

PEDOT:PSS在电致变色器件中的应用研究进展

谢源源, 许文博, 鲁志威

上海理工大学机械工程学院, 上海

收稿日期: 2023年2月27日; 录用日期: 2023年5月4日; 发布日期: 2023年5月11日

摘要

电致变色是一种在氧化还原过程中发生可逆颜色变化的电化学现象。在施加正负电压时, 电致变色器件(ECDs)表现电活性物质的可逆的颜色转换。目前, ECD被广泛用作智能窗、防眩后视镜、传感器和可穿戴设备。聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)是一种应用广泛的导电聚合物, 可应用于电致变色、光伏设备的透明导电电极。除此之外, PEDOT:PSS还具有电致变色性能, 可作为电致变色器件的电致变色材料。本文综述了PEDOT:PSS在电致变色器件中的应用研究的最新进展, 并介绍了PEDOT:PSS在ECD中的应用及这些ECD性能提高的方法和机理。

关键词

电致变色器件, PEDOT:PSS, 透明导电电极, 导电聚合物

Research Progress of PEDOT:PSS Application in Electrochromic Devices

Yuanyuan Xie, Wenbo Xu, Zhiwei Lu

School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Feb. 27th, 2023; accepted: May 4th, 2023; published: May 11th, 2023

Abstract

Electrochromism is an electrochemical phenomenon in which reversible color changes occur during redox processes. When positive and negative voltages are applied, electrochromic devices (ECDs) exhibit reversible color transitions of electrochemically active substances. Currently, ECDs are widely used as smart windows, anti-glare mirrors, sensors, and wearable devices. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) is a widely used conductive polymer

文章引用: 谢源源, 许文博, 鲁志威. PEDOT:PSS 在电致变色器件中的应用研究进展[J]. 物理化学进展, 2023, 12(2): 43-51. DOI: 10.12677/japc.2023.122006

for transparent conductive electrodes in electrochromic and photovoltaic equipment. In addition, PEDOT:PSS also has electrochromic properties, which can be used as an electrochromic material for electrochromic devices. This article reviews the latest progress in the application of PEDOT:PSS in electrochromic devices, and introduces the application of PEDOT:PSS in ECDs and the methods and mechanisms for improving the performance of these ECDs.

Keywords

Electrochromic Devices, PEDOT:PSS, Transparent Conductive Electrode, Conductive Polymers

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电致变色是指电活性物质在电化学氧化还原过程中发生光吸收性质的可逆变化, 具有这种性质的材料叫做电致变色材料[1]。电致变色材料已广泛应用于多个领域, 如建筑物窗户、头盔遮阳板、防眩目后视镜、光学显示器、燃料电池和超级电容器等[2]-[7]。电致变色材料通常分为两大类: 1) 无机络合物和过渡金属氧化物; 2) 共轭聚合物和有机小分子材料[8]。在这些变色材料中, 共轭聚合物电致变色材料因其具有响应时间短、易于通过化学结构修饰进行颜色调节、低功耗和良好的溶液可加工性等优点在电致变色领域有着广泛的应用前景。

2. 电致变色器件简介

2.1. 电致变色性能衡量指标

电致变色器件的主要有四个衡量指标, 分别是: 1) 最大光调制幅度, 褪色态透光率 T_b 与着色态透光率 T_c 之差(ΔT)称为电致变色器件的光调制幅度, 即: $\Delta T = T_b - T_c$, 最大光调制幅度指的是光调制幅度在扫描波长段中所达到的最大值; 2) 响应时间, 指电致变色器件从着色态(或褪色态)转换到褪色态(或着色态)所需的时间, 响应时间包括着色时间 t_c 和褪色时间 t_b , 响应时间一般采用透过率变化 90%所需的时间来计算; 3) 循环稳定性, 指电致变色器件在不断的可逆循环过程中失去对比度所能达到的循环次数; 4) 着色效率, 指的是电致变色器件每平方厘米注入电荷量所能引起的最大光密度变化值。其表达式为:

$$CE_{\lambda} = \frac{\Delta OD_{\lambda}}{Q} \quad (1)$$

其中: CE_{λ} 为入射波长光 λ , 单位 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$; $\Delta OD_{\lambda} = \log(T_b/T_c)$, Q 为单位面积注入/脱出的电荷量[9]。

2.2. 电致变色器件的组成结构

经典的电致变色器件采用的是“三明治”结构, 如图 1 所示, “三明治”结构主要由透明电极层, 离子储存层, 电解质和电致变色层组成[10]。透明电极层一般是在透明基底上覆有导电薄膜, 如导电薄膜 ITO (氧化铟锡)/FTO (氧化氟锡), 纳米金属线。由于为金属氧化物的材料特性, ITO/FTO 薄膜脆性较大, 应用在柔性基底的难度较大; 常见的纳米金属线有银纳米线、铜纳米线, 这类材料在触控屏中较为常用, 其方阻与稳定性都优于 ITO [11]。其缺点主要是线性排列后的透明度不及 ITO/FTO, 并且由于光本身的

波粒二象性,这类薄膜的光学性能往往较差,但经过优化后,如结合 PEDOT:PSS 等方式,其柔性和透光率能明显提高。离子储存层在电致变色器件中起着接收和储存离子导体的作用,其性能直接关系到电致变色器件的电化学稳定性和循环稳定性[12]。电解质层的作用是传输离子导体,常见电解质层有 $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ 和 LiClO_4/PC [13] [14]。电致变色层也即为电致变色材料薄膜,电致变色薄膜直接与透明电极相连。是电致变色器件中起主要功能的一层,是决定器件电致变色性能的主要因素。两片相同材质的透明电极夹着离子储存层、离子传输层和电致变色层,故而这种结构称为“三明治”结构。

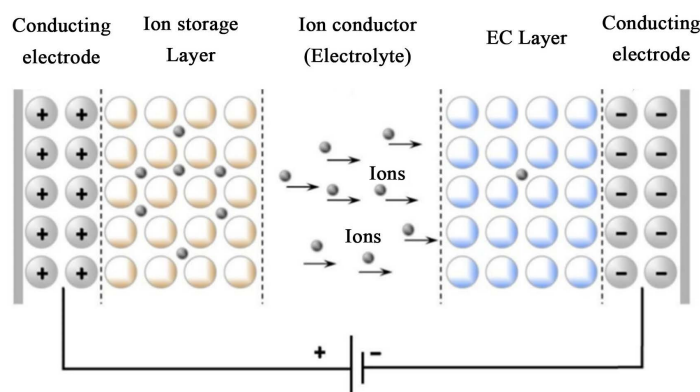


Figure 1. Composition of “Sandwich” structure electrochromic device

图 1. “三明治”结构电致变色器件组成

经典的“三明治”器件结构主要适用于单色大面积全域显示器件,2020年,Tang等人创新的设计出一种并肩结构电致变色器件,其设计初衷是为了解决多色电致变色器件的集成问题[10]。如图2所示,并肩式结构将多种颜色的电致变色薄膜组合一块大的透明电极上,每块电致变色薄膜都有独立的对电极,将电解质涂覆所有电致变色薄膜,形成公共的电解质区,施加电压后,构成回路,在各个电致变色薄膜上发生独立的电化学氧化反应。除了解决多块电致变色薄膜的集成问题,提升器件结构的自由度外,由于并肩式结构的公共电解质区域增大了电解质与电致变色薄膜的有效反应面积,并肩式结构可以使用相较于同面积“三明治”结构更小的电压驱动。

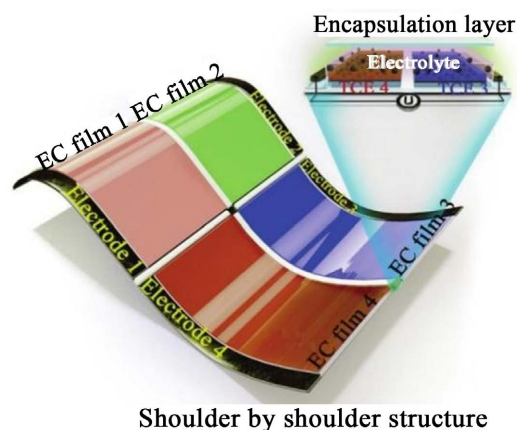


Figure 2. Electrochromic device with “Shoulder-by-Shoulder” structure [10]

图 2. “并肩式”结构的电致变色器件[10]

3. PEDOT:PSS 作为 ECD 的电致变色材料

聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)是一种导电聚合物,如图3由带正电疏水性的 PEDOT 和带负电亲水性的 PSS 通过库仑力连接,它是一种核壳结构,导电的 PEDOT 核嵌入绝缘的 PSS 壳中形成水分散体。PEDOT:PSS 链形态在通常状态下是相互缠绕的无序结构,这种形态导致 PEDOT:PSS 在电化学反应过程中响应性和可控性较低,从而降低其电致变色性能[15]。

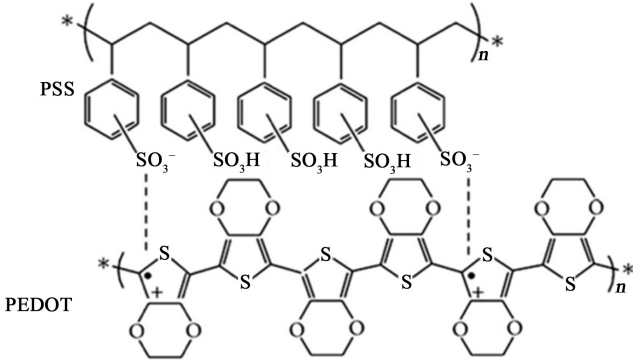


Figure 3. Chemical structure of PEDOT:PSS
图 3. PEDOT:PSS 的化学结构

此外,作为共轭聚合物,PEDOT:PSS 低热稳定性和低光学稳定性使得纯 PEDOT:PSS 循环寿命较短。为了解决这些问题,将 PEDOT:PSS 和无机/有机材料组合,构建一个组织良好的无机/有机-有机混合体系,以优化电致变色材料性能。

3.1. 过渡金属氧化物/PEDOT:PSS 体系提升电致变色性能

在无机物中,一些过渡金属氧化物也具有电致变色性能,如图4所示,“阳极”着色电致变色材料中的金属元素多集中在 VIIB 和 VIII 族,“阴极”着色电致变色材料中的金属元素集中在 IVB~VIB,而五氧化二钒(V_2O_5)具有双重着色性能。“阳极”着色电致变色材料指的是在高价氧化态着色,在低价还原态褪色的电致变色材料;“阴极”着色电致变色材料与之相反;而“两性”着色电致变色材料在氧化态或还原态都被着色。

III B	IVB	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
La~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Figure 4. Transition metal oxide electrochromic elements
图 4. 过渡金属氧化物电致变色元素

一些金属氧化物电致变色材料,可以削弱 PEDOT 与 PSS 之间库仑力作用,将 PEDOT 从绝缘亲水基 PSS 中剥离,进而提高 PEDOT 与载流子的反应浓度,提高电致变色性能。最常见的过渡金属氧化物与 PEDOT:PSS 构成复合电致变色材料的组合是 PEDOT:PSS/ WO_3 。2008 年,Deepa 等人首次将 PEDOT:PSS

沉积在 WO_3 膜上, 双层膜在 600 nm 波长处的着色效率高达 $227 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$, 复合膜结合了 PEDOT:PSS 较大的光调制幅度、快速开关动力学和 WO_3 良好的氧化还原循环稳定性等优势[16]; 2012 年, Kalagi 等人 Deepa 的工作基础上, 将 PEDOT:PSS/ WO_3 复合膜应用在了电致变色器件上, 新型双层器件的最大透光率差为 63%, 着色和漂白状态的响应时间分别为 5.71 s 和 5.59 s, PEDOT:PSS/ WO_3 复合膜在 632 nm 处的最大光调制幅度优于纯 WO_3 膜和纯 PEDOT:PSS 膜, PEDOT:PSS/ WO_3 复合膜形成的主要原因是 WO_3 表面羟基与 PEDOT:PSS 主链上正电荷中心之间的库仑产生的相互作用[17]; 2016 年, Boyadjiev 等人简化了复合膜的制备方法, 将 WO_3 纳米粒与 PEDOT:PSS 机械混合制备了 PEDOT:PSS/ WO_3 复合薄膜, 复合膜相对于纯 PEDOT:PSS 薄膜具有肉眼可见的更快的变色速度[18]。

除 WO_3 外, 其他过渡金属氧化物也能和 PEDOT:PSS 协同作用提高电致变色性能。2020 年, Futsch 等人将多元醇法合成的 V_2O_5 与 PEDOT:PSS 以不同的重量百分比($\text{V}_2\text{O}_5\text{wt}\%$)机械混合, 采用沉积法制备了复合薄膜, 复合沉积膜的颜色范围从 PEDOT:PSS 的蓝色到 V_2O_5 的橙色, 具有优良的反射率调制($\Delta R \approx 20.5\%$, 550 nm)和良好对比度[19]。2019 年, Mjejri、Levasseur 等人研究了 PEDOT:PSS/ Fe_2O_3 薄膜的电致变色性能, 复合膜实现了由蓝到红的秒级快速可逆切换[20] [21]。2014 年, Lu 等人报道了用溶胶-凝胶辅助电聚合法制备 PEDOT:PSS/ TiO_2 纳米复合膜。复合膜与 PEDOT:PSS 薄膜相比具有更高的光学对比度和更好的稳定性[22]。

不同过渡金属氧化物/PEDOT:PSS 体系性能的提升的具体数据见表 1:

Table 1. Electrochromic properties of different transition metal oxide/PEDOT:PSS systems

表 1. 不同过渡金属氧化物/PEDOT:PSS 体系的电致变色性能

无机/PEDOT:PSS 体系	$\Delta R_{\text{max}}/\Delta T_{\text{max}}$ (%)	响应时间(s)	波长(nm)	着色效率(cm^2C^{-1})	参考文献
WO_3 /PEDOT:PSS	/	2.0/2.7	600	227	[16]
	63	5.71/5.59	632	74.6	[17]
V_2O_5 /PEDOT:PSS	20.5	/	550	/	[19]
Fe_2O_3 /PEDOT:PSS	22	/	650	37	[20]
TiO_2 /PEDOT:PSS	40	/	610	/	[22]

3.2. 有机物/PEDOT:PSS 体系提升电致变色性能

有机物掺杂是构建有机物/PEDOT:PSS 体系的常规思路, 2021 年, Jiang 等人采用原位电化学聚合法制备了 PEDOT 复合膜。采用 EMI-TFSI 作为离子液体掺杂剂加入 PEDOT:PSS 中, 通过电沉积制备了 PEDOT:PSS/EMI-TFSI 薄膜, PEDOT:PSS/EMI-TFSI 膜具有较大的离子扩散系($1.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)、较宽的最大光调制幅度(43.48%)和较短的响应时间(显色/褪色响应时间 = 1.2 s/2s), 着色效率($189.86 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$)高于普通 PEDOT:PSS 薄膜。离子液体的掺杂提升了电致变色性能[23]; 2008 年, Fabretto 等人加入线性二元醇后, 在 PEDOT-PSS 薄膜的电导率提高了 900 倍的同时, 增强导电性 PEDOT:PSS 构建的 ECD 的着色响应时间降低, 漂白响应时间和最大光调制幅度保持不变[24]。

除了有机掺杂外, 构建多层有机/PEDOT 体系提升电致变色性能是近年来的新思路, PEDOT 作为聚噻吩衍生物, 其起始氧化电位低于聚噻吩, 在通常情况下在 ECD 中的作为阴极着色层。此时在阳极使用聚合物阳极电致变色材料与 PEDOT 共同组建的 ECD 性能在提升 ECD 电致变色性能的同时保持 ECD 的柔性。2021 年, Kuo 等人将 3,6-二(2-噻吩基)吡啶(DTC)、2,2'-双噻吩(BTP)和 2-(2-噻吩基)呋喃(TF)按不同单体进料比合成了五种共聚物 PDTC、P(DTC-co-BTP)、P(DTC-co-BTP2)、P(DTC-co-TF)或 P(DTC-co-TF2), 将这些共聚物作为阳极电致变色层, PEDOT:PSS 膜作为阴极电致变色层制备聚合物电

致变色器件，五种器件均表现出优异的电致变色性能[25]。

除了构建多层有机结构外，直接将聚合物与 PEDOT:PSS 合成为新的共聚物，也是提升 PEDOT:PSS 电致变色器件的性能的方法。2019 年，Lv 等人通过电化学聚合合法制备了 PBOPEQ/PEDOT:PSS 薄膜。扫描电镜图像和超声实验表明，与 PBOPEQ 薄膜相比，PBOPEQ/PEDOT:PSS 薄膜具有更好的成膜能力和与 ITO 电极的界面粘附能力。使用 PBOPEQ/PEDOT:PSS 薄膜组成的 ECD 相较于 PBOPEQ 薄膜具有更优的电致变色性能。前者在 678 nm 下的光学对比度 $\Delta T \approx 40\%$ ，着色效率 $CE \approx 230 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 具有优异的循环稳定性和记忆性能。性能的提升归因于 PEDOT:PSS 促进了电致变色过程中的电荷转移过程，增强了离子掺杂/去掺杂性能[26]；与 PEDOT:PSS 组成的共聚物不仅能提升电致变色性能，一些与 PEDOT:PSS 组成共聚物可能兼具电致变色性能与其他特性。2014 年，Li 等人以荧光素(荧光黄 FYGG)为功能性共掺杂剂，通过化学氧化聚合合法合成了一种新型的 PEDOT:PSS 复合材料。所制备的复合材料具有荧光和电致变色双功能，PEDOT:PSS-FYGG 复合薄膜从还原态的绿色转变为氧化态的蓝绿色，着色/漂白响应时间分别为 1.77 s/1.78s [27]；有机/PEDOT:PSS 体系性能的提升的具体数据见表 2：

Table 2. Electrochromic properties of different organics/PEDOT:PSS systems
表 2. 不同有机物/PEDOT:PSS 体系的电致变色性能

有机/PEDOT:PSS 体系	$\Delta R_{\max}/\Delta T_{\max}$ (%)	响应时间(s)	波长(nm)	着色效率(cm^2C^{-1})	参考文献
EMI-TFSI/PEDOT:PSS	43.48	1.2/2.0	/	189.86	[23]
线性二元醇/PEDOT:PSS	45	4.0/4.0	/	/	[24]
PDTC/PEDOT:PSS	37.9	3.1/1.2	860	125.8	
P(DTC-co-BTP)/PEDOT:PSS	61.6	3.1/1.0	875	141.5	
P(DTC-co-BTP2)/PEDOT:PSS	68.4	1.9/1	855	159.4	[25]
P(DTC-co-TF)/PEDOT:PSS	67.3	3.4/1.8	870	161.6	
P(DTC-co-TF2))/PEDOT:PSS	56.1	3.1/1.2	855	152.9	
PBOPEQ/PEDOT:PSS	39.66	0.689/0.836	678	230	[26]
FYGG/PEDOT:PSS	12	1.77/1.78	640	/	[27]

3.3. 其他提升 PEDOT:PSS 电致变色性能的方法

上述介绍的提升 PEDOT:PSS 电致变色器件性能的研究多聚焦材料分子组成层面，通过优化器件的微观结构方面报道用于提升性能。2022 年，Zhao 等人通过报道了一种新型的 $\text{W}_{17}\text{O}_{47}/(\text{NaWO}_3)@\text{PEDOT:PSS}$ 三维导电网络，相较于传统的 $\text{WO}_3@\text{PEDOT:PSS}$ 结构，新型结构有效优化了载流子传输路径，该结构制成的薄膜具有优异的最大光调制幅度(633 nm 处 79.7%)，长循环寿命(12400 次循环光调制幅度保留 76%)，微观结构优化对电致变色性能提升极为显著[28]。

4. PEDOT:PSS 作为 ECD 的柔性透明电极

柔性透明电极(FTE)在穿戴传感器，太阳能电池电极，植入式医疗仪器和电致变色器件等柔性光电材料领域具有广泛的应用[29] [30] [31]。氧化铟锡(ITO)由于其优异的透明度和高导电性，常用作柔性透明电极，但 ITO 的主要缺点是其固有的脆性，这使得 ITO 涂层与柔性基板兼容性不强，导致基于 ITO 的柔性器件的耐久性差，从而阻碍柔性电致变色器件在可穿戴设备领域的发展。PEDOT:PSS 由于其良好的溶液加工性和机械特性被视为可替代 ITO 的透明电极材料，但未处理的 PEDOT:PSS 电导率较低，可以通过各种方法优化，将优化后的 PEDOT:PSS 应用于柔性电致变色器件，提升器件的性能。

PEDOT:PSS 结合纳米金属线构成柔性透明电极的方式是研究的热点，常见的纳米金属线有银纳米线

(AgNW)、铜纳米线(CuNM),这类材料在触控屏中较为常用,其方阻与稳定性都优于 ITO,其缺点主要是线性排列后的透明度不及 ITO,并且这类薄膜的光学性能往往较差,但经过优化后,如结合 PEDOT:PSS 等方式,其柔性和透光率能明显提高。2019 年,Shinde 等人运用低成本的棒涂法和旋涂法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上制备了基于银纳米线和 PEDOT:PSS 的高性能柔性 TCE (17.66 Ω/sq , 在 550 nm 处透光率为 93.73%)应用 PEDOT:PSS/AgNW/PET 电极的柔性 ECD 的最大光调制幅度在 700nm 处为 79.62%,在-1.5 至 0 V 的范围内的显色效率为 46.84 cm^2C^{-1} [32]。2018 年, Kim 等人采用喷涂法制备了基于 AgNW 和 PEDOT:PSS 的透明导电电极。混合电极显示出比 AgNW 更低的片阻(10 Ω/sq)。将混合电极用于 ECD,与传统的 ITO 电极 ECD 相比,混合电极 ECD 具有更快的响应速度、更高的着色效率[33]。2018 年, Ginting 等人通过添加低温合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和聚乙烯亚胺乙氧基化物(PEIE)复合材料作为新型中间层,开发了基于 AgNW/PEDOT:PSS 的简单且经济的 TCE 制备方法[34]。同年, Keersmaecker 使用硝酸和乙酸处理的 PEDOT:PSS 刮刀涂层,薄膜的电导率提高到 2000 S/cm,透光率为提高到了 95% [35]。2017 年, Choi 等人使用干沉积法制备了 $\text{TiO}_2/\text{AgNW}/\text{PEDOT:PSS}$ 复合膜,复合膜的片阻为 23 Ω/sq ,将离子液体 EMIM-TFSI 作为电解质注入 EC 装置。着色状态和漂白状态之间的透光率之差在 630 nm 处为 23%,着色效率为 127.83 cm^2C^{-1} [36]。

提升 PEDOT:PSS 柔性透明电极性能的方法见表 3:

Table 3. Method for improving the performance of PEDOT:PSS flexible transparent electrode

表 3. 提升 PEDOT:PSS 柔性透明电极性能的方法

材料组合	处理方法	电极电阻或电导率	透光率(%)	最大透光率所在波长(nm)	器件性能	参考文献
AgNW/PEDOT:PSS	棒涂和旋涂法	17.66 Ω/sq	93.73	550	$\Delta T_{\text{max}} = 79.62\%$	[32]
	机械共混法	10 Ω/sq	85	550	$\text{CE} = 195 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$	[33]
	中间层辅助法	45 Ω/sq	86	633	$\text{CE} = 517 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$	[34]
/	硝酸、乙酸处理法	2000 S/cm	95	/	$\Delta T_{\text{max}} = 77\%$	[35]
$\text{TiO}_2/\text{AgNW}/\text{PEDOT:PSS}$	干沉积法	23 Ω/sq	41.6	630	$\Delta T_{\text{max}} = 79.62\%$, $\text{CE} = 127.83 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$	[36]

5. PEDOT:PSS 在 ECD 中的创新应用

近几年,柔性可穿戴设备和智能家居行业的高速发展, PEDOT:PSS 也被应用在柔性变色织物,智能变色窗,智能变色纸张等器件中。

2022 年, Eom 等人采用喷涂工艺制备了易变形、高耐用的电致变色织物器件(ECFDs)。在聚酯织物上采用逐层的结构制成 ECFD,由电极、电致变色、电解质和保护层组成。将银纳米线与 PEDOT:PSS 混合作为导电电极,制备的 ECFD 除了具有优异的电致变色性能外,还具有弯曲、扭曲稳定性以及防水性 [37],这项研究在智能服饰方面有很好的应用前景。2018 年, Lang 等人使用涂有 PEDOT:PSS 的透明木复合材料作为透明导电电极制备了 ECD 显示出由无色漂白状态到品红色的可逆颜色变化,驱动电压只需要 0.8 V,透明木复合材料具有高强度、高韧性、隔热性能和优异的透光性,结合 PEDOT:PSS 制成的智能变色窗为取代传统玻璃用于智能漫射窗提供了思路[38]。2016 年, Malti 等人基于纤维素复合材料,将光散射材料嵌入 PEDOT:PSS 中,制备了厚度为 50 至 500 μm 电致变色纸状电极,纸状电极无需基底,纤维素纳米原纤维被用于制造独立的电致变色材料,中性状态下为白色,还原时可以变为蓝色[39]。

6. 结语

本文综述了 PEDOT:PSS 在电致变色器件中的应用研究进展,当 PEDOT:PSS 作为 ECD 的电致变色

材料时, 无机/有机-有机混合体系能很好地优化 ECD 的性能; 当 PEDOT:PSS 应用于 ECD 的柔性透明电极时, 银纳米线/PEDOT:PSS 的组合是替代 ITO 电极的更好选择。一系列的创新应用印证了 PEDOT:PSS 在柔性变色器件领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Monk, P., Mortimer, R. and Rosseinsky, D. (2007) *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge University Press, New York, 1-7. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511550959>
- [2] Gu, H.X., Guo, C.S., Zhang, S.H., et al. (2018) Highly Efficient, Near-Infrared and Visible-Light Modulated Electrochromic Devices Based on Polyoxometalates and $W_{18}O_{49}$ Nanowires. *ACS Nano*, **12**, 559-567. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07360>
- [3] Fang, H.J., Zheng, P.Y., Ma, R., et al. (2018) Multifunctional Hydrogel Enables Extremely Simplified Electrochromic Devices for Smart Windows and Ionic Writing Boards. *Materials Horizons*, **5**, 1000-1007. <https://doi.org/10.1039/C8MH00856F>
- [4] Jia, H.X., Cao, X. and Jin, P.S. (2020) Advances in Inorganic All-Solid-State Electrochromic Materials and Devices. *Journal of Inorganic Materials*, **35**, 511-524. <https://doi.org/10.15541/jim20190305>
- [5] Wang, J.L., Lu, Y.R., Li, H.H., et al. (2017) Large Area Co-Assembly of Nanowires for Flexible Transparent Smart Windows. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 9921-9926. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03227>
- [6] Chen, X.D., Rogers, J.A., Lacour Stéphanie, P., et al. (2019) Materials Chemistry in Flexible Electronics. *Chemical Society Reviews*, **48**, 1431-1433. <https://doi.org/10.1039/C9CS90019E>
- [7] Wei, W., Man, W., Ma, J.M., et al. (2018) Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, **4**, Article ID: 1800185. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>
- [8] Mortimer, R. and Roger, J. (2011) Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research*, **41**, 241-268. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
- [9] 庄碧莹, 汪浩, 张倩倩, 等. 电致变色材料的研究与应用进展[J]. 北京工业大学学报, 2020, 46(10): 1091-1102.
- [10] Tang, X., Chen, G., Li, Z., et al. (2020) Structure Evolution of Electrochromic Devices from “Face-to-Face” to “Shoulder-by-Shoulder”. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 11042-11051. <https://doi.org/10.1039/D0TC01132K>
- [11] Peng, R., Wan, Z., Song, W., et al. (2019) Improving Performance of Non-Fullerene Organic Solar Cells over 13% by Employing Silver Nanowires Doped PEDOT:PSS Composite Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 42447-42454. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16404>
- [12] Verma, A., Singh, D.P., Bakhshi, A.K., et al. (2003) Influence of Aging and Composition of the Precursor Sol on the Properties of CeO_2 - TiO_2 Thin Films for Electrochromic Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 2501-2512. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.07.002>
- [13] Rekha, S., Joseph, T., Sengottaiyan, M., et al. (2017) ITO-Free Solution-Processed Flexible Electrochromic Devices Based on PEDOT:PSS as Transparent Conducting Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 19427-19435. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09476>
- [14] 邸永跃, 施肖锋, 高维濂, 贾梦伟, 张婕. 基于银纳米线透明电极制备柔性电致变色器件[J]. 液晶与显示, 2022, 37(6): 694-702.
- [15] 崔颖, 马俊. PEDOT:PSS 薄膜导电性能优化的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2022, 40(3): 149-152.
- [16] Deepa, M., Srivastava, A.K., Sood, K.N., et al. (2008) Nanostructured Tungsten Oxide-Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene, Poly(styrenesulfonate) Hybrid Films: Synthesis, Electrochromic Response, and Durability Characteristics. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, D703-D710. <https://doi.org/10.1149/1.2975388>
- [17] Kalagi, S.S., Dalavi, D.S., Mali, S.S., et al. (2012) Study of Novel WO_3 -PEDOT:PSS Bilayered Thin Film for Electrochromic Applications. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **4**, 1145-1154. <https://doi.org/10.1166/nnl.2012.1452>
- [18] Boyadjiev, S.I., Manduca, B., Szucs, J., et al. (2016) WO_3 Nanoparticles and PEDOT:PSS/ WO_3 Composite Thin Films Studied for Photocatalytic and Electrochromic Applications. *Journal of Physics: Conference Series*, **700**, Article ID: 012019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/700/1/012019>
- [19] Futsch, R., Mjejri, I., Rakotozafy, H., et al. (2020) PEDOT:PSS- V_2O_5 Hybrid for Color Adjustment in Electrochromic Systems. *Frontiers in Materials*, **7**, 78. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00078>
- [20] Mjejri, I. and Rougier, A. (2020) PEDOT:PSS/ Fe_2O_3 as Hybrid Composite Film for Tuning Color in Electrochromism.

- Materials Today: Proceedings*, **33**, 2470-2473. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.338>
- [21] Levasseur, D., Mjejri, I., Rolland, T., *et al.* (2019) Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices. *Polymers*, **11**, 179. <https://doi.org/10.3390/polym11010179>
 - [22] Lu, J., Song, H., Li, S., *et al.* (2015) A Poly(3,4-ethylenedioxythiophene, poly(styrene sulfonic acid)/Titanium Oxide Nanocomposite Film Synthesized by Sol-Gel Assisted Electropolymerization for Electrochromic Application. *Thin Solid Films*, **584**, 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.008>
 - [23] Jiang, H.Y., Wu, W., Chang, Z.G., *et al.* (2021) *In Situ* Polymerization of PEDOT:PSS Films-Based on EMI-TFSI and the Analysis of Electrochromic Performance. *e-Polymers*, **21**, 722-733. <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0073>
 - [24] Fabretto, M., Hall, C., Vaithianathan, T., *et al.* (2008) The Mechanism of Conductivity Enhancement in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic) Acid Using Linear-Diol Additives: Its Effect on Electrochromic Performance. *Thin Solid Films*, **516**, 7828-7835. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.04.099>
 - [25] Kuo, C.W., Chang, J.C., Chang, J.K., *et al.* (2021) Electrosynthesis of Electrochromic Polymer Membranes Based on 3,6-di(2-thienyl)carbazole and Thiophene Derivatives. *Membranes*, **11**, 125. <https://doi.org/10.3390/membranes11020125>
 - [26] Lv, X.J., Bi, Q., Tameev, A., *et al.* (2020) A New Green-to-Transmissive Polymer with Electroactivepoly(3,4-ethylene-dioxythiophene, poly(styrene sulfonate)as an Interface Layer for Achieving High-Performance Electrochromic Device. *Journal of Polymer Science*, **58**, 937-947. <https://doi.org/10.1002/pol.20190284>
 - [27] Li, X. and Li, C. (2014) Synthesis and Electrochromic Properties of Fluorescent PEDOT/PSS Composite. *Applied Mechanics and Materials*, **665**, 300-306. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.665.300>
 - [28] Zhao, Q., Wang, J.K., Ai, X.H., *et al.* (2022) Three-Dimensional Knotting of W₁₇O₄₇@PEDOT:PSS Nanowires Enables High-Performance Flexible Cathode for Dual-Functional Electrochromic and Electrochemical Device. *InfoMat*, **4**, e12298. <https://doi.org/10.1002/inf2.12298>
 - [29] Nah, Y.C., Choi, W.S., Kim, D.Y., *et al.* (2008) Preparation and Electrochromic Properties of Spin Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayer Films Composed of PEDOT:PSS and PAH. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **92**, 1547-1551. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.001>
 - [30] Pacios, R., Marcilla, R., Pozo-Gonzalo, C., *et al.* (2007) Combined Electrochromic and Plasmonic Optical Responses in Conducting Polymer/Metal Nanoparticle Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**, 2938-2941. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.623>
 - [31] Ma, C.A., Liu, H.L., Teng, C., *et al.* (2020) Wetting-Induced Fabrication of Graphene Hybrid with Conducting Polymers for High-Performance Flexible Transparent Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 55372-55381. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15734>
 - [32] Shinde, M.A. and Kim, H. (2019) Flexible Electrochromic Device with Simple Solution Processed Stable Silver Nanowire Based Transparent Conductive Electrodes. *Synthetic Metals*, **254**, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.05.017>
 - [33] Kim, K.W., Lee, S.B., Kim, S.H., *et al.* (2018) Spray-Coated Transparent Hybrid Electrodes for High Performance Electrochromic Devices on Plastic. *Organic Electronics*, **62**, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.07.033>
 - [34] Ginting, R.T., Ovhal, M.M., Kang, J.W., *et al.* (2018) A Novel Design of Hybrid Transparent Electrodes for High Performance and Ultra-Flexible Bifunctional Electrochromic-Supercapacitors. *Nano Energy*, **53**, 650-657. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.016>
 - [35] De Keersmaecker, M., Lang, A.W., Osterholm, A.M., *et al.* (2018) All Polymer Solution Processed Electrochromic devices: A Future without Indium Tin Oxide? *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 31568-31579. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10589>
 - [36] Choi, D., Lee, M., Kim, H., *et al.* (2017) Fabrication of Transparent Conductive Tri-Composite Film for Electrochromic Application. *Applied Surface Science*, **425**, 1006-1013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.076>
 - [37] Sinha, S., Daniels, R., Yassin, O., *et al.* (2022) Electrochromic Fabric Displays from a Robust, Open-Air Fabrication Technique. *Advanced Materials Technologies*, **7**, Article ID: 2100548. <https://doi.org/10.1002/admt.202100548>
 - [38] Lang, A.W., Li, Y.Y., De Keersmaecker, M., *et al.* (2018) Transparent Wood Smart Windows: Polymer Electrochromic Devices Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene, poly(styrene sulfonate) Electrodes. *ChemSusChem*, **11**, 854-863. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702026>
 - [39] Malti, A., Brooke, R., Liu, X.J., *et al.* (2016) Freestanding Electrochromic Paper. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 9680-9686. <https://doi.org/10.1039/C6TC03542F>