

文章编号: 1000-7032(2023)08-1487-09

基于Cr/Ag/WO₃薄膜的柔性反射式电致变色器件

闫靖宇^{1,2}, 吕 营^{1*}, 李晟泽^{1,2}, 刘 彬^{1,2}, 李 盼^{1,2}, 邢开笑^{1,2}, 刘星元^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 柔性反射式电致变色器件在电子纸显示、伪装、智能变色表面等领域应用前景广阔,但仍存在柔性差、对比度低、稳定性不佳等问题。本工作采用电子束蒸发法在玻璃和柔性PET衬底上制备了Cr/Ag/WO₃(CAW)结构无铟反射式电致变色薄膜。CAW薄膜具有高反射率和低面电阻,其可见光平均反射率高达89.1%,面电阻仅为1.2 Ω/□。在电致变色性能方面,CAW薄膜展示出快着色及褪色响应时间(分别为9.3 s和2.0 s)、高达83.0%(564 nm)的反射光学对比度、大范围的反射颜色调节(>40 nm)和良好的电化学循环稳定性(>4 500次)。此外,CAW薄膜具有良好的衬底兼容性,我们制备了柔性CAW薄膜并组装了图案化柔性电致变色器件,柔性薄膜在弯折2 000次后性质基本无衰减,对比度达83.2%(574 nm),器件在不同电压作用下实现了丰富的反射颜色动态调控。这些结果将为高性能柔性反射式电致变色器件构建提供简单有效的指导,在新型显示技术领域有一定应用潜力。

关键词: 电致变色; WO₃; 无铟; 柔性; 反射

中图分类号: TN383.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230113

Flexible Reflectance-type Electrochromic Devices Based on Cr/Ag/WO₃ Thin Films

YAN Jingyu^{1,2}, LYU Ying^{1*}, LI Shengze^{1,2}, LIU Bin^{1,2}, LI Pan^{1,2}, XING Kaixiao^{1,2}, LIU Xingyuan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mails: luying@ciomp.ac.cn; liuxy@ciomp.ac.cn

Abstract: Flexible reflective electrochromic devices have broad application prospects in e-paper displays, camouflage, and intelligent color-changing surfaces, but there are still problems such as poor flexibility, low optical contrast, and poor stability. Indium-free reflective electrochromic electrodes with Cr/Ag/WO₃ (CAW) structure have been prepared by electron beam evaporation on glass and flexible PET substrates. CAW films have high reflectance and low surface resistance. The average visible light reflectance is up to 89.2%, and the surface resistance is only 1.2 Ω/□. In terms of electrochromic properties, CAW films show fast colored and bleached response times of 9.3 s and 2.0 s, high optical contrast of up to 83.0% (564 nm), wide range of reflective color modulation (>40 nm), and excellent electrochemical cycling stability (>4 500 cycles). In addition, CAW films have good substrate compatibility. We prepared flexible CAW films and assembled patterned flexible electrochromic devices. The electrical properties of the flexible film remain almost unchanged after 2 000 consecutive bends and the optical contrast reaches 83.2% at 574 nm. The devices realize rich reflected color dynamic regulation under different voltages. These results will provide simple and effective guidance for the construction of high-performance flexible reflective electrochromic devices, and have certain application potential in the field of new display technology.

收稿日期: 2023-04-27; 修订日期: 2023-05-05

基金项目: 吉林省优秀青年科技人才项目(应用技术类)(20230508109RC); 国家自然科学基金(61875195)

Supported by Outstanding Young Scientific and Technological Talents Project of Jilin Province (Applied Technology) (20230508109RC); National Natural Science Foundation of China(61875195)

Key words: electrochromic; WO_3 ; indium-free; flexibility; reflection

1 引 言

智能响应型光学材料是一类能够在光、电、热、磁、溶剂等外界刺激下发生光学性能(透过率、反射率、吸收率等)改变的材料,因其可将外界微弱的刺激转化为可视化的光学信号,在动态显示、光学防伪、信息加密与存储、可视传感等领域应用前景广阔^[1-6]。电致变色材料是一类具有优异电光响应性能的智能材料,其光学性质可以在较低的外加电压(一般 $<5\text{ V}$)作用下发生稳定、可逆的变化,外观上表现为颜色和透明度的可逆变化^[7-8]。自 19 世纪中期 Deb 等首次发现 WO_3 薄膜的电致变色效应以来^[9],电致变色材料和器件在结构、性能及应用方面取得了巨大进展^[10-15]。电致变色器件以其低功耗、双稳态(颜色状态切换耗电、颜色保持不耗电)和智能响应特性,在智能窗^[16]、热控管理^[17]、军事伪装^[18]、纳米天线^[19]、电子纸显示^[20-22]等领域展现出绚丽的应用前景和巨大的产业价值。

电致变色器件按照工作模式可分为反射式、透射式及反透射双模式。与透射式器件相比,反射式器件具有双光程或多光程光与物质相互作用的特性,有助于增加光吸收实现更高的光学对比度,在显示、建筑幕墙等领域应用潜力更大。目前,已经有多种方法实现反射式电致变色。Kwon 等将微孔 TiO_2 反射涂层引入到传统钢锡氧化物(ITO)电极和电致变色层之间,实现了较高对比度的黑白反射态,其白态及黑态反射率分别为 58.5% 和 4.7%^[23]。但 ITO 电极质地较脆、柔性差,限制了柔性电致变色器件的发展^[24-26]。王振等采用金属 W 作为反射和集流体双功能电极,利用反射电极和 WO_3 电致变色层界面的强烈干涉效应,成功实现了多彩反射式电致变色器件,其初始态及着色态的反射率约为 45% 和 10%^[21]。金属反射电极可室温制备、与衬底兼容性好,这为构筑柔性反射式电致变色器件提供了良好基础。但多数反射率高的金属电极如 Cu、Al 等电化学稳定性较差。如何实现高对比度、循环稳定性优异的柔性反射式电致变色器件是电致变色技术发展及应用的关键所在。

本文设计制备了 Cr/Ag/ WO_3 (CAW)结构反射

式电致变色复合薄膜。其中,Ag 作为导电和反射一体化电极,经典阴极电致变色材料 WO_3 作为电致变色层,Cr 作为缓冲层增强电极与衬底的结合力,提升薄膜的稳定性。研究发现,通过调节 Ag 和 WO_3 的厚度,CAW 薄膜可兼具优异的导电性和高反射率的银白色反射颜色,且在外加电压的作用下,成功实现了快速、宽范围、大幅度、非线性的反射颜色动态、可逆调控。Cr 层的引入也大大提升了电致变色电极的循环稳定性。该电极结构简单、可室温制备,且与刚性及柔性衬底均具有良好的兼容性,在新型显示等领域具有一定的应用潜力。

2 实 验

2.1 预处理

在制备薄膜之前,先对基底进行清洗。我们一共使用了三种基底,分别是 K9 玻璃片、PET 和 PET/ITO,其中 K9 玻璃片的尺寸为 $18\text{ mm} \times 18\text{ mm}$,PET 和 PET/ITO 切剪成 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$,以上基底的清洗步骤一致。依次分别使用丙酮、专业导电玻璃清洗剂(GL850)、乙醇:乙醚为 1:1 的混合溶液和去离子水对玻璃片进行超声清洗,然后放置在真空干燥箱中 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干备用。

液体电解质的配制方法:称取一定质量的高氯酸锂(LiClO_4)在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干 12 h,取出与一定体积的碳酸丙烯酯(PC)混合,配制出浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiClO_4 @PC 电解质溶液。

凝胶电解质的配制方法:将 3.5 g 的 PMMA (MW: 110 000) 和 10 g PC 混合在一个 100 mL 的烧瓶中,置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热溶胀 17 h,使高分子透明材料良好地溶胀在分子溶胀剂中,然后再在该凝胶中加入 1.5 g LiClO_4 与 6 g 乙腈的混合溶液。最后将上述凝胶在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热搅拌 3~4 h,形成透明凝胶状电解质。

2.2 样品制备

将模具和靶材固定在电子束真空镀膜腔体中。当真空度低于 $3.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时开始蒸镀 Cr 层和 Ag 层,衬底温度为室温,Cr 和 Ag 的沉积速率分别为 $0.08\sim 0.12\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.7\sim 1.0\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。将衬底温度升高为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、腔内充氧量为 $27\text{ mL}/\text{min}$ 时开始蒸镀 WO_3 ,蒸镀速率为 $0.3\sim 0.4\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采

用晶振片对CAW薄膜厚度进行实时监控,制备的Cr/Ag/WO₃薄膜的厚度为45/200/200 nm。

2.3 性能测试

电化学测试三电极分别以CAW薄膜为工作电极、Ag/AgCl(3.5 M KCl)电极为参比电极、一块8 mm × 30 mm的Pt片为对电极。使用上海辰华CHI 920电化学工作站和海洋光学QE Pro光谱仪共同完成原位光学和电化学性能测试,其中测试的反射率为相对反射率,校准样品为标准铝镜(STAN-SSH)。采用Shimadzu SPM 9700原子力显微镜测试薄膜的表面形貌和粗糙度,采用扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱仪集成设备(SEM-EDX, Hitachi S4800)表征薄膜的微观形貌和元素组成,使用JANDEL RM300四探针测试仪

测试薄膜的面电阻。仿真所需材料的光学常数来自于网络共享数据库 <https://refractiveindex.info>。

3 结果与讨论

CAW薄膜采用电子束热蒸发的方法制备。图1(a)、(c)为玻璃衬底上CAW薄膜的截面和表面SEM照片,能够清晰地看出CAW薄膜各层厚度均匀,层间界面连续清晰、接触良好、无开裂等现象。CAW薄膜各层厚度为45/200/200 nm。CAW薄膜表面呈细小的颗粒状,堆积较为密致连续、没有大颗粒聚集和裂隙,这与AFM表面形貌的测试结果相一致(图1(b)、(d))。CAW薄膜的表面形貌均匀平整,没有明显的突起和凹陷,表面均方根粗糙度为6.0 nm。

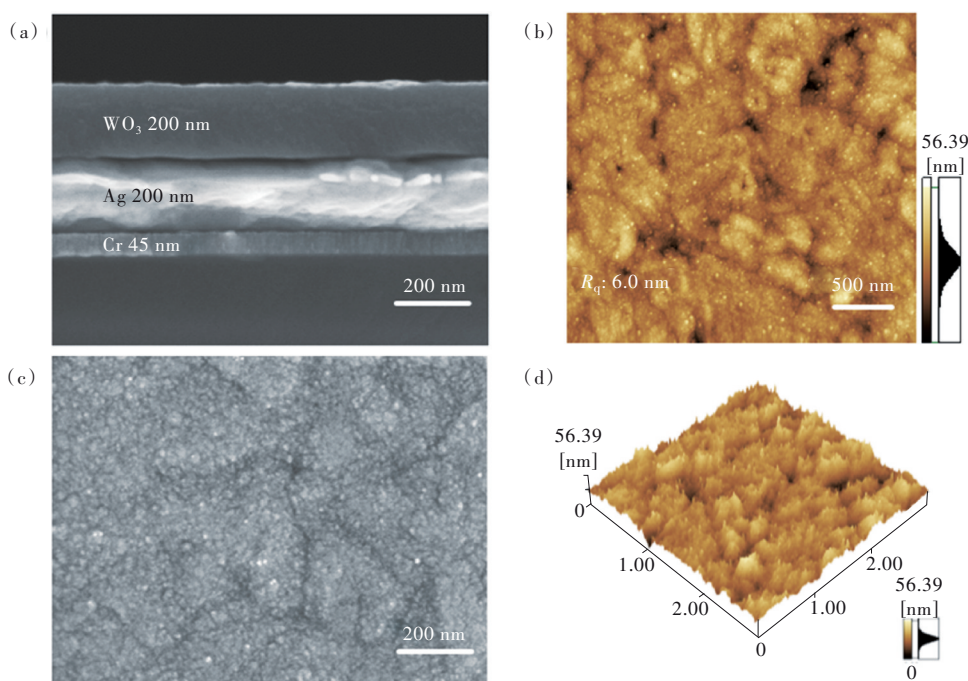


图1 CAW薄膜表面(a)及截面(c)SEM图;2D(b)及3D(d)AFM图。

Fig.1 Surface(a) and cross-section(c) SEM images. 2D(b) and 3D(d) AFM images of CAW film.

图2(a)是模拟及测试的CAW薄膜的反射光谱,WO₃的厚度固定为200 nm。可以看出当Cr层和Ag层的厚度分别为5 nm和50 nm时,电极反射率平均值为93%。随着Cr层厚度的增加,CAW薄膜的反射率提高。由于Cr具有较大的消光系数,当Cr层厚度为60 nm时,CAW薄膜的反射率降低。Ag层厚度对反射率影响较大,反射率随着Ag厚度增加而提高。其中,Cr和Ag层厚度分别为45 nm和200 nm时,CAW薄膜在可见光区(380~780 nm)的平均反射率达到96.8%。若继续增加Ag的厚度,反射率保持不变。基于以上

仿真结果,我们在实验中制备了各层厚度为45/200/200 nm的CAW薄膜,其在可见光区的平均反射率为89.1%,反射峰位于494 nm处,反射率为94.6%。

CAW薄膜的化学元素组成用EDX和XPS表征。在EDX能谱中(图2(b)),我们观察到明显的元素W、O、Ag和Cr的特征峰,除此之外并无其他元素峰。从图2(c)的XPS全谱可以看出,CAW薄膜表面存在的元素有W、O、吸附C和微量的Ag,其中Ag可能是由于Ag离子迁移至样品表面所致。图4(d)为W4f的高分辨XPS能谱,可以看到

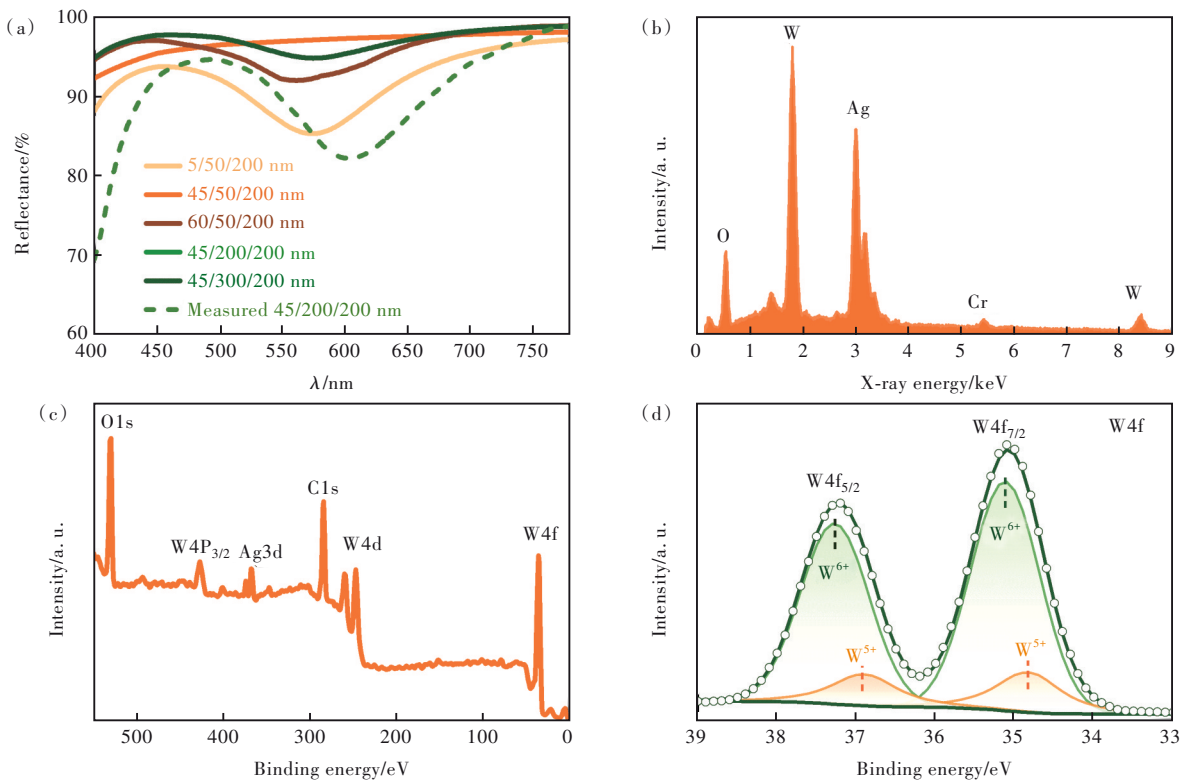


图 2 (a)模拟及测试的CAW薄膜的反射光谱;(b)CAW薄膜的EDX谱;(c)CAW薄膜的XPS能谱;(d)W4f的高分辨XPS谱。

Fig.2 (a)Reflection spectra of simulated and tested CAW films. (b)EDX spectra of CAW films. (c)XPS spectra of CAW films. (d)High-resolution XPS spectra of W4f.

两个分裂峰,分别对应 W4f_{5/2}和 W4f_{7/2}自旋轨道分裂峰。分峰拟合发现样品中的 W 元素存在两种不同价态,其中结合能位于 37.3 eV 和 35.1 eV 处的峰对应的是 W⁶⁺,而较低结合能 36.9 eV 和 34.8 eV 处对应着 W⁵⁺,与文献报道相符^[27]。通过计算拟合峰的面积比,得到 W 和 O 的比例为 1:2.9。以上表征结果说明我们成功制备了 CAW 薄膜,且电致变色层为含有氧空位的非化学计量比的氧化钨,这有助于提升其电致变色性能^[28]。

传统透明电极(如 ITO、FTO 等)上 WO₃ 的电致变色通常仅能实现透射颜色明度的线性调节,颜色色调的调节比较有限。而我们设计的 CAW 电极展现出大幅度、宽范围的颜色调控能力。如图 3(a)所示,-0.1 V 的微小电压驱动便可使 CAW 薄膜发生着色,这与其电子结构变化引起的吸收系数增加有关。随着驱动电压的不断增大,薄膜的反射率逐渐降低并伴随着反射峰的蓝移。当电位为 -0.8 V 时,最大反射峰的移动达 42 nm(从 482 nm 变化至 440 nm),说明 CAW 具有宽范围的颜色调节能力。此外,其最大反射对比度高至 83.0%(564 nm),可见光平均对比度为 74.4%^[23]。

图 3(b)为 CAW 薄膜在不同驱动电压下的 CIE 1976 色度图,可以更直观地看出通过调控驱动电压,CAW 薄膜实现了非线性、宽范围、大幅度的动态颜色调控,且具有明显的三段颜色调节区。其中,电压在 0~-0.3 V 范围内时,颜色呈线性变化,且不断靠近色度图边缘。说明此时薄膜的色调变化不大,电压的主要作用是精细地调节颜色饱和度,它随着电压的增加而显著提高。这与反射率变化相一致,在该电位区间,反射峰几乎不变(图 3(a))。当驱动电压从 -0.3 V 继续增加到 -0.7 V 时,薄膜反射颜色呈现急剧的从蓝色到紫色的非线性变化且颜色饱和度继续增加。当电压增大至 -0.8 V 时,样品的反射对比度继续增大,主要表现为对蓝光的反射峰,因此颜色变为深蓝色。图 3(c)为 CAW 薄膜在电位为 ± 0.8 V、时间为 20 s 下的计时电流曲线,曲线的积分面积代表不同电压下薄膜内部嵌入和脱出的电荷量。我们以电荷量变化最大电容量的 90% 所需要的时间估算 CAW 的响应时间,得出 CAW 薄膜的着色和褪色响应时间分别为 9.3 s 和 2.0 s^[29-30]。图 3(d)是 CAW 薄膜的电化学交流阻抗谱。薄膜电极的阻抗通常由高

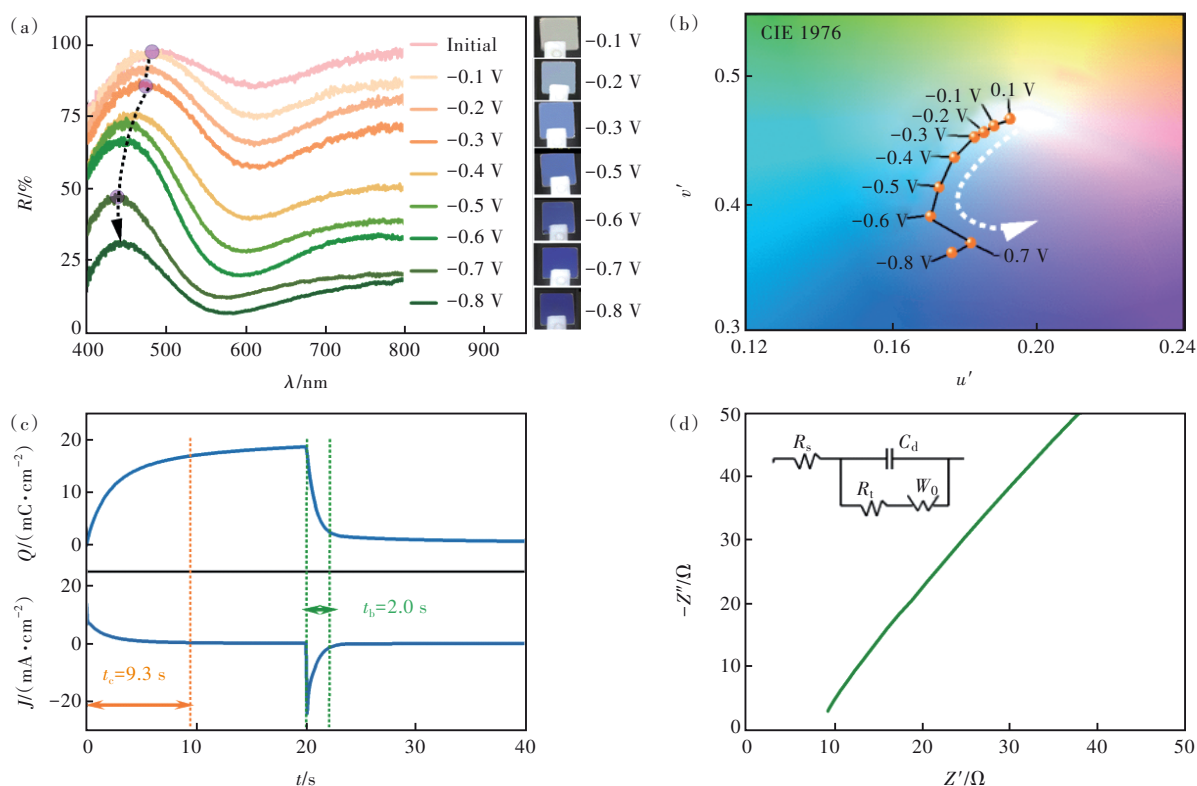


图3 (a)CAW 薄膜在不同电位(持续时间 20 s)下的反射光谱及其在日光灯下的照片;(b)不同电位下反射颜色对应的 CIE 1976 色度图;(c)CAW 薄膜在电位为 ± 0.8 V、时间为 20 s 下的计时电流和电量曲线;(d)CAW 薄膜的电化学交流阻抗谱。

Fig.3 (a) Reflection spectra and corresponding digital photos of CAW films at different potentials with each potential lasting for 20 s. (b) CIE coordinates corresponding to reflection colors at different potentials. (c) Chronoamperometric curves of CAW film at the potential of ± 0.8 V for 20 s. (d) Electrochemical impedance spectroscopy of CAW film.

频区的弧线和低频区的直线组成,分别代表薄膜电极的电子转移过程和离子扩散过程。从图中可以看出,电极的交流阻抗谱中只出现了低频区的直线,说明 CAW 薄膜具有极低的电子转移电阻,这可能与 Ag 层优异的导电性有关。四探针测试表明该 CAW 薄膜的面电阻仅为 $1.2 \Omega/\square$,明显低于传统 ITO 电极($\sim 10 \Omega/\square$),低电阻对提升电子转移速率大有裨益。

为了深入研究 CAW 薄膜中的离子扩散动力学,我们测试了不同扫描速度下的循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)曲线。如图 4(a)所示,CAW 薄膜的起始还原电位大约在 -0.1 V,当阴极电位低于 -0.1 V 时,薄膜开始着色,且随着阴极电位不断变负,阴极电流显著提升,薄膜颜色迅速加深。施加反向电压,薄膜的颜色逐渐褪去并恢复到初始状态。我们根据图 4(a)中不同扫描速度下 CV 曲线的峰值电流(I_p)与扫描速度平方根曲线的斜率(图 4(b))可以计算 Li⁺在 CAW 薄膜中的扩散系数(D_0),计算公式为 Randles-Sevcik 方程:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A C_0 D_0^{1/2} n^{3/2} v^{1/2}, \quad (1)$$

其中, A 为电极面积, C_0 为电解液浓度, n 为反应中电子转移量(这里 $n=1$)。计算得出 Li⁺在 CAW 薄膜中的扩散系数为 $2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[31],表明 CAW 薄膜具有很快的离子扩散迁移动力学,这也是其响应速度提升的关键因素^[32]。我们也评测了 CAW 薄膜的电化学循环稳定性。为了加速其老化,采用电位阶跃法进行多次循环,着色电位及持续时间为 -0.7 V 和 10 s,褪色电位及持续时间为 0.7 V 和 5 s。通过记录电位阶跃前后 CAW 薄膜的循环伏安曲线比较其电化学活性的差异。图 4(c)为连续电位阶跃不同阶段的电流-时间曲线,随着电化学老化次数的增加,电流密度逐渐减小,薄膜的性能逐渐衰减。这可能与长时间高电压的老化循环造成离子不可逆俘获或薄膜结构破坏有关。在连续电位阶跃测试过程中,电流密度的变化具有活化增大阶段和逐渐衰减变小的过程,与 CV 测试相对应(图 4(d))。在连续电位阶跃老化 100 次后, CV 面积增加为初始面积的 136%,表明

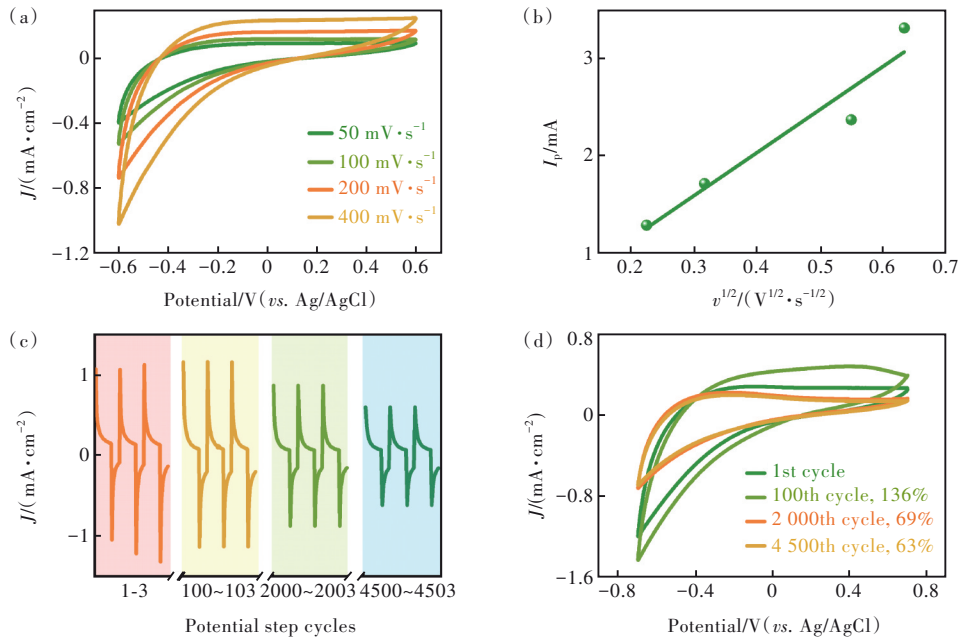


图 4 (a)CAW 薄膜在不同扫速下的 CV 曲线;(b)CAW 薄膜的阴极电流与扫描速度平方根关系;(c)CAW 薄膜的电流密度随连续电位阶跃圈数的变化曲线;(d)CAW 薄膜在 -0.7 V (10 s) 及 0.7 V (5 s) 连续电位阶跃老化 100, 2 000, 4 500 次前后的 CV 曲线, 扫描速度为 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Fig.4 (a) CV curve of CAW film at different sweep speeds. (b) The square root relationship between cathode current and scanning velocity of CAW film. (c) The current density curve of CAW film with the number of continuous potential step cycles. (d) CV curves of CAW films at -0.7 V (10 s) and 0.7 V (5 s) after 100, 2 000, 4 500 consecutive potential-step aging, with a scanning speed of $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

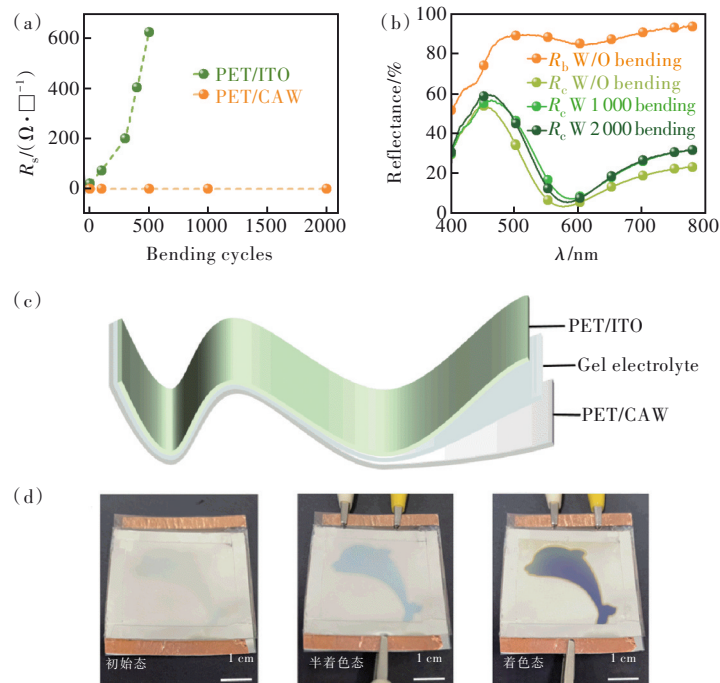


图 5 (a)柔性 PET/CAW 薄膜和柔性 PET/ITO 薄膜在弯折前后的面电阻;(b)柔性 PET/CAW 薄膜弯折前后的电致变色性能;(c)柔性电致变色器件结构示意图;(d)柔性电致变色器件在初始态、半着色态和着色态的照片。

Fig.5 (a) Sheet resistances of the flexible PET/CAW and PET/ITO films before and after bending. (b) Electrochromic performance of the flexible PET/CAW films before and after bending. Schematic diagram (c) and the photos in initial state, semi-colored state and colored state (d) of the flexible electrochromic device.

CAW 薄膜逐渐被电化学活化^[33-34]。在老化循环 2 000 次和 4 500 次后, CV 面积分别减小为初始面积的 68% 和 62%, 表明 CAW 薄膜具有较好的电化学循环稳定性^[35-36]。

CAW 薄膜优异的光学及电化学性质、可低温制备和良好的衬底兼容性, 为构筑柔性电致变色薄膜及器件提供了可能。我们在柔性 PET 衬底上制备了 CAW 薄膜, 并考察其在 5 mm 曲率半径下弯折前后的面电阻变化及其电致变色性质。值得注意的是, 得益于 Ag 层良好的延展性, CAW 薄膜展示出非常优异的耐弯折性质。如图 5(a) 所示, 柔性 CAW 薄膜的初始电阻为 1.2 Ω/\square , 在连续弯折 2 000 次后, 薄膜电阻几乎不变。相比之下, 柔性 PET/ITO 电极的电阻随着弯折次数的增加而急剧增大, 仅弯折 500 次后, 面电阻就从初始的 21 Ω/\square 增大到 628 Ω/\square 。如图 5(b) 所示, 柔性 CAW 薄膜仍具有反射颜色大幅度、宽范围调节的性质, 其最大对比度为 83.2% (574 nm), 且在 1 000 次和 2 000 次弯折后, 变色效果基本不发生变化。由此可见, 柔性 CAW 的薄膜具有优异的耐弯折性能。最后, 我们也制备了基于图案化 CAW 薄膜的 2 英寸柔性电致变色原型器件。首先在柔性 PET 上蒸镀金属 Cr 和 Ag, 然后再使用掩模法沉积图案化的 WO₃ 层, 将上述图案化 CAW 薄膜与另一片柔性 PET/ITO 电极用凝胶电解质封装后即成柔性电致

变色器件(图 5(c))。该器件轻薄可弯折, 在不同电压下实现了多彩的动态颜色调控。如图 5(d) 所示, 器件在初始态、半着色态和着色态时, 海豚的颜色分别为灰白色、天蓝色和紫色。以上研究为高性能、柔性多彩反射式电致变色器件的制备提供了有益参考。

4 结 论

本文使用电子束蒸发方法制备了无钢反射式 CAW 电致变色薄膜, 该薄膜具有非常高的导电性(面电阻 1.2 Ω/\square)、宽带高反射率(可见光平均反射率 > 89%) 和优异的电致变色性质。在电压的作用下, 实现了反射颜色的非线性、大幅度、宽范围的可逆调节, 其最大反射对比度高达 83.0% (564 nm), 同时具有快的响应速度(着色响应时间 9.3 s, 褪色响应时间 2.0 s)、良好的循环稳定性(4 500 次) 以及优异的柔性性能对比度(83% @ 574 nm, 2 000 次弯折后电学及电致变色性能几乎不变)。本工作为高性能柔性反射式电致变色器件设计构筑提供了新的思路, 在智能光学和新型显示等领域具有一定的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230113>.

参 考 文 献:

- [1] LI Z W, YIN Y D. Stimuli-responsive optical nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(15): 1807061-1-33.
- [2] LEE W, KIM D, LEE S, *et al.* Stimuli-responsive switchable organic-inorganic nanocomposite materials [J]. *Nano Today*, 2018, 23: 97-123.
- [3] WANG M S, YIN Y D. Magnetically responsive nanostructures with tunable optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(20): 6315-6323.
- [4] WANG W T, ZHOU Y C, YANG L, *et al.* Stimulus-responsive photonic crystals for advanced security [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(40): 2204744-1-25.
- [5] ISAPOUR G, LATTUADA M. BIOINSPIRED stimuli-responsive color-changing systems [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(19): 1707069-1-36.
- [6] ZHANG Q, ZHANG Y N, WAN Y, *et al.* Stimuli-responsive polymers for sensing and reacting to environmental conditions [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2021, 116: 101386-1-34.
- [7] GESHEVA K A, IVANOVA T M, BODUROV G. Transition metal oxide films: technology and “smart windows” electrochromic device performance [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2012, 74(4): 635-639.
- [8] WEI Y X, ZHOU J L, ZHENG J M, *et al.* Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V₂O₅ film [J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 166: 277-284.
- [9] DEB S K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide [J]. *Philos. Mag.*, 1973, 27(4): 801-822.

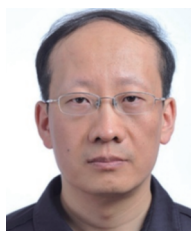
- [10] 张观广, 倪浩智, 张啸尘, 等. 旋涂法制备 WO_3 薄膜电致变色性能 [J]. 发光学报, 2019, 40(2): 183-188.
ZHANG G G, NI H Z, ZHANG X C, *et al.* Electrochromic properties of WO_3 film by spin-coating [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(2): 183-188. (in Chinese)
- [11] RAO T K, ZHOU Y L, JIANG J, *et al.* Low dimensional transition metal oxide towards advanced electrochromic devices [J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107479.
- [12] SHAO Z W, HUANG A B, MING C, *et al.* All-solid-state proton-based tandem structures for fast-switching electrochromic devices [J]. *Nat. Electronics*, 2022, 5(1): 45-52.
- [13] WU W T, POH W C, LV J, *et al.* Self-powered and light-adaptable stretchable electrochromic display [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13(18): 2204103.
- [14] ZHAI Y L, LI J H, SHEN S, *et al.* Recent advances on dual-band electrochromic materials and devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(17): 2109848-1-21.
- [15] SUI C X, PU J K, CHEN T H, *et al.* Dynamic electrochromism for all-season radiative thermoregulation [J]. *Nat. Sustain.*, 2023, 6(4): 428-437.
- [16] KE Y J, CHEN J W, LIN C J, *et al.* Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(39): 1902066-1-38.
- [17] KORGEL B A. Composite for smarter windows [J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 278-279.
- [18] ZHANG X, LI W J, LI X, *et al.* Bio-inspired electrochromic skin based on tungsten oxide [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2021, 230: 111195-1-7.
- [19] KARST J, FLOESS M, UBL M, *et al.* Electrically switchable metallic polymer nanoantennas [J]. *Science*, 2021, 374(6567): 612-616.
- [20] GU C, JIA A B, ZHANG Y M, *et al.* Emerging electrochromic materials and devices for future displays [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(18): 14679-14721.
- [21] WANG Z, WANG X Y, CONG S, *et al.* Towards full-colour tunability of inorganic electrochromic devices using ultra-compact fabry-perot nanocavities [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 302-1-9.
- [22] ZHANG W, LI H Z, YU W W, *et al.* Transparent inorganic multicolour displays enabled by zinc-based electrochromic devices [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 121-1-11.
- [23] KO I J, PARK J H, KIM G, *et al.* High-performance reflective electrochromic device by integrating white reflector and high optical density electrochromic system [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(18): 1900710-1-8.
- [24] DONG W J, LV Y, ZHANG N, *et al.* Trifunctional NiO-Ag-NiO electrodes for ITO-free electrochromic supercapacitors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(33): 8408-8414.
- [25] ZHU Y M, OTLEY M T, ZHANG X Z, *et al.* Polyelectrolytes exceeding ITO flexibility in electrochromic devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(46): 9874-9881.
- [26] 刘岩, 吕莹, 何龙桂, 等. 新型无铟透明导电-电致变色双功能 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ 薄膜的制备及性能研究 [J]. 发光学报, 2016, 37(2): 187-191.
LIU Y, LYU Y, HE L G, *et al.* Preparation and properties of new type of transparent conductive and electrochromic bifunctional indium-free $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ thin films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(2): 187-191. (in Chinese)
- [27] ZHOU J L, WEI Y X, LUO G, *et al.* Electrochromic properties of vertically aligned Ni-doped WO_3 nanostructure films and their application in complementary electrochromic devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(8): 1613-1622.
- [28] HEO S, AGRAWAL A, MILLIRON D J. Wide dynamic range in tunable electrochromic Bragg stacks from doped semiconductor nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(37): 1904555-1-10.
- [29] GUGOLE M, OLSSON O, ROSSI S, *et al.* Electrochromic inorganic nanostructures with high chromaticity and superior brightness [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(10): 4343-4350.
- [30] LEE Y, YUN J, SEO M, *et al.* Full-color-tunable nanophotonic device using electrochromic tungsten trioxide thin film [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(8): 6084-6090.
- [31] XIAO L L, LV Y, DONG W J, *et al.* Dual-functional WO_3 nanocolumns with broadband antireflective and high-performance flexible electrochromic properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(40): 27107-27114.
- [32] DING Y L, WANG M Y, MEI Z Y, *et al.* Novel prussian white@ MnO_2 -based inorganic electrochromic energy storage devices with integrated flexibility, multicolor, and long life [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(43): 48833-

48843.

- [33] TONG Z Q, HAO J, ZHANG K, *et al.* Improved electrochromic performance and lithium diffusion coefficient in three-dimensionally ordered macroporous V₂O₅ films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(18): 3651-3658.
- [34] DONG W J, LV Y, XIAO L L, *et al.* Bifunctional MoO₃-WO₃/Ag/MoO₃-WO₃ films for efficient ITO-free electrochromic devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(49): 33842-33847.
- [35] WANG Z, WANG X Y, CONG S, *et al.* Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: a new roadmap for future development [J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2020, 140: 100524.
- [36] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, *et al.* Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites [J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 323-326.



闫靖宇(1996-),男,湖北襄阳人,硕士研究生,2019年于湖北文理学院获得学士学位,主要从事电致变色智能光学材料、器件及应用研究。
E-mail: 15571188323@163.com



刘星元(1970-),男,黑龙江伊春人,博士,研究员,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事微腔光电子器件物理研究。
E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn



吕莹(1986-),女,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2013年于吉林大学获得博士学位,主要从事电致变色智能光学材料、器件及应用研究。
E-mail: lvying@ciomp.ac.cn