.
- [16] ZHANG B, HOU Y C, WANG H P, *et al.* Preparation and performance of reduced graphene oxide functionalized flexible and multicolor electrothermal chromatic films. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(11)**: 1232–1236.
- [17] GE F, FEI L, ZHANG J, *et al.* The electrical-triggered high contrast and reversible color-changing Janus fabric based on double side coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(19)**: 21854–21862.
- [18] GUO Y, DUN C, XU J, *et al.* Ultrathin, washable, and large-area graphene papers for personal thermal management. *Small*, 2017, **13(44)**: 1702645.
- [19] REN W C, GAO L B, MA L P. Preparation of graphene by chemical vapor deposition. *New Carbon Materials*, 2011, **26(1)**: 10.
- [20] ZKAYALAR S, E ADGÜZEL, AKSOY S A, *et al.* Reversible color-changing and thermal-energy storing nanocapsules of three-component thermochromic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **252(3)**: 123162.
- [21] SONG Y F. Preparation and Properties of Organic Reversible Thermochromic Materials Microcapsules. Tianjin: Master's Thesis of Tianjin University, 2018.