

# 电致变色材料功能化设计及应用研究进展

胡灵杰, 汪刘应, 刘 顾, 王 龙, 葛超群, 许可俊, 王伟超, 王文豪

(火箭军工程大学 智剑实验室, 陕西 西安 710025)

**摘 要:** 电致变色材料能够在外加电场作用下稳定可逆地改变其光学性质, 在节能窗、智能显示和军事伪装防护等领域具有重要的应用前景。通过多组分协同的方法, 能够将更多功能或新特征集成到电致变色器件中, 使其朝着多功能一体化方向发展, 从而进一步拓宽其应用领域。本文详细梳理了近十年来电致变色器件功能化设计的最新研究成果, 探讨了功能化器件的集成模式、工作机理和设计策略, 阐述了其在智能窗、储能器、传感器和军事伪装方面的应用前景, 详细分析了功能化电致变色器件目前存在的关键问题和面临的重大挑战, 并提出了新的解决思路和发展方向, 对指导电致变色器件功能化的研究具有重要意义。

**关键词:** 电致变色材料; 功能化设计; 应用; 研究进展

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)05-1503-14

电致变色是指某些材料在较小的外部电压作用下通过氧化还原反应稳定可逆地改变其颜色或光学性质(吸光度/透射率/反射率)的现象<sup>[1]</sup>。自电致变色现象被报道至今的几十年里, 电致变色材料的研究得到了迅速的发展, 已经应用于节能显示和智能窗户等领域, 但由于材料性能和器件制备技术的限制, 电致变色材料的工程化应用仍然面临着严峻的挑战<sup>[2-4]</sup>。

最近的研究表明, 基于不同的设计模式, 电致变色器件可实现不同的功能, 对电致变色技术进一步的发展提供了新的动力<sup>[5-7]</sup>。本文梳理了电致变色材料在智能窗、储能器、传感器和军事伪装领域的研究进展, 重点分析了功能化电致变色器件的集成模式、工作机理和设计策略, 讨论了功能化电致变色器件目前存在的关键问题和面临的重大挑战, 以期为促进电致变色材料的工程化应用提供一定的参考和指导。

## 1 电致变色器件结构

标准的电致变色器件(electrochromic device, ECD)一般是由透明导体层、电致变色层、离子导体层、离子储存层组成的多层结构, 结构示意图如图 1 所示。当通过透明导电层对整个器件施加外部电压时, 电致变色层通过离子导体层可与离子存储层进行离子交换引发氧化还原反应, 从而导致了电致变色层的颜色变化。

电致变色层是电致变色器件中最核心的部分<sup>[8]</sup>。许多有机材料和无机金属氧化物都具备电致变色功能, 如过渡金属氧化物( $\text{WO}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[11]</sup>等), 导电聚合物(聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等)、普鲁士蓝和紫精等<sup>[12-16]</sup>。目前电致变色层性能改善主要集中在两个方面: 一是通过掺杂改性或与其他材料复合, 提升材料自身电化学性能, 二是通过构筑微纳结构的方式增加薄膜的反应活性位点, 促进氧化还原反应进程。例如, Li 等<sup>[17]</sup>采用两步无籽晶溶剂热法, 在掺氟氧化锡(FTO)玻璃衬底上生长了层次化的  $\text{WO}_3$  纳米树状结构, 在 0.2 V 的低电位下, 获得了 74.7% 的光学调制, 褪色时间为 2.64 s, 着色时间为 7.28 s, 着色效率达到了  $75.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。Wang 等<sup>[18]</sup>通过掺杂稀土元素(RE/Ce、Eu、Sm、Gd)来调控  $\text{WO}_3$  薄膜的生长, 使  $\text{WO}_3$ -RE 薄膜呈现出海胆状或巢状的三维纳米结构, 与纯  $\text{WO}_3$  纳米薄膜相比,  $\text{WO}_3$ -RE 纳米薄膜表现出了更高的光学对比度、更快的变色响应速度、更好的循环稳定性和更大的面电容。

电解质层位于 ECD 的中心部分, 可以传导离子, 从而调控电极材料的氧化还原状态来改变 ECD 的颜色<sup>[20]</sup>。同时它对电子是绝缘的, 这意味着电解质层既可以防止电子直接穿过其间隙, 又可以保证 ECD 的稳定性和可靠性。液态聚合物电解质由于具有高的离子运动速度和制备工艺简单等优点被广泛应用。但是由

收稿日期: 2023-05-26

基金项目: 基础加强计划技术领域基金重点项目(2020-JCJQ-JJ-222); 国防科技创新特区(22-TQ08-04-ZT-01-013); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2022JQ-356); 中国博士后科学基金(2022M723884)

作者简介: 胡灵杰, 男, 2000 年生, 博士生, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, E-mail: 15774170603@163.com

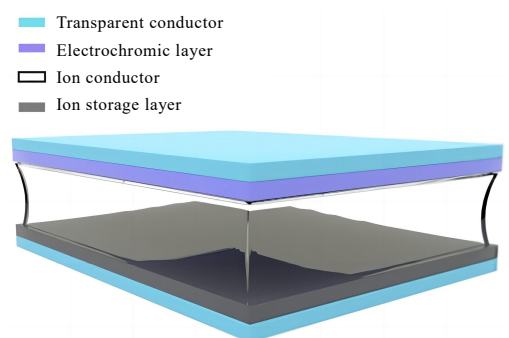


图 1 典型电致变色器件的结构示意图

Fig.1 Configuration of a typical electrochromic device<sup>[19]</sup>

于其存在容易泄漏、挥发以及产生气泡的缺点限制了其应用。为了克服这些问题，人们研发了固态电解质替代液态电解质<sup>[21]</sup>。表 1 是几种常见的固态电解质及其特点。

导电基底从根本上决定了电致变色器件的类型。目前最常用的透明导电基底以氧化铟锡（ITO）或掺氟氧化锡（FTO）玻璃为主，具有高透明度、高导电性以及耐腐蚀的特性，但是导电玻璃基 ECD 不具备可弯曲的特性，工程化应用存在一定的限制。相比之下，聚酯类材料如聚对苯二甲酸乙二酯（PET）等导电基底则可实现柔性电致变色器件的制备，在曲面或复杂环境下应用的优势更加明显。同时，PET 等导电基底具有良好的机械性能和化学稳定性，且制备成本低，因此在拓展电致变色器件的应用领域方面具有非常重要的意义。

对电致变色器件进行精细化设计，能够实现诸多的功能，可应用于不同的领域。例如通过对电致变色层材料的设计可实现对红外和可见光的透过率或反射率调控；设计高电荷密度的离子储存层可实现电致变

色与储能一体化的功能；设计柔性可拉伸导电基底，同时将电致变色调控电压与生物信号进行通信，可实现可视化、可穿戴电致变色生物传感器的制备；设计可实现多种颜色变化的电致变色层，并将其与颜色传感器连接，可实现仿“变色龙”的自适应颜色动态调控。

## 2 电致变色调光器件的设计及制备

可以动态调控太阳辐射透过率的电致变色器件为建筑节能智能窗的发展提供了新的机遇。电致变色智能窗（electrochromic smart window, ESW）可以通过控制其光学特性来调节阳光的透射率，从而使室内照明和温度保持人类舒适的水平，降低建筑能耗<sup>[26-27]</sup>。

传统的智能窗主要集中在可见光（VIS）透过率的调节上，无法实现近红外光透过率的动态调控，约 50% 的太阳能集中在近红外（NIR）范围内，它是造成室温升高的主要原因<sup>[28]</sup>。电致变色材料兼具可见光区和红外光区的光学调控性能，因此易于实现既可以调节可见光又可以调节近红外透过率的双波段电致变色智能窗（dual-band electrochromic smart windows, DESW）的制备。例如，Cao 等<sup>[29]</sup>设计了一种双波段电致变色智能窗（DESW），可以独立和选择性地调节 NIR 和 VIS 光。DESW 至少支持 3 种不同的工作模式，即“亮”、“冷”和“暗”模式，如图 2a 所示。“亮”模式具有最高的近红外和可见光透过率，以最大限度地增加照明和太阳光采暖；“冷”模式是在保持大部分可见光透过率的同时，尽可能地降低近红外透过率，以达到控温的目的；“暗”模式是同时降低近红外和可见光的透过率，以实现隐私性。与传统的静态节能窗相比，DESW 能够根据人们对外部环境的需求，适时地动态调节建筑物的采光、供暖和制冷，可以极大地减少建筑内温度调节带来的能耗，节约能源。

电致变色智能窗的核心在于电致变色层，能够实现双波段调控的电致变色材料是其实现的关键。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  是一种经典的零应变锂离子插层材料，具有高度可逆性，在可见光到红外范围内表现出宽带电致变色调制的特点。通过精确控制锂含量，可以同时调节可见光和红外光透过率。例如，Bai 等<sup>[30]</sup>利用  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  设计制备了一种 DESW，可在亮、凉、暗 3 种模式下工作，并实现了大范围的表面温度调节（7℃），如图 2b 所示。微结构优化可以改变离子扩散途径，提供更多的活性位点，显著影响薄膜的电化学和电致变色性能<sup>[31]</sup>，为设计制备具有更高性能的电致变色材料提供了新思路。Wang 等<sup>[32]</sup>采用两步水热法制备了由正交  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、六方  $\text{WO}_3$  和金红石型阵列组成的多孔三维电致变色薄膜（h- $\text{WO}_3$ /o- $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。

表 1 几种常见的固态电解质及其特点

Table 1 Several common solid electrolytes and their characteristics

Type	Characteristic
PMMA <sup>[22]</sup>	A thermoplastic material with high transparency under visible light and greater impact resistance than glass
Gelatin <sup>[23]</sup>	A natural polymer extracted from animal proteins, which can be used to prepare electrolytes with high viscosity, transparency, and conductivity
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[24]</sup>	Can be used to prepare high-transparency metal oxide proton-conducting solid electrolyte membranes
Nafion <sup>[25]</sup>	Having good mechanical properties and chemical stability



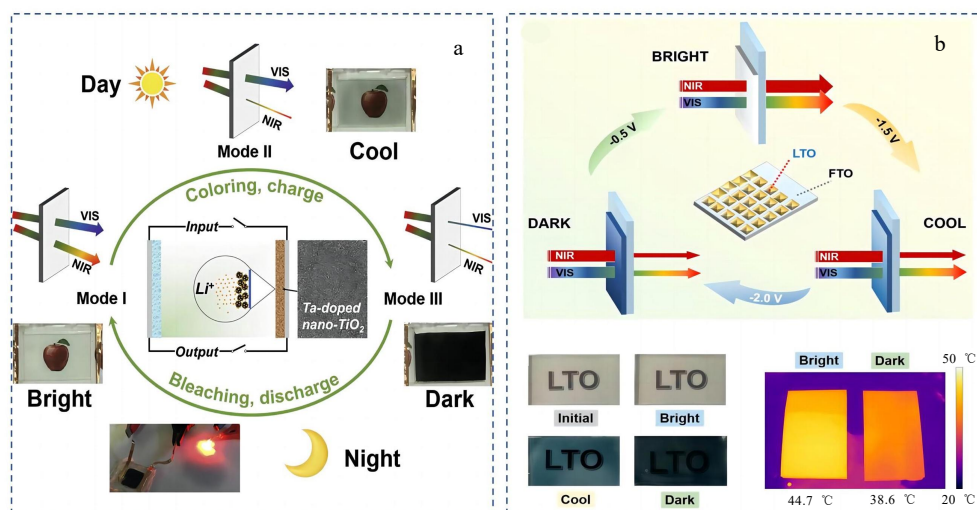


图 2 光、亮、暗模式切换示意图; 不同模式的对应数码照片和红外热像

Fig.2 Schematic diagram of light, bright, and dark mode switching (a)<sup>[29]</sup>; illustration of the switch between different modes of bright, cool, and dark of the dual-band LTO (b)<sup>[30]</sup>

r-TiO<sub>2</sub>, WWT), 并成功组装了电致变色器件, 如图 3 所示。薄膜的多孔三维结构和 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 异质结的形成显著增加了薄膜与电解液的有效接触面积, 促进了电荷传输, 从而改善了电致变色性能。该薄膜具有良好的双波段电致变色性能, 在 633 和 1600 nm 处的光调制范围分别为 68.4% 和 59.8%。Meng 等<sup>[33]</sup> 利用溶胶-凝胶法和发泡剂制备了多孔钛掺杂氧化钨薄膜, 增强了薄膜对近红外透过率的调控能力 (1200 nm 调制范围达到了 90.3%)。同时, 微量 Ti<sup>4+</sup> 的引入避免了氧化钨在电致变色过程中的反复晶格扭曲, 提高了其稳定性, 具备良好的双稳态保持性能, 循环 1 h 后在 633 和 1200 nm 处的光学透过率变化仅为 0.3% 和 7.1%。

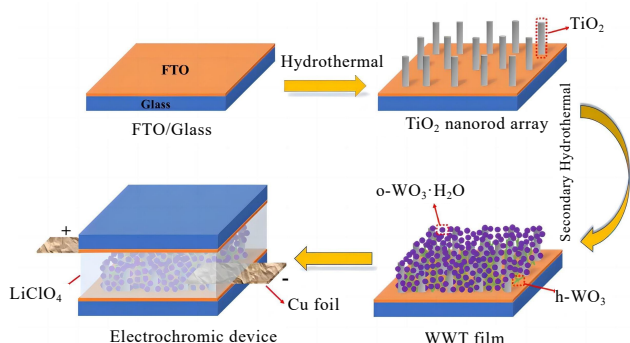


图 3 二步水热法制备 WWT 复合薄膜及 ECD 的工艺示意图

Fig.3 Schematic diagram of the preparation process of WWT composite film and electrochromic device by two-step hydrothermal method<sup>[32]</sup>

电致变色材料的导电离子是影响其性能的重要因素。最常用的插入离子是一价阳离子, 如 H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 等。单价离子具有反应速率快和容量高等优点, 但由于离子半径大和易腐蚀等问题, 多价离子也是一种较好的选择, 选用合适的导电离子可实现更好的电致变色效果。铝离子具有高容量、丰富资源、价格低廉等优点, 并且具有较高的电化学稳定性和可逆嵌入/脱嵌特性, 可以实现高效的电致变色响应。例如, Zhang 等<sup>[34]</sup> 提出了一种基于 Al<sup>3+</sup> 离子嵌入/嵌出的双波段电致变色智能窗设计, 以取代单价阳离子。这种设计避开了传统的单价离子, 并使用离子半径小、成本低的多价 Al<sup>3+</sup> 来取代单价插入离子。最重要的是, Al<sup>3+</sup> 具有更高的嵌入量/嵌出量, 支持多电子氧化还原反应, 使得响应速度更快。

插入离子的离子半径是决定 ECD 着色速度及其循环稳定性的关键因素。质子由于具有最小半径和质量, 比其他离子迁移得更快。然而, 由于实际应用限制较多, 质子只能通过液体电解质引入。而且, 如果施加的电压过大, 使用质子作为插入离子会产生 H<sub>2</sub>。因此, 有学者提出了一种新的设计方案。上海硅酸盐所曹逊课题组<sup>[35]</sup> 创新性地设计了一种全固态串联结构, 结构示意图如图 4 所示, 该结构由电致变色 WO<sub>3</sub> 层、作为质子源的 PEDOT:PSS 层和位于 PEDOT:PSS 层顶部的固体聚合物电解质 (SPE) 层组成。SPE 为 PEDOT:PSS 提供 Na<sup>+</sup>, 置换出质子, 并将其泵送到 WO<sub>3</sub> 层, 从而形成插入离子的传递。同时, 绝缘 SPE 层承载大部分施加的电压, 在高压操作期间避免了 PEDOT:PSS 中的 H<sub>2</sub> 形成。相比于使用质子作为插入离子, 采用全固态串联结

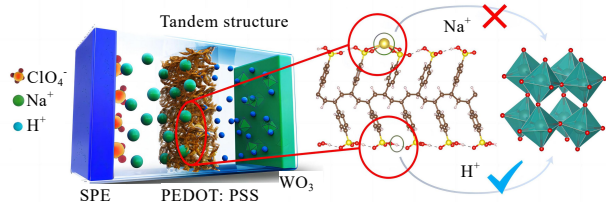


图 4 全固态质子基串联结构

Fig4 All solid proton series cascade structure<sup>[35]</sup>

构可有效规避实际应用存在的问题。因此,在设计电致变色器件时,需综合考虑离子半径、稳定性等多个因素,并选择合适的导电离子。

目前, DESW 的研究重点集中在无机电致变色材料上。由于无机材料具有相对固定的能带结构,在已有的研究中, DESW 多数只能在透明无色和深蓝色 2 种状态间实现转换。学者们尝试设计出具有多色转换能力的 DESW。例如, Wang 等<sup>[36]</sup>采用聚苯胺作为电致变色材料,首次展示了一种多色 DESW 的设计方案。

在电致变色过程中, PANI 薄膜的颜色经历了淡黄色-黄绿色-蓝色的转变。同时,该设计实现了近红外和可见光透过率的调节如图 5 所示,为设计多色 DESW 提供了新的可能性。因此,未来的 DESW 研究需注重开发具有多色转换能力的电致变色材料,以满足不同应用场景的需求。

为满足各种智能设计的灵活性,新一代柔性智能窗成为当前研究的重点<sup>[37]</sup>。Jeong 等<sup>[38]</sup>在涂覆了 ITO 的柔性 PET 衬底上,以  $\text{WO}_3$  和 PB 为电致变色材料制备了一种互补的柔性电致变色器件。该器件经过反复切换、弯曲和扭转后,仍然保持了良好的性能,具有出色的耐用性和机械稳定性,有望成为下一代柔性智能窗的应用材料。制备稳定高性能柔性电致变色智能窗所选用的材料必须满足透明度、柔韧性和变形稳定性要求,其中透明电极是关键因素之一。透明电极不仅需要具有较高的抗氧化能力,还需要具有良好的柔韧性。基于这种设计思路, Huang 等<sup>[39]</sup>等设计出了一种 Ag-Au 核壳纳米线透明电极的柔性全固态电致变色智能窗,如图 6 所示。该电致变色器件在可见光和近

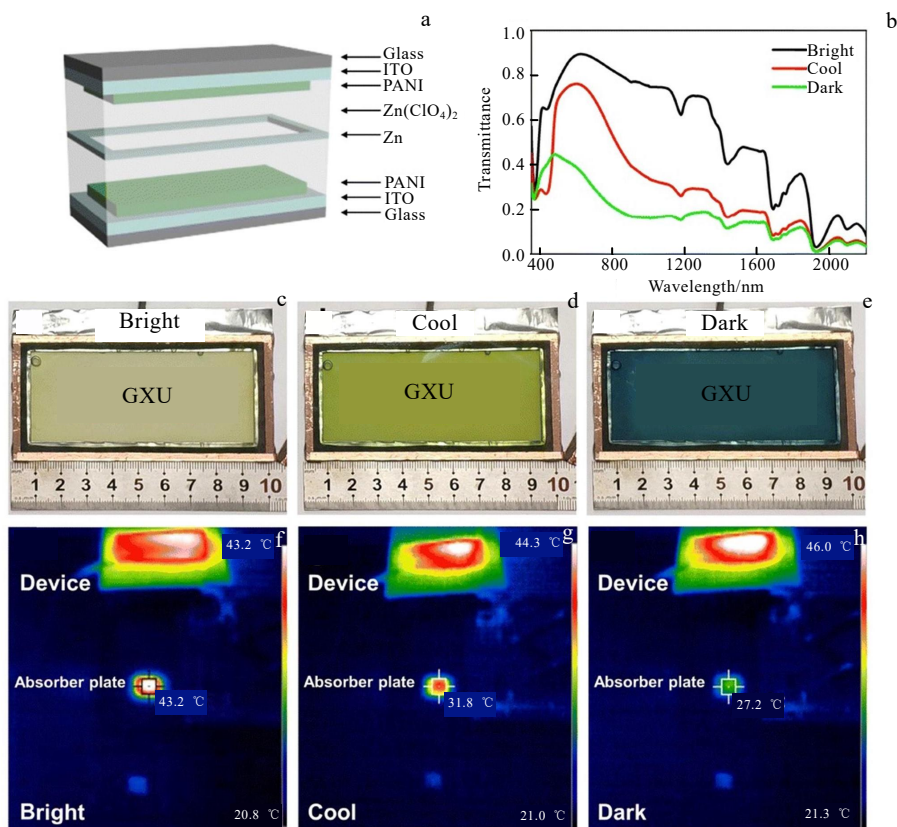


图 5 多色 DESW 设备的性能

Fig.5 Performance of multicolor DESW devices: (a) schematic diagram of the device structure; (b) transmission spectra of the fabricated devices at different modes; (c-e) photos of devices at “bright”, “cool”, and “dark” modes; (f-h) infrared thermal images of the absorber plate and device at the “bright” “cool”, and “dark” modes under solar radiation for the same time<sup>[36]</sup>

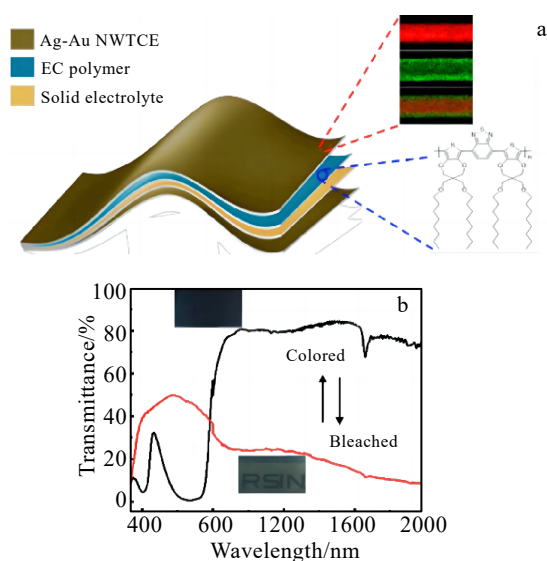


图6 柔性电致变色智能窗结构图和光学性能

Fig.6 Structure diagram (a) and optical properties (b) of flexible ESW<sup>[39]</sup>

红外区域具有相反的透光调制性能, 并具有出色的柔韧性(可弯曲 1000 次)和快速的响应时间(5.9 s)。

### 3 电致变色储能器件的设计及制备

电能储存与使用是当前能源领域的重要研究方向之一, 而电致变色储能器件(electrochromic energy storage device, EESD)则是实现电能储存和智能监测相结合的新兴器件。电致变色材料具有在外加电场下改变其颜色的特性, 而将其应用于储能器件中, 则可以实现可视化的状态监测和智能调节功能, 有效提高储能器件的能量管理和利用效率<sup>[40-41]</sup>。

电致变色储能器件的低储能容量限制了其实际应用。作为一种新型储能材料, 导电聚合物具有比电容高、导电性可控和制备简易等多种优点, 因此在储能器件的设计和开发中被广泛应用。例如, Gong 等<sup>[42]</sup>利用 PANI 电极、铝阳极和  $\text{AlCl}_3$  溶液电解质相互作用的电化学机理, 设计了一种水溶液铝离子电致变色储能装置, 实现了可视化的电化学反应和光学变化。该装置具有自发着色行为和类似电池的特性, 如图 7 所示, 可通过多种颜色的变化快速反映其能量水平的高低。Zhu 等<sup>[43]</sup>采用聚多巴胺和四苯胺, 构筑出了一种特殊的双网络结构的多孔聚合物材料, 并将其应用于电致变色储能器件的制备中。基于该材料的电致变色电池型器件具有  $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的大容量, 以及  $270 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  的高着色效率。Jiao 等<sup>[44]</sup>利用聚吡咯基电致变色电极, 成功制备了一种高性能、多功能的电致变色超级电容器。

该器件在优化电化学特性的同时实现了高能量密度, 并建立了实时电致变色对比度与充电状态的线性关系, 为电化学储能装置实现充电状态精确监控提供了一种可行的途径。

在电化学储能器件领域, 提高储能和转换效率是当前的最大挑战之一。为应对这一难题, 研究人员提出了多种优化策略, 如组分调控、结构设计等, 以提高电极活性材料的电化学利用率和性能。其中, 精细化微纳结构的构建被认为是一项有效的策略, 可以通过控制材料表面的形貌和结构, 增加其比表面积、改善电极界面反应速率, 并且优化电子传递和离子扩散过程, 进而提高电致变色材料的电化学性能<sup>[45-47]</sup>。例如, 在微纳结构方面的研究中, Zhu 等<sup>[48]</sup>制造了一种微纳分层 NiO 薄膜, 将电致变色和能量存储集成于一体。多级结构的引入有效降低了离子扩散阻力和电子转移阻力。与致密度高的薄膜相比, 分层 NiO 薄膜表现出更好的电致变色光调制能力和电化学能量存储。He 等<sup>[49]</sup>研制了基于  $\text{WO}_3$  纳米片的高性能双功能电极, 成功地实现了电致变色和储能的结合。 $\text{WO}_3$  纳米片具有较大的比表面积和多孔结构, 显著增加了活性中心的数量, 促进了  $\text{Li}^+$  离子的迁移。Chen 等<sup>[50]</sup>首次设计了一种基于  $\text{WO}_3$  的法布里-珀罗(F-P)腔型电致变色超级电容器, 与其他电致变色储能器件相比, 该器件的一个显著特点是它能够显示出与器件的电荷状态相对应的极其丰富和复杂的图案, 如图 8 所示, 为电化学储能器件的美学设计提出了新的方向。Wang 等<sup>[51]</sup>采用水热法合成了一种新型的双功能层状自组装 Cu 掺杂 NiO 电极纳米片, 具有良好的电致变色和电容性能, 同时优化了薄膜的结构稳定性。这些研究为电化学储能器件的发展提供了新的思路和策略, 并且对于解决其技术难点具有重要意义。

传统电致变色超级电容器实现电极全透明化的要求限制了活性材料的负载量和种类选择范围。虽然增加活性材料的面负载量是增加设备能量密度最直接的方法, 但对于电致变色超级电容器而言是不可行的。由于材料厚度的增加会使超级电容器失去透射光调制能力从而失去电致变色功能。通过对传统电致变色超级电容器进行改进, 研究人员提出了一系列新型电极材料和器件设计, 以克服电极全透明化要求对活性材料负载量和种类选择范围的限制。例如, Liu 等<sup>[52]</sup>通过基于密度泛函理论计算的理论模拟, 全面研究了电极材料在电化学过程中的电荷转移和分布, 利用磁控溅射的方法设计并制作了一种超薄全无机电致变色储能器件(EESD)。EESD 具有超薄的 7 层结构, 如图 9 所示, 不包括玻璃衬底的总厚度仅为  $1.56 \mu\text{m}$ , 与已



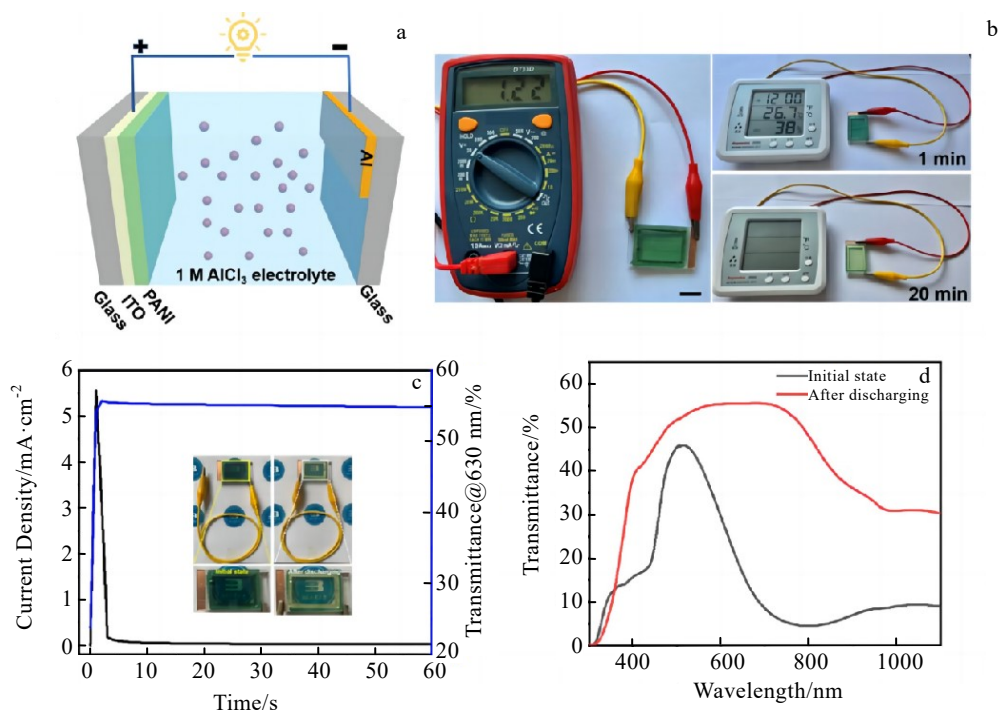


图 7 AIEESD 的自漂白特性。包括装置结构示意图、电子钟供电的数码照片、在自漂白过程中计时电流曲线和相应的透过率在 630 nm 处发生变化以及 AIEESD 在初始放电状态和放电后的透射率光谱

Fig.7 Self-bleaching characterizations of the AIEESD: (a) diagram of the device structure, (b) digital photograph of the device powering an electronic clock, (c) chronoamperometry curve and corresponding transmittance change at 630 nm during the self-bleaching process, and (d) transmission spectra of AIEESD in the initial discharge state and after discharge<sup>[42]</sup>

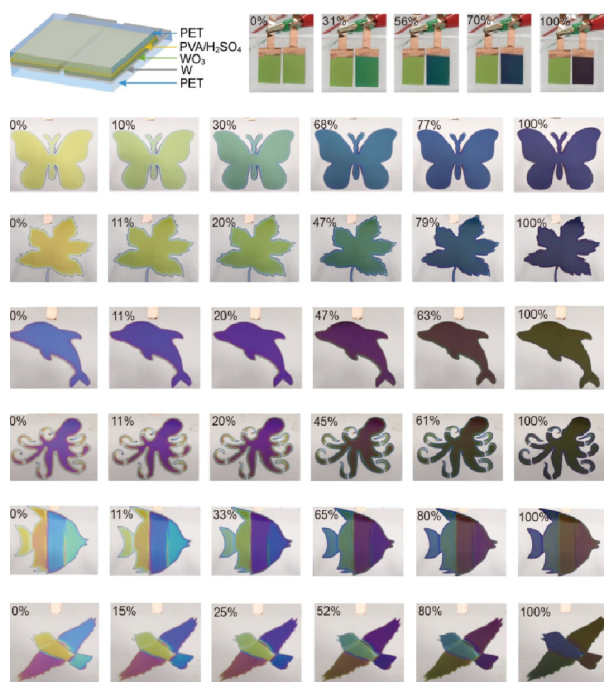


图 8 具有复杂图案的 F-P 腔型电致变色超级电容器

Fig.8 F-P cavity electrochromic supercapacitor with complex pattern<sup>[50]</sup>

报道的大多数基于液体或凝胶电解质的 EESD 相比, 这种超薄结构的设计有助于在相同体积下获得更高的能量密度和功率密度。Wang 等<sup>[53]</sup>开发了一种具有电致变色功能的智能集流体薄膜材料, 该材料可以显著提高电致变色超级电容器的储能材料负载量并实现高的面积比电容和能量密度。这种智能集流体材料弥补了传统电致变色超级电容器与储能超级电容器之间在储能性能上的差距。与此同时, 由于智能集流体的反射型电致变色行为, 器件的颜色对比度得到增强, 提高了能量状态的识别度。

伴随着可穿戴技术的发展热潮, 柔性电致变色器件因其可折叠性和可拉伸性备受瞩目<sup>[54-55]</sup>。柔性电致变色超级电容器成为了可穿戴智能电子产品中最有发展前景的智能储能元件。例如, Yun 等<sup>[56]</sup>设计制备了一种全透明的、柔性的电致变色超级电容器装置, 其核心结构包括高抗氧化性的金/银核-壳纳米线、透明可伸缩水凝胶电解质、具有超稳定性的  $\text{WO}_3$  纳米管和 PEDOT: PSS 薄层复合物。利用高抗氧化性的 Au/Ag 核-壳纳米线嵌入聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中, 避免了 Ag 的氧化, 并结合水凝胶电解质解决了液态电解

质易泄露的问题。这种柔性材料可快速响应应变,并在变形后仍能保持良好的电化学性能,为柔性电子器件的研究提供了新思路和技术支持。Ding 等<sup>[57]</sup>设计了一种无机柔性锂基电致变色储能器件,其核心设计思路是采用普鲁士白/ $\text{MnO}_2$  复合电极和  $\text{WO}_3$  电极相结合的方案实现器件的储能和电致变色功能。在制备过程中,采用柔性聚氨酯基底,以实现器件的柔性特性。值得注意的是,该器件可以通过透过率光谱和色度差量化其能级,如图 10a 所示,并且可以通过特定波段的光调制实时监测其充放电过程。在光调制方面,该 EESD 器件在 510 nm 处表现出 35% 的光调制和高着色效率 ( $77.6 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ )。该器件具备卓越的储能和电致变色功能,同时拥有柔性特性和良好的人性化应用体验,在未来柔性可穿戴智能电子产品中具有广阔的应用前景。

随着对电池、电致变色技术和自供电技术的不断探索和创新,学者们提出了一些经过精简优化的方案,以加速这 3 个领域的发展和应[58]。在此基础上,设计出集成多种功能的电致变色储能器件,以满足多样化的需求。例如,Zhai 等<sup>[59]</sup>设计了一种自供电电致变色器件,实现了定量活性氧(ROS)传感和能量存储,并具有持续稳定的能量供应功能。Li 等<sup>[60]</sup>设计了一种水性杂化  $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  电致变色电池,如图 10b 所示。混合电解质的使用消除了传统电致变色器件对离子存储层的要求,简化了其结构和制造工艺,同时还具有出色的电化学性能。这些优化方案的出现对自供能电致

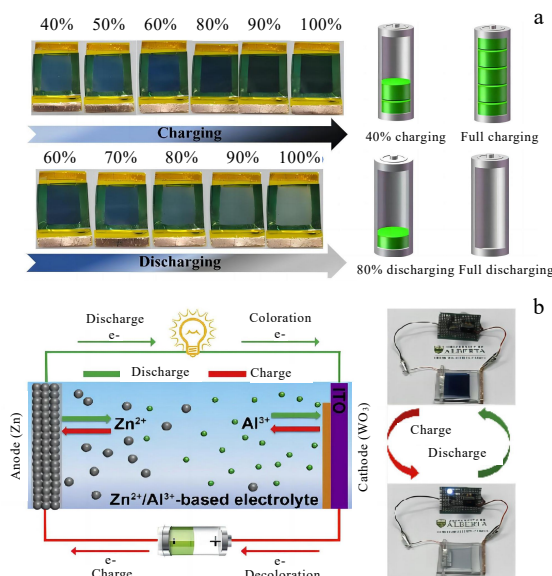


图 10 不同放电状态下的 EESD 的数码照片及原理图;可充水混合锌铝电致变色电池示意图

Fig.10 Digital photos and schematic diagrams of EESD at different discharge states (a)<sup>[57]</sup>; schematic of the rechargeable aqueous hybrid  $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  electrochromic battery (b)<sup>[60]</sup>

变色技术的应用和发展起到了积极的推动作用,为人们的日常生活和产业发展带来了便利和效益。

## 4 电致变色传感器件设计及制备

电致变色传感器是将电化学和光学技术相结合的方式,利用电压源进行供电,并通过直接光学读数提供有关信息的一种传感器。近年来,研究人员将电致变色材料与其他模块或部件结合,以实现更复杂的功能和更精确的检测<sup>[61-62]</sup>。这些研究成果提高了传感器性能和检测效果,并为实现便携式、可视化的检测设备开辟了新的途径,具有很高的学术研究和应用价值。

目前,光电化学传感器在生物分析、环境检测和食品安全等领域的应用成果已逐步显现。以焦磷酸盐离子检测为例,Yang 等<sup>[63]</sup>设计了一种基于光电化学的便携式电致变色传感器,利用光电转换器将光源转换为电能,并使用电致变色部分进行视觉分析,通过颜色变化实现对焦磷酸盐离子的测定。Capoferri 等<sup>[64]</sup>则首次利用  $\text{IrO}_x$  纳米粒子的电致变色特性,研制了一种具备高选择性和高灵敏度的传感器。传感器原理图如图 11 所示,不仅给出了  $\text{IrO}_x$  纳米颗粒颜色变化的时间与氧化电位和浓度的函数关系,提高了传感器的通用性,而且可采用 2 种手段(视觉检测和基于智能手机的检测)来

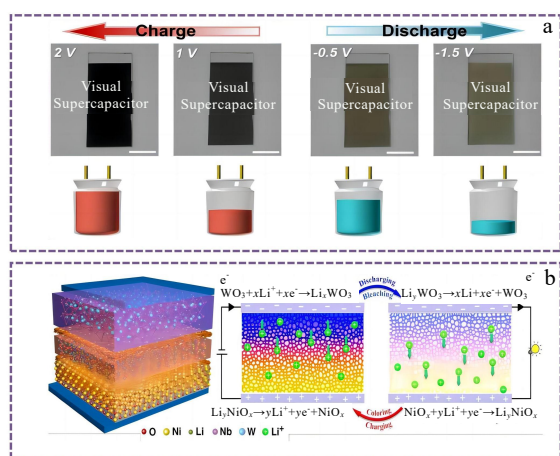


图 9 EESD 的结构和工作机制

Fig.9 Structure and working mechanism of the EESD: (a) optical images at several charge/discharge states; (b) schematic diagrams of the seven-layer construction (left) and working principle of the EESD during electrochemical processes (right)<sup>[52]</sup>



检测分析物,具有高选择性和高灵敏度。胺对 PANI 的电化学反应过程有干扰作用,使得通过 PANI 间接测定胺成为可能,Zohrevand 等<sup>[65]</sup>研制了一种基于 PANI 的 EC 传感器,成功应用于胺类化合物的测定。在食品工业中,可以用于监测牛肉和鱼样品在气相中的变质情况,但在分析上也存在局限性。具体而言,该传感器在中性或碱性介质中无法进行检测,这限制了其在某些应用场景中的适用性。此外,Yeh 等<sup>[66]</sup>通过氧化偶联聚合合成了一种新型电话活性聚甲亚胺(EPA),可用作电致变色材料和抗坏血酸传感器。Hao 等<sup>[67]</sup>成功研制了一种太阳能驱动的可视化电致变色传感器,已成功地应用于赭曲霉毒素 A 的检测,具有携带方便、操作简单、成本低、响应速度快等优点。

随着人们对健康监测系统的兴趣不断增加,可穿戴生物传感器作为一种非侵入性或微侵入性手段,已经取得了相当大的发展<sup>[68-71]</sup>。例如,Hartel 等<sup>[72]</sup>设计了一种全印刷电致变色自供电传感器,可用于监测人体汗液中的乳酸水平。传感器采用层状结构设计,包括 Ag/AgCl 油墨、碳油墨、电致变色显示层和生物反应层,如图 12 所示。为提高传感器的稳定性和精度,对电致变色显示层和生物反应层进行了处理和功能化,并应用了两层全氟磺酸膜从中隔离电话活性物质,通过测量乳酸氧化酶与乳酸之间的生物反应生成的电流信号来检测乳酸水平。Yin 等<sup>[73]</sup>提出了一种可拉伸的表皮汗液传感平台,如图 13 所示,该平台由电化学传感器、可拉伸的  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Zn 电池、10 个可单独寻址的电致变色像素和 1 个小型微控制器单元等组成。除微

控制器外,所有组件和互连都是通过定制弹性体或高通量丝网打印制造,集成系统具有可拉伸性。可以作为独立设备直接显示汗液中各种电解质或代谢物的浓度,例如葡萄糖和乳酸,而且无需连接外部设备,可以应用于个人健康管理、医疗保健监测和职业体育等领域。Kim 等<sup>[74]</sup>报道了一种由可伸展的透明应变传感器和柔性电致变色器件组成的交互装置,该装置可以根据手指弯曲的程度改变颜色。通过对所使用的材料和器件结构的优化,可以将手腕弯曲引起的应变和皮肤温度的变化显示为 ECD 的颜色图案的变化,而且应变和温度信号之间不会相互干扰,可以应用于多传感器信号的交互式皮肤贴附显示设备。

人们对护理点诊断的兴趣激增,导致了许多质量轻、成本效益高的纸基传感器的开发。特别是,使用

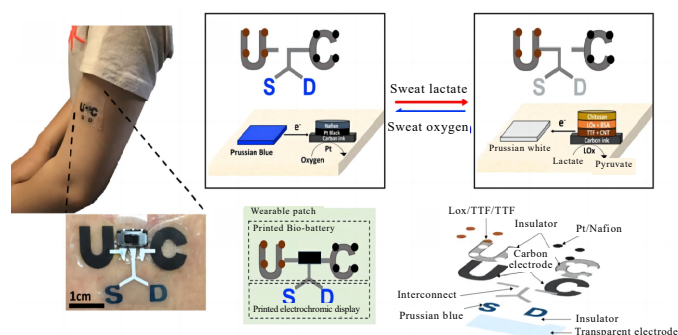


图 12 可重置汗液供电的可穿戴电致变色生物传感器

Fig.12 Resettable sweat-powered wearable electrochromic biosensor<sup>[72]</sup>

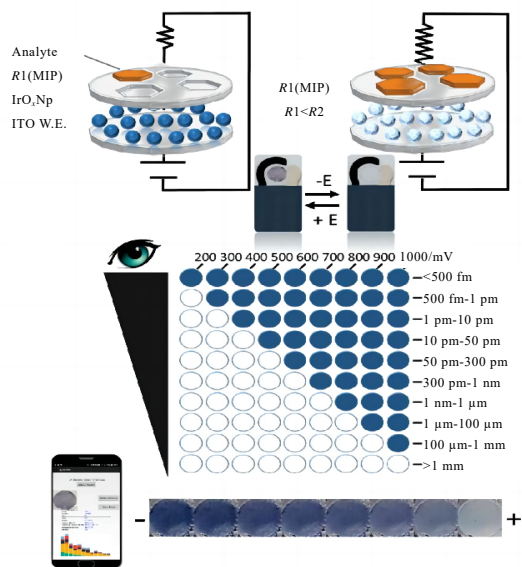


图 11 MIP/IrO<sub>x</sub> NPs-ITO SPE 结构示意图和工作原理

Fig.11 Schematic diagram of MIP/IrO<sub>x</sub> NPs-ITO SPE structure and working principle<sup>[64]</sup>

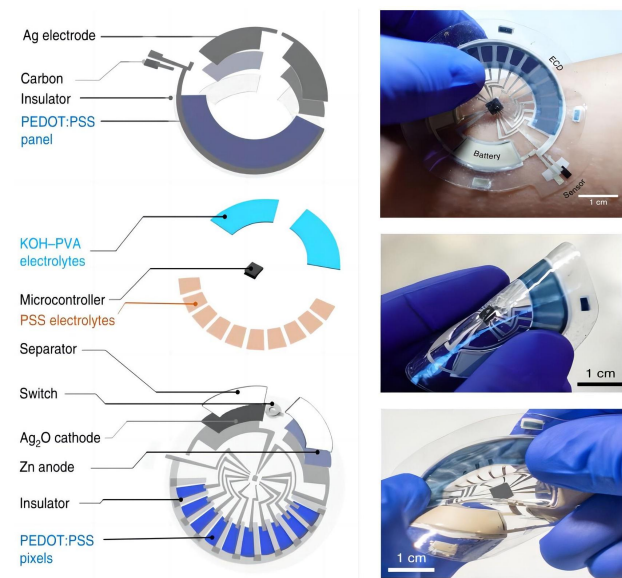


图 13 可拉伸表皮汗液传感平台

Fig.13 Retractable epidermal sweat sensing platform<sup>[73]</sup>



比色读数的纸基传感器具有极大优势,因为信号显示不需要额外的检测器或设备。例如, Yeon 等<sup>[75]</sup>通过在丝网印刷碳电极上沉积 ITO 纳米颗粒,开发了一种纸基电致变色葡萄糖比色传感器,可以清楚地观察到沉积的电致变色材料的比色信号,从而无需额外的读出设备就可以检测分析物。将电致变色材料与纸基电化学传感器相结合,实现了快速、可重复使用的比色传感。Chow 等<sup>[76]</sup>开发了一种纸基 pH 传感器,将电位式 pH 传感器与电致变色读出系统集成在一起,如图 14a 所示,实现了在同一平面上对 pH 值的检测和可视化读取。读出系统包括 4 段电致变色普鲁士蓝/聚苯胺薄膜,由石墨电阻隔膜连接。样品的 pH 范围可以根据每一段的颜色判断,如图 14b 所示,这种集成纸质器件可用于多种测量,如食品的酸碱度、水质的污染程度、生物体内的 pH 值等,也可用于其他类型的电位型传感器的研制。纸基电致变色传感器结合了电化学传感和比色法,具有快速、容易检测的优点,与便携式电源相结合,有望为护理点式设备的发展做出贡献。

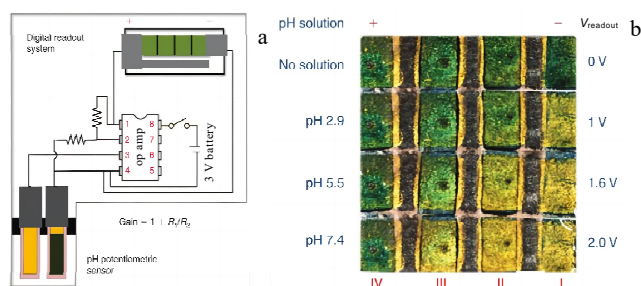


图 14 集成纸基设备的组装示意图和不同 pH 下颜色变化图

Fig.14 Assembly diagram of integrated paper-based equipment (a) and color change diagram at different PH values (b)<sup>[76]</sup>

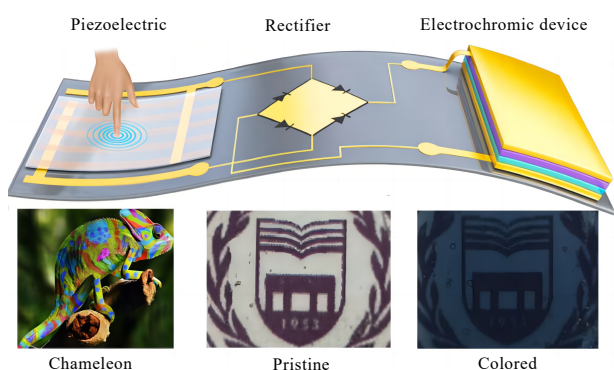


图 15 基于压电式电致变色效应的仿生柔性振动可视化传感器

Fig.15 Bio-inspired flexible vibration visualization sensor based on piezo-electrochromic effect<sup>[79]</sup>

某些动物们可以通过变色来响应外部刺激,例如变色龙和章鱼,它们可以通过改变表皮细胞的大小来改变皮肤色素细胞的颜色<sup>[77]</sup>。受此启发, Chou 等<sup>[78]</sup>设计了一种可伸展电子皮肤,可以交互地改变颜色和触觉特性。这种电子皮肤能够在不施加任何压力的情况下长时间保持稳定,功耗较低,在提供各种生物信号的实时视觉显示的可穿戴医疗设备中具有巨大发展潜力。Chen 等<sup>[79]</sup>设计了一种基于压电和电致变色自供电振动传感器。如图 15 所示,可以将环境机械能转换为电信号,随后通过压电和电致变色效应的协同作用实现颜色变化。该传感器由一个高效、柔性的压电发电机、整流器和柔性电致变色器件组成,机械应力的变化导致压电元件的极化重定向,进而将机械能转换为交流电能,而整流器将交流电压转换为直流电压,从而实现电致变色指示器中的颜色变化。由于电致变色的非挥发性颜色记忆效应,该传感器不仅可以提供现场可视化,还可以异地记录结构振动,具有较高的实用性和可持续性。

## 5 电致变色伪装器件的设计与制备

电致变色器件光学性质的可逆变化也可在军事领域得到应用。特别是根据环境背景的变化,利用传感、控制等技术对目标的光学特征进行动态调整,从而达到自适应伪装的效果。

导电聚合物是一种常见的有机电致变色材料,因为其具有多色性、切换时间短和灵活性等特点,在伪装领域具有良好的应用前景<sup>[80]</sup>。例如, Brooke 等<sup>[81]</sup>采用一种改进的气相聚合技术在斑块上合成了 3 种不同的电致变色聚合物。通过限制各自的聚合时间,可以产生具有视觉扩散界面的混合斑块,施加电压可以产生多种漫反射颜色变化,使它们成为自适应伪装使用的候选对象。Fu 等<sup>[82]</sup>基于自制的 2 种共轭电致变色聚合物制备了一种新型的双共轭聚合物柔性电致变色器件。该器件遵循双聚合物电致变色器件的直接颜色互补原理,利用 2 种具有不同吸收峰的双共轭聚合物,通过电势调控各自的吸收光谱,实现彼此间颜色的互补,从而实现了黄绿之间的可逆变色,如图 16a 所示。同时,该器件采用二氧化钛薄膜作为电解质,使得器件具有快速响应、优异的稳定性和较高的光学对比度等优势。导电聚合物的一个显著优势是可以通过修改取代侧链基团来进行调节颜色。这是由于不同的侧链基团会对共轭聚合物的电子结构产生影响,从而改变其吸收光谱和带隙,进而影响聚合物的颜色。例如, Yu 等<sup>[83]</sup>通过一种分子工程方法,成功地调节和合成了能够在绿色和棕色之间可逆转换的电致变色材料。具

体而言,该方法利用现代有机化学合成技术,通过设定不同的取代基团和调节取代基团位置等方式,实现对共轭聚合物的电子结构进行精细调控,从而调节其吸收光谱和带隙,进而实现所需的颜色变化。该材料具有多种自然颜色、长波红外吸收等特性,在军事应用上具有非常广阔的应用前景。

当谈及军事伪装时,有机材料和无机材料均为重要研究领域。在无机材料中,过渡金属氧化物是其中的一类重要材料,其具有卓越的光学性质,如高折射率、高吸收系数、宽带隙和高光学转换率等,这些特性使其广泛应用于军事伪装中。例如,清华大学张如范团队<sup>[84]</sup>通过精确调控实验条件制备了包含双价态  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  的  $V_xO_{2x+1}$  ( $x>2$ ) 过渡金属氧化物,并实现了 Au 纳米颗粒的均匀修饰,构筑了界面肖特基势垒。制备的电致变色材料具有优异的循环稳定性和响应速度,其不同变色状态与自然界多种场景高度相似,如图 16b 所示,具有显著的主动伪装特性,为自适应性伪装提供了潜在的应用价值。Zhao 等<sup>[85]</sup>采用水热法和电沉积法相结合的方法制备了表面粗糙的  $SnO_2/V_2O_5$  核

壳复合膜。在这种复合结构中,  $SnO_2$  纳米片之间的空隙充满了  $V_2O_5$  纳米颗粒,经过热处理后,膜表面呈现出带刺的突起形态。与单一的  $V_2O_5$  相比,复合薄膜的电致变色性能显著增强,具有多色电致变色、大的光学调制范围和极好的光学循环稳定性,这些卓越的性能可以归因于引入了  $SnO_2$  纳米片状骨架衬底以及增加了  $SnO_2$  和  $V_2O_5$  之间的晶界。复合薄膜可以在黄、绿、蓝 3 种颜色之间可逆地变换,并与沙漠、绿洲和海洋等场景色彩相吻合,如图 16c 所示。这种材料体系在提升军事伪装性能方面具有显著的实用价值,将成为士兵在复杂战场环境下隐蔽自身,提高战场生存能力的重要工具。

与此同时,  $MXene$  材料也是一种优异的无机材料,可以应用于军事伪装中。 $MXene$  材料是一种极具应用前景的新型二维无机材料,虽然不属于传统意义上的无机电致变色材料,但仍具有可调节的光学性质,可通过表面修饰控制,并可制备成具有可透过和不可透过功能的电场效应器件,例如, Zhang 等<sup>[86]</sup>通过原位自组装的方法首次将带负电荷的胶体  $MXene$  静电组装

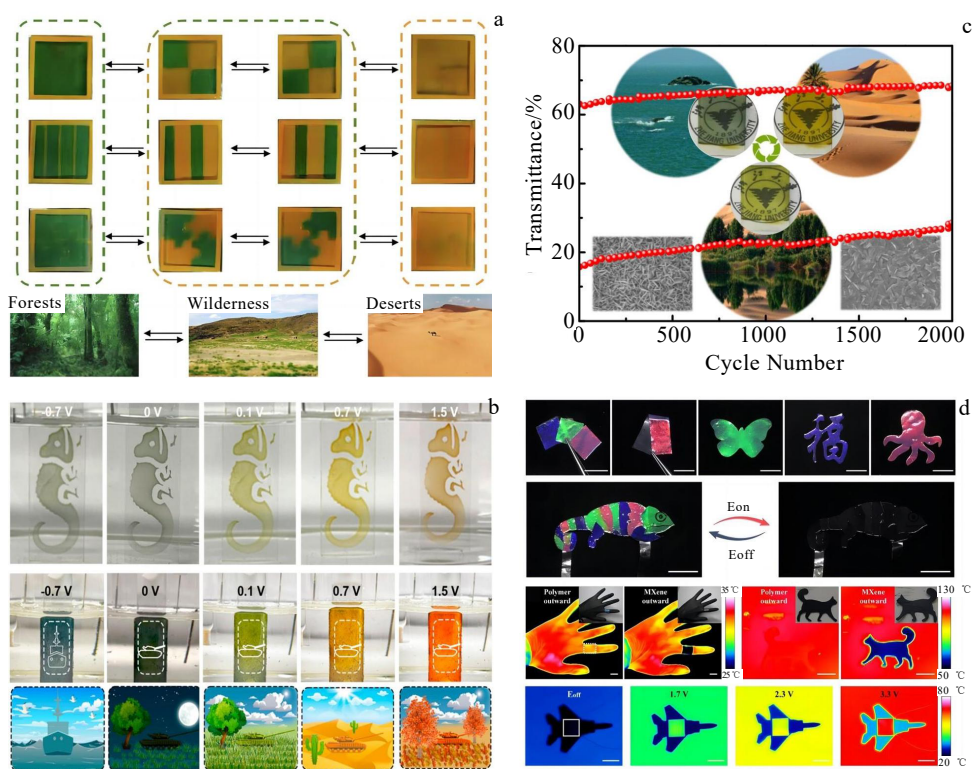


图 16 新型双共轭聚合物自适应伪装变色器件; 多色自适应伪装电致变色器件; 基于  $SnO_2/V_2O_5$  核/壳结构的自适应伪装电致变色器件; 基于  $MXene$  材料的自适应伪装电致变色器件

Fig.16 Novel biconjugate polymer adaptive camouflage electrochromic device (a)<sup>[82]</sup>; a multi-color adaptive camouflage electrochromic device (b)<sup>[84]</sup>; adaptive camouflage electrochromic device based on  $SnO_2/V_2O_5$  core/shell structure (c)<sup>[85]</sup>; adaptive camouflage electrochromic device based on  $MXene$  material (d)<sup>[86]</sup>



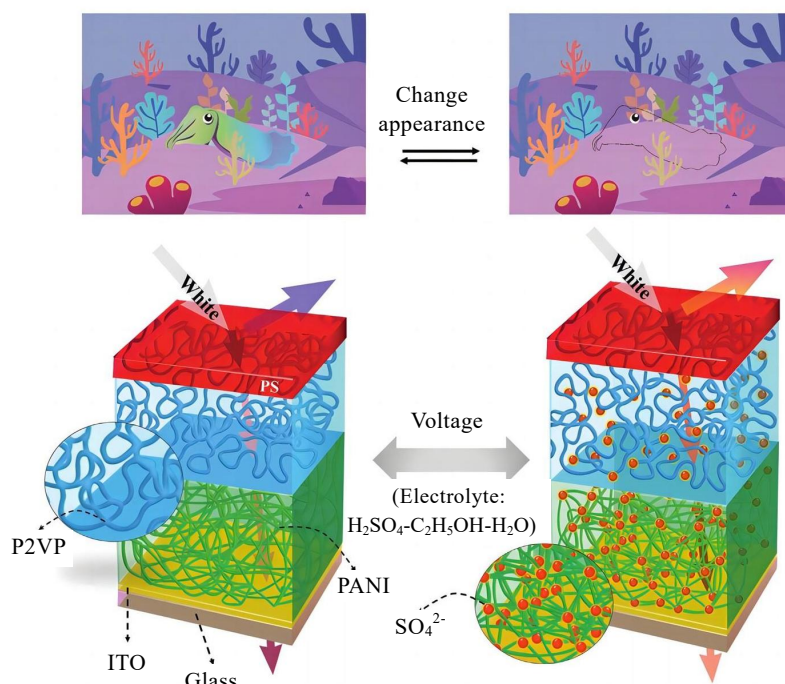


图 17 一种仿生型自适应伪装电致变色器件

Fig.17 A bionic self-adaptive camouflage electrochromic device<sup>[89]</sup>

到玻璃衬底表面,制备了MXene集成电致变色3D软光子晶体,在低直流电场下表现出鲜艳的结构颜色,并可在亮色状态和暗黑态实现可逆切换,如图16d所示。同时,MXene纳米材料具备的优越的电热转换能力和低中红外发射率,在可见电致变色和热伪装方面具有极大潜力。

一些动物会对外界刺激改变肤色,这有助于它们隐藏自己,躲避敌人,增加生存的机会<sup>[87]</sup>。自然界中某些生物(如头足类)展示的主动伪装启发了人类适应伪装技术的显示设备的制造<sup>[88]</sup>。例如,Zhang等<sup>[89]</sup>采用聚苯胺(PANI)和聚苯乙烯嵌段聚2-乙烯基吡啶(PS-b-P2VP)薄膜分别用于模拟头足类动物皮肤中的发色团和虹膜,如图17所示。自适应层状PANI/PS-b-P2VP薄膜具有调色范围广、色彩可调、色彩鲜艳、耐久性好等特点,在显示和伪装领域具有巨大的潜力。

## 6 总结与展望

近年来,电致变色材料的合成、形态和结构表征以及物理和化学性质都取得了重大进展。电致变色器件也越来越突出其功能性和实用性,重在体现器件的功能一体化。本文介绍了基本的电致变色器件结构,综述了功能化电致变色材料在智能窗、能源应用、传感器和军事伪装等方面的应用潜力。尽管电致变色器件在多个方向上的发展都取得了一些进展,但在实际

应用方面仍然面临着诸多挑战和困难,还应从以下几方面展开研究。

1) 为了推进电致变色器件的工程化应用并降低其生产成本,可以从材料、制备技术和器件设计3个方面入手进行改进。例如,进行材料基因工程研究,结合预测理论计算和实验验证的方法,设计出具有卓越性能的新型材料,降低研发成本和周期;开发刷涂等适合大面积制备的低成本生产工艺,简化制备流程;制备可裁剪、可拉伸的柔性器件以提升其使用便利性,从而更好地适应各种使用场景。

2) 在能源领域,为了解决电致变色超级电容器变色性能和能量存储之间的矛盾问题,需要从设计和材料开发两方面入手。在设计方面,可通过优化电容器结构和电极形态来实现平衡,例如,采用复合电极结构或多层电极材料组合;开发新型离子液体基电解质实现离子的大规模高效传输等。在材料方面,寻找具有高比表面积和较高氧化还原反应速率的材料,例如使用MOFs、COFs等材料。

3) 从材料科学的角度来看,动植物的结构性着色一直是研究人工材料设计的巨大灵感来源,但是要将仿生学应用于电致变色领域仍有很多挑战。这主要是因为生物着色材料中存在非常复杂的微观结构,需要更深入地研究和掌握相关的物理、化学等方面的知识,并且需要开发出更加精密的制备工艺和设备。因



此在今后的研究中, 需要加强对于生物系统着色机理的深入探索和理解, 并且寻找更加优化的制备工艺和方法, 以便制造出更加高效、智能化、可控制的电致变色材料。

4) 目前, 电致变色技术在军事伪装方面应用还不成熟, 为了提升响应速率、色彩丰富性和分辨率, 可以尝试分布式模块化思想, 制备由小型模块拼接而成的大面积变色器件, 并集成智能控制系统来实现自适应变色伪装。另外, 还可以结合其他先进技术, 如迷彩技术和数字图像增强技术等, 进一步提高军事伪装的效果。例如, 采用数字图像增强技术处理场景, 即使在低光照条件下也可明确地显示目标物体的纹理和特征, 更好地融入环境中, 从而实现更好的伪装效果。

总之, 随着电致变色技术的不断发展, 更稳定、更多功能和成本更低的电致变色器件将会被开发出来, 并逐渐向着实际应用和产业化方面发展, 为人们生活带来更多的便利。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Z, Wang X Y, Cong S *et al. Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2020, 140: 100524
- [2] Zhang W, Li H Z, Hopmann E *et al. Nanophotonics*[J], 2020, 10(2): 825
- [3] Li H Z, Zhang W, Elezzabi A Y. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(43): 200357
- [4] Heo S, Dahlman C J, Staller C M *et al. Nano Letters*[J], 2020, 20(3): 2072
- [5] Tong Z Q, Tian Y L, Zhang H M *et al. Science China Chemistry*[J], 2017, 60(1): 13
- [6] Soylemez S, Kaya H Z, Udum Y A *et al. Organic Electronics*[J], 2019, 65: 327
- [7] Howard E L, Österholm A M, Shen D E *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(14): 16732
- [8] Thakur V K, Ding G Q, Ma J *et al. Advanced Materials*[J], 2012, 24(30): 4071
- [9] Shen L X, Du L H, Tan S Z *et al. Chemical Communications*[J], 2016, 52(37): 6296
- [10] Cai G F, Wang X, Cui M Q *et al. Nano Energy*[J], 2015, 12: 258
- [11] Yu D R, Wei W, Wei M *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2022, 26(6-7): 1399
- [12] Qin T, Deng L W, Zhang P *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2022, 17: 51
- [13] Chaudhary A, Pathak D K, Tanwar M *et al. ACS Applied Electronic Materials*[J], 2019, 1(1): 58
- [14] Bayat M, Izadan H, Santiago S *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2021, 886: 115113
- [15] Li X, Chu J, Cheng Y P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 355: 136659
- [16] In Y R, Park H J, Kwon J H *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2022, 240: 111734
- [17] Li Y Q, McMaster W A, Wei H *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2018, 1(6): 2552
- [18] Wang Y X, Shen G C, Tang T *et al. Electrochimica Acta*[J], 2022, 412: 140099
- [19] Cai G F, Wang J X, Lee P S. *Accounts of Chemical Research*[J], 2016, 49(8): 1469
- [20] Granqvist C G, Arvizu M A, Bayrak Pehlivan İ *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 259: 1170
- [21] Au B W, Chan K Y. *Polymers*[J], 2022, 14(12): 2458
- [22] Alesanco Y, Viñuales A, Rodríguez J *et al. Materials*[J], 2018, 11(3): 414
- [23] Azarian M H, Wootthikanokkhan J. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2021, 138(7): 49863
- [24] Che X Q, Wu Z H, Dong G B *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 662: 6
- [25] Sengupta S, Pant R, Venkatnathan A *et al. Macromolecular Symposia*[J], 2022, 405(1): 2100212
- [26] Huang Q Y, Cao S, Liu Y W *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2021, 220: 110853
- [27] Li H Z, Mcrae L, Firby C J *et al. Nano Energy*[J], 2018, 47: 130
- [28] Agrawal A, Cho S H, Zandi O *et al. Chemical Reviews*[J], 2018, 118(6): 3121
- [29] Cao S, Zhang S L, Zhang T R *et al. Joule*[J], 2019, 3(4): 1152
- [30] Bai T, Li W Z, Fu G X *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(46): 52193
- [31] Zhao S M, Wang B S, Zhu N *et al. Carbon Neutralization*[J], 2023, 2(1): 4
- [32] Wang L K, Liu Y, Han G R *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2023, 250: 112053
- [33] Meng Q C, Cao S, Guo J Q *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2023, 77: 137
- [34] Zhang S L, Cao S, Zhang T R *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(10): 2884
- [35] Shao Z W, Huang A B, Ming C *et al. Nature Electronics*[J], 2022, 5(1): 45
- [36] Wang Q K, Cao S, Meng Q C *et al. Materials Horizons*[J], 2023, 10(3): 960

- [37] Wang B, Zhang W, Zhao F F *et al. Nano Materials Science*[J], 2023, 5(4): 369
- [38] Jeong C Y, Kubota T, Tajima K. *RSC Advances*[J], 2021, 11(46): 28614
- [39] Huang S Y, Liu Y N, Jafari M *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(14): 2010022
- [40] Liu Q J, Yang L L, Ling W *et al. Frontiers in Chemistry*[J], 2022, 10: 3389
- [41] Laschuk N O, Ebraldize I I, Easton E B *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2021, 4(4): 3469
- [42] Gong H, Wang S Y, Xie M *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2022, 248: 112018
- [43] Zhu M H, Jia X T, Li Y M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2021, 374: 137961
- [44] Jiao X, Li G, Yuan Z H *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2021, 4(12): 14155
- [45] Xu Kejun(许可俊), Wang Liuying(汪刘应), Liu Gu(刘 顾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(4): 1163
- [46] Shi T, Liang J S, Li X W *et al. Polymers*[J], 2022, 14(21): 4509
- [47] Li X W, Guo R, Huang Y F *et al. Integrated Ferroelectrics*[J], 2023, 232: 114
- [48] Zhu Y J, Tang Y H, Zhou K L *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2019, 14: 7401
- [49] He X L, Li X M, Bi Z J *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2018, 22(8): 2579
- [50] Chen J, Wang Z, Chen Z G *et al. Nano Letters*[J], 2020, 20(3): 1915
- [51] Wang J K, Huo X T, Yan F R *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 604: 154504
- [52] Liu L, Zhang Q Q, Du K *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(40): 23028
- [53] Jiao X, Wang J, Yuan Z H *et al. Energy Storage Materials*[J], 2023, 54: 254
- [54] Li H Z, Mcrae L, Firby C J *et al. Advanced Materials*[J], 2019, 31(15): 1807065
- [55] Lu Z L, Zhong X L, Liu X Q *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2021, 23(26): 14126
- [56] Yun T G, Park M, Kim D *et al. ACS Nano*[J], 2019, 13(3): 3141
- [57] Ding Y L, Wang M Y, Mei Z Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(43): 48833
- [58] Wang J M, Zhang L, Yu L *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5(1): 4921
- [59] Zhai Y L, Li Y, Zhang H *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(31): 28072
- [60] Li H Z, Firby C J, Elezzabi A Y. *Joule*[J], 2019, 3(9): 2268
- [61] Aller P M, Del C F J. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2019, 15: 66
- [62] Celiesiute R, Ramanaviciene A, Gicevicius M *et al. Critical Reviews in Analytical Chemistry*[J], 2019, 49(3): 195
- [63] Yang Q H, Hao Q, Lei J P *et al. Analytical Chemistry*[J], 2018, 90(6): 3703
- [64] Capoferri D, Álvarez-Diduk R, Del Carlo M *et al. Analytical Chemistry*[J], 2018, 90(9): 5850
- [65] Zohrevand N, Madrakian T, Ghoorchian A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2022, 427: 140856
- [66] Yeh L C, Huang T C, Lai F Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 303: 154
- [67] Hao N, Dai Z, Meng X *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2020, 306: 127594
- [68] Kim J, Jeerapan I, Sempionatto J R *et al. Accounts of Chemical Research*[J], 2018, 51(11): 2820
- [69] Lin Y J, Bariya M, Javey A. *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(39): 2008087
- [70] Min J H, Sempionatto J R, Teymourian H *et al. Biosensors and Bioelectronics*[J], 2021, 172: 112750
- [71] Zhang K Y, Wang J W, Liu T Y *et al. Advanced Healthcare Materials*[J], 2021, 10(17): 2100734
- [72] Hartel M C, Lee D, Weiss P S *et al. Biosensors and Bioelectronics*[J], 2022, 215: 114565
- [73] Yin L, Cao M Z, Kim K N *et al. Nature Electronics*[J], 2022, 5(10): 694
- [74] Kim D S, Lee Y H, Kim J W *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 429: 132289
- [75] Yeon S Y, Seo M, Kim Y *et al. Biosensors and Bioelectronics* [J], 2022, 203: 114002
- [76] Chow E, Liana D D, Raguse B *et al. Australian Journal of Chemistry*[J], 2017, 70(9): 979
- [77] Isapour G, Lattuada M. *Advanced Materials*[J], 2018, 30(19): 1707069
- [78] Chou H, Nguyen A, Chortos A *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 8011
- [79] Chen X, Luo L H, Zeng Z *et al. Journal of Materiomics*[J], 2020, 6(4): 643
- [80] Kavak E, Us C N, Yavuz E *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 182: 537
- [81] Brooke R, Fabretto M, Pering S *et al. Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 132(26): 42158

- [82] Fu H C, Yan S M, Yang T *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 438: 135455
- [83] Yu H T, Shao S, Yan L J *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(12): 2269
- [84] Wang B S, Huang Y, Han Y *et al. Nano Letters*[J], 2022, 22(9): 3713
- [85] Zhao G F, Wang W Q, Wang X L *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(19): 5702
- [86] Zhang X, Yang Y Z, Xue P *et al. Angewandte Chemie*[J], 2022, 134(42): e202211030
- [87] Zhao Q L, Wang Y L, Cui H Q *et al. Journal of Materials Chemistry C* [J], 2019, 7(22): 6493
- [88] Koo J, Amoli V, Kim S Y *et al. Nano Energy*[J], 2020, 78: 105199
- [89] Zhang D S, Wang J X, Tong Z F *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(45): 2106577

## Research Progress on Functional Design and Application of Electrochromic Materials

Hu Lingjie, Wang Liuying, Liu Gu, Wang Long, Ge Chaoqun, Xu Kejun, Wang Weichao, Wang Wenhao  
(Zhijian Laboratory, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Electrochromic materials have important application prospects in energy-saving windows, smart displays, and military camouflage protection, as they can stably and reversibly change their optical properties under an external electric field. By multi-component synergistic methods, electrochromic devices can integrate more functions or new features, making them develop towards the direction of multifunctional integration and further expanding their application fields. In this article, we comprehensively reviewed the latest research results on the functional design of electrochromic devices in the past decade and discussed their integration mode, working mechanism, and design strategies. We elucidated their application prospects in smart windows, energy storage devices, sensors, and military camouflage, and analyzed in detail the key problems and major challenges of functional electrochromic devices. We also proposed new solutions and development directions, which are of great significance for guiding the research on the functionalization of electrochromic devices.

**Key words:** electrochromic materials; functional design; application; research progress

---

Corresponding author: Wang Liuying, Ph. D., Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, E-mail: lywangxa@163.com