

聚苯胺基电致变色器件的光谱多波段兼容与解耦调制机理、优化策略及展望

吴族铭^{1,2}, 唐莎莎^{1,2,3*}, 侯瑞^{1,2,3}, 周桂明^{1,2}, 陈雷^{1,2}, 杨玉浩^{1,2}, 梁冬冬^{1,2}, 崔红艳^{1,2}

(1. 山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031; 2. 山东省超材料与电磁调控技术重点实验室(筹), 山东 济南 250061; 3. 济南市电磁功能材料重点实验室(筹), 山东 济南 250031)

摘要: 聚苯胺(PANI)基电致变色器件凭借其在可见光-红外波段独特的光学可调特性, 已成为多光谱兼容调控和波段解耦调制领域的研究热点。文章从PANI在不同波段变色/变发射率机理出发, 阐明PANI具有多波段兼容调制的本征优势以及波段解耦调制所面临的关键瓶颈。针对PANI的多波段兼容性能, 总结掺杂工程、微纳结构设计和器件构型协同优化三类核心性能提升策略。针对PANI基器件的解耦调制能力, 梳理基于功能分区的主流解耦调控方法。最后, 凝练该领域当前面临的挑战并对未来发展方向进行展望。

关键词: 聚苯胺; 多波段兼容; 解耦调制; 电致变色; 电致变发射率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)07-0187-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.07.034

Mechanism, Optimization Strategy and Prospect of Multi-band Spectral Compatibility and Decoupling Modulation for Polyaniline-based Electrochromic Devices

WU Zuming^{1,2}, TANG Shasha^{1,2,3*}, HOU Rui^{1,2,3}, ZHOU Guiming^{1,2}, CHEN Lei^{1,2},
YANG Yuhao^{1,2}, LIANG Dongdong^{1,2}, CUI Hongyan^{1,2}

(1. Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Shandong Key Laboratory of Metamaterials and Electromagnetic Regulation Technology (Under construction), Jinan 250061, China; 3. Jinan Key Laboratory of Electromagnetic Functional Materials (Under construction), Jinan 250031, China)

Abstract: Polyaniline (PANI)-based electrochromic devices have become a research hotspot in the fields of multispectral compatible regulation and band-decoupled modulation, owing to their unique optically tunable characteristics in the visible-infrared spectral range. Starting from the coloration/emissivity variation mechanisms of PANI in different wavebands, the review elucidated the intrinsic advantages of PANI for multispectral compatible modulation and the critical bottlenecks faced in band-decoupled modulation. Regarding the multispectral compatible performance of PANI, three core strategies for performance enhancement were summarized: Doping engineering, micro/nanostructure design, and synergistic optimization of device configuration. Concerning the decoupled modulation capability of PANI-based devices, mainstream decoupled regulation methods based on functional partitioning were systematically reviewed. Finally, the current challenges in this field were distilled, and future development directions were prospected.

Keywords: PANI; Multispectral compatibility; Decoupled modulation; Electrochromism; Electroemissivity switching

随着可见光、红外及雷达等多光谱探测手段的快速发展, 现代光电侦察技术正面临着日益严峻的挑战。传统隐身涂料或伪装网具有固定的光学与热学特征, 仅能在特定背景下实现被动隐匿, 无法在动态环境中实时调整自身光

谱特征, 以适应变化的环境背景^[1]。因此, 开发能够主动适应周围环境的自适应伪装材料, 已成为军事防护领域极具挑战性的前沿课题。

电致变色(EC)技术通过外加电场驱动材料发生可

收稿日期 Submitted date 2026-01-06; 修回日期 Revised date 2026-02-15; 录用日期 Accepted date 2026-03-28

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2024QE293); 山东省重点研发计划项目(2025JMRH0204)

*联系人, redshasha@126.com

引用本文: 吴族铭, 唐莎莎, 侯瑞, 等. 聚苯胺基电致变色器件的光谱多波段兼容与解耦调制机理、优化策略及展望[J]. 塑料科技, 2026, 54(7): 187-192.

Citation: WU Z M, TANG S S, HOU R, et al. Mechanism, optimization strategy and prospect of multi-band spectral compatibility and decoupling modulation for polyaniline-based electrochromic devices[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(7): 187-192.

逆的电化学氧化还原反应,从而改变其光学性质(颜色、透射率或发射率等)^[2],为动态伪装提供理想的解决方案。在众多电致变色材料中,聚苯胺(PANI)因其独特的质子耦合氧化还原机制、多色可逆切换能力、合成简便、成本低廉及良好的环境稳定性而受到广泛关注^[3]。在不同氧化态下,PANI能够呈现从黄色到绿色的颜色变化,与林地、沙漠等典型战场背景高度匹配。此外,PANI的极化子/双极化子在电化学氧化还原过程中的形成与湮灭,不仅决定其可见光吸收特性,也直接影响红外波段的自由载流子吸收,从而赋予其红外发射率动态调控能力。这种天然的多波段响应特性,使PANI成为构建多光谱兼容伪装材料的理想候选体系^[4-5]。然而,正是同一物理机制的驱动导致可见光颜色变化与红外发射率调控之间的天然耦合。当材料从还原态(黄色)向氧化态(绿色)转变时,极化子浓度增加,可见光区出现新的吸收峰,同时红外区的自由载流子吸收增强,发射率升高,两者同步变化^[6]。这种耦合限制了伪装策略的灵活性,例如无法在林地背景下实现“绿色可见光”与“低红外发射率”的最佳组合。为此,近年来研究人员积极探索打破这种耦合的途径,通过材料或器件结构的复合设计,利用不同材料或结构实现不同波段的独立解耦调制,打破可见光-红外波段的固有耦合,实现可见光颜色与红外发射率状态的独立编程与任意组合,即实现可见光与红外波段的“解耦调制”,以拓展PANI基电致变色/变发射率器件在光热调控、多频谱伪装中的应用边界。

本文基于PANI可见光变色与红外发射率调制机理的差异,阐明实现多波段兼容调制的本征可行性,系统梳理PANI基器件多波段兼容性能的主要提升策略与研究进展。文章深入剖析可见光显色调控与红外发射率调控在独立解耦调制中遇到的技术瓶颈及有效设计方案,梳理当前仍难以实现完全解耦的核心痛点及基于功能分区的主流解耦调控方法,凝练了该领域面临的挑战并展望未来发展方向,旨在为后续相关研究提供参考。

1 PANI的多波段调制基本原理

1.1 可见光波段电致变色机理

PANI的电致变色行为源于其独特的质子耦合氧化还原机制。PANI分子链由苯环和醌环交替构成,具有3种典型的氧化还原态:完全还原态(LB,黄色)、半氧化半还原态(ES,绿色/深绿色)以及完全氧化态(PN,蓝色/紫色)^[7]。在外加电压驱动下,PANI发生质子化与去质子化过程,伴随阴离子的嵌入与脱出,导致分子链中极化子和双极化子浓度变化,从而改变材料的能带结构和光学吸收特性^[8]。这种颜色变化可覆盖400~700 nm的可见光范围,与植被、土壤、沙漠等自然背景色高度匹配,为PANI在可见光伪装领域的应用奠定基础。

1.2 红外发射率调控机理

除在可见光区具有电致变色特性外,PANI在中远红外波段(3~5 μm 和8~14 μm)同样表现出可调控的红外发射

率。根据Stefan-Boltzmann定律,物体的红外辐射强度(P)与其发射率(ϵ)和温度(T)的四次方成正比,因此通过电压调控PANI的红外发射率,可实现目标热辐射特征的动态控制^[9]。红外发射率调控的物理本质在于PANI中极化子和双极化子在电化学氧化还原过程中的形成与湮灭^[10]。这一过程改变了材料的载流子浓度,进而影响其在红外波段的介电常数和吸收系数。PANI在氧化态(ES盐态)时,极化子浓度升高,红外吸收增强,发射率升高;在还原态(LB态)时,极化子浓度较低,发射率相应降低。这种由极化子动力学驱动的红外调制机制,使PANI具备在红外波段的动态调控能力。

2 多波段兼容性能提升策略

2.1 掺杂工程

2.1.1 质子酸掺杂

PANI通常由苯胺单体在酸性水溶液中通过氧化聚合制得。与其他导电聚合物不同,其掺杂机制具有独特的可逆性,材料的导电与绝缘状态同时取决于掺杂程度和分子链的氧化态。在未掺杂状态下,PANI分子链中的 π 电子被局域在共轭结构内,难以自由移动,因此整体呈现绝缘性。当进入酸性介质进行掺杂时,质子酸电离出的 H^+ 与PANI分子链上的亚胺氮原子结合,使链段质子化,从而在分子链上形成带有未配对电子的极化子作为载流子。同时,酸根阴离子嵌入聚合物链间维持电中性。这一可逆的掺杂/脱掺杂过程能够有效调控 π 电子的离域范围,进而改变PANI在可见光到红外波段的吸收和反射特性^[11]。PANI在掺杂过程中出现3种极化子构型,其中醌式结构对应的双极化子为绝缘态,苯式结构中的单极化子为导电态,而介于二者之间的苯式双极化子则属于不稳定的中间态,无法稳定存在,不断生成并迅速分解。图1为不同状态PANI之间的转化过程^[12]。正是依靠极化子构型之间的动态转化,PANI得以在导电态与绝缘态之间往复切换,并同步引起其在红外波段光谱性能的相应变化^[13]。

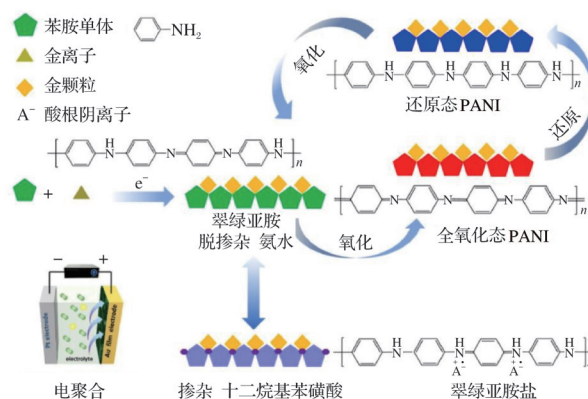


图1 不同状态PANI之间的转化过程

Fig.1 Transformation process between PANI in different states

掺杂酸的种类与结构直接决定PANI的导电性、电化学活性及光学性能^[14]。无机酸(如 H_2SO_4 ^[15-17]、 HClO_4 ^[10])分

子尺寸小、扩散快、制备便捷;而有机酸,如樟脑磺酸(CSA)^[18-19]、十二烷基苯磺酸(DBSA)^[20],因酸根离子体积较大,能够显著增强分子链内 π 电子离域和共轭程度,更有利于实现可见光颜色和红外发射特性的精准调控^[21]。此外, HUANG等^[22]利用具有立体结构的对甲苯磺酸(pTSA)构建了高度定向、大层间距的片状PANI薄膜,有效提高了离子扩散能力,扩大了反应面积。XU等^[23]开发了 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 多元酸共掺杂PANI薄膜,将8~14 μm 波段的红外发射率调制能力提升至0.47。因此,通过多元酸共掺杂及酸根离子结构设计可同时优化PANI在可见光区的颜色精准调控能力与红外波段的高发射率调制幅度,最终实现可见-红外多波段兼容的调制能力。

2.1.2 金属离子掺杂

金属离子(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})可与PANI主链上的亚胺氮原子形成配位,调节极化子和双极化子的分布与迁移,增强红外调控能力。2022年, QIN等^[24]将 Cu^{2+} 与PANI掺杂,发现8~14 μm 波段的 $\Delta\epsilon$ 从0.24提升至0.32。 Zn^{2+} 与质子酸共掺杂策略也取得突破性进展。2025年, ZHANG等^[25]报道的 Zn^{2+} 共掺杂PANI电致变色器件在8~14 μm 波段实现了 $\Delta\epsilon=0.65$ 的超高红外发射率调制,经1 000次连续电化学开关循环后,发射率调制保留率仍达98%。机理分析表明, Zn^{2+} 通过分子链内和链间的配位网络与PANI形成协同强化作用,不仅促进了电子离域化和极化子密度提升,还增强了分子链间的相互作用,从而同时改善了红外调制范围和电化学稳定性。此外,稀土金属离子因其独特的4f电子结构,在掺杂PANI时展现出与普通过渡金属离子不同的协同效应。过渡金属离子主要利用最外层d轨道参与配位,而稀土离子主要利用内层且屏蔽效应强的4f轨道,形成更稳定的配合物^[26]。WANG等^[27]以 Ce^{4+} 掺杂PANI,发现 Ce^{4+} 可诱导PANI形成突触状结构,并有效减小最高占据分子轨道-最低未占据分子轨道(HOMO-LUMO)之间的能级差,使8~14 μm 红外发射率调制幅度 $\Delta\epsilon$ 高达0.58,器件具备超1 000次的循环稳定性。

2.1.3 共聚改性

共聚改性可在分子层面引入官能团或设计PANI的网络拓扑结构,使长链聚合物具有显著不同的电聚合行为、表面微观形貌和红外发射率调控能力。例如,将三聚氯氰^[28]引入PANI分子骨架,可形成具有三叉星形拓扑结构的分子网络。这种三维支化分子构型增加了PANI链段的有序排列,扩大了分子链间的离子传输通道,从而将8~14 μm 平均调制范围提高至0.69(PANI器件为0.47)。XIONG等^[29]以三苯胺为核与苯胺共聚,构筑的星形聚苯胺(SPANI)离子扩散系数较线性PANI提升近400倍,极大提高了响应速度与循环稳定性。ZHANG等^[30]将钴酞菁(CoPC)与苯胺共聚,形成的结构提供了快速电荷转移通道,使阻抗降低38.5%,电容提升16.5%。同时,该结构作为电荷缓冲中心,抑制了主链降解,显著提升了循环稳定性。

2.2 微纳结构设计

2.2.1 PANI纳米结构设计

多孔结构能增大PANI的比表面积和电化学活性位点密度,缩短离子扩散路径,从而提升极化子浓度的调控效率。HUANG等^[22]通过pTSA掺杂制备了高度定向的片状PANI薄膜,其层间大间距和无序平面结构有效促进了离子的快速嵌入与脱出。ZHANG等^[31]采用聚醚砜梯度多孔膜(GPM)作为PANI负载基底,使PANI沿膜厚方向呈现孔隙率的梯度分布,表层致密可以保证机械强度,底层疏松可以容纳离子存储。该器件在8~14 μm 波段实现了 $\Delta\epsilon=0.56$ 的发射率调制,2 000次循环后仍保持71%的初始调制幅度。ZHANG等^[32]采用原位自起皱方法在聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底上合成具有褶皱微结构的PANI薄膜。该结构增强了增透减反效应,促进了更完全的氧化还原反应,使器件在8~14 μm 波段实现 $\Delta\epsilon=0.375$ 的发射率调控、1.8 s/2.6 s的超快响应及8.9 $^{\circ}\text{C}$ 的辐射温控能力,性能较平坦PANI膜显著提升。

2.2.2 低维材料复合

将PANI与具有电致变色或其他功能特性的低维材料复合是实现性能协同增强的有效策略。这类复合体系充分利用无机材料(如 TiO_2 ^[33-36]、 WO_3 ^[37-38]、 MnO_2 ^[39-41]等)的高稳定性和PANI的柔韧性及快速响应特性。结合不同制备方式,可设计合成多样化的复合微纳结构,带来不同的增益效果。总体而言,纳米颗粒可辅助形成多孔或连续通道结构,扩大离子传输通道,同时抑制PANI长链在长期离子嵌入/脱嵌过程中的结构坍塌,延长循环寿命。此外, TiO_2 颗粒可减小PANI的HOMO-LUMO能级差,促进电子激发与极化子形成。图2为不同状态下材料的最高占据轨道和最低空轨道分布^[34]。 MnO_2 则可协同贡献赝电容,赋予器件优异的储能性能,拓宽PANI基器件的应用范围。表1为常见的无机氧化物/PANI复合策略。

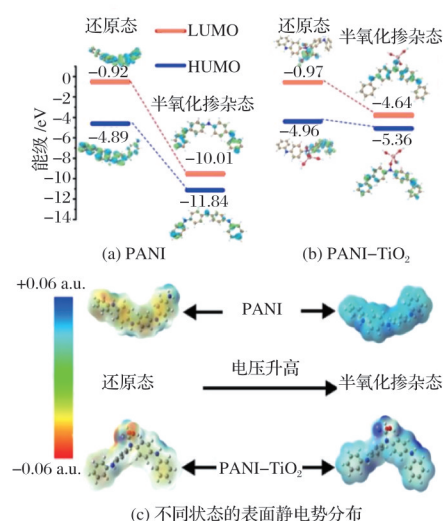


图2 不同状态下材料的最高占据轨道和最低空轨道分布
Fig.2 Distribution of highest occupied orbit and lowest occupied orbit of materials in different states

表1 常见的无机氧化物/PANI复合策略

Tab.1 Common composite strategies of inorganic oxide/PANI

复合材料体系	制备方式	结构特征	性能参数	文献来源
TiO ₂ /PANI	水热法制备TiO ₂ +化学合成PANI+混合旋涂	PANI包覆TiO ₂ 纳米棒的 蜂窝多孔结构	633 nm处光学调制幅度提升54.20%	XIONG等 ^[33]
TiO ₂ /PANI	溶胶-凝胶法制备TiO ₂ +电聚合制备PANI	TiO ₂ 颗粒均匀嵌入PANI骨架的 均匀多孔结构	612 nm处光学调制幅度提升约20.00%; 2.5~25.0 μm全波段Δε=0.61	QIN等 ^[34]
TiO ₂ /PANI	水热法制备TiO ₂ +TiO ₂ 喷涂+电聚合PANI	海胆状多孔结构	600 nm处光学调制幅度达76.90%; 面电容优异	ZHANG等 ^[36]
W ₁₈ O ₄₉ /PANI	溶剂热法制备W ₁₈ O ₄₉ +电聚合PANI	PANI包覆W ₁₈ O ₄₉ 分立纳米线的 交联多孔复合结构	652 nm处光学调制幅度达70.20%, 800~1 050 nm处达44.20%;	CHEN等 ^[37]
WO ₃ /PANI	两步电化学沉积	PANI@WO ₃ 壳核结构	600 nm处光学调制幅度达40.00%,1 000 nm 处达55.00%;4.5 mA·cm ⁻² 面电容855 mF·cm ⁻²	GHOSH等 ^[38]
MnO ₂ /PANI	线性伏安法、一步共沉积	三维互连多孔杂化纳米结构	660 nm处光学调制幅度达51.94%,1 200 nm处 达41.37%;0.1 mA·cm ⁻² 电流下面电容20 mF·cm ⁻²	GU等 ^[39]
MnO ₂ /PANI	线性伏安法、一步共沉积	MnO ₂ 纳米颗粒锚附PANI骨架的 珊瑚网状多孔连通结构	633 nm处光学调制幅度达37.40%; 能量密度8.49 mWh·cm ⁻²	TIAN等 ^[40]

2.3 器件构型协同提升策略

将其他电致变色材料作为对电极引入PANI电致变色器件中,器件一端负责红外调制,另一端协助完成可见光调控,从而实现可见光-红外双波段的兼容调制。此外,这种器件构型还可利用两种电致变色材料的电荷/离子存储能力,平衡互补侧的电荷,提升循环稳定性。如PANI-紫精互补体系^[42]、PANI-Fe₃O₄@PANI互补体系^[43]等,显著增强PANI器件的多波段兼容调制能力。超表面是近年来雷达隐身领域的研究热点,将PANI与超表面结合是实现红外-雷达隐身的有效策略。2024年,ZHANG等^[44]将PANI电致变发射率电极与极化转换超表面集成,在X波段(8.46~9.5 GHz)实现了雷达散射截面(RCS)缩减(大于10 dB),同时在8~14 μm红外波段实现发射率动态可调(Δε=0.357)。

LIU等^[45]将可逆银电沉积与PANI复合,提出一种高效的PANI多波段兼容调控策略。通过Ag⁺与Ag之间的原位可逆转变,不仅构建了内部导电网络以加速载流子迁移,还作为氧化还原活性组分提升了PANI的电化学响应与红外调制能力,使器件在2.5~25.0 μm红外波段实现高达0.62的发射率调制幅度,具备0.68 s/0.57 s的超快着色/褪色速度。该体系可在可见光-红外双波段实现三模态独立可调,适配森林、沙漠、雪地等多场景自适应伪装;同时,依托仿叶脉结构银纳米线/银纳米颗粒(AgNWs/AgNPs)电极实现了优异柔性(20 000次弯曲性能稳定),可制备米级电致变色纤维与可穿戴织物,为PANI基多波段兼容隐身与智能热管理器件提供可规模化的高性能解决方案。

3 可见光-红外解耦调制策略

本节讨论的“解耦调制”是指实现可见光颜色与红外发射率状态的独立编程与任意组合,这与前述互补型器件有本质区别。这类互补型器件虽能实现双波段响应,但两个波段的状态变化是强制配对与同步的,并未打破固有耦

合。在PANI中,极化子浓度改变会导致带间电子跃迁与自由载流子吸收发生本征同步变化,想要从材料源头打破这种同步是极其困难的。因此,更多研究采用器件结构的复合设计,让不同材料或结构分别承担不同波段的单独调制。本文将同平面内不同材料的分区解耦归为水平分区解耦策略,将垂直方向上不同结构功能的分区解耦归为垂直分区解耦策略。

3.1 垂直分区解耦

将异质功能层在垂直方向堆叠排布,各自负责不同光谱波段的调制,是近年来的主要解耦策略。2023年,SUN等^[46]首次提出并验证一种锗/二氧化铪(Ge/HfO₂)法布里-珀罗(F-P)腔体结构,成功实现了可见光静态颜色显示与红外发射率动态调控解耦的电致变色器件。该柔性器件结构为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/PANI/Au-尼龙/聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)/PANI/聚乙烯(PE)/Ge/HfO₂,前半段(PET/PANI/Au-尼龙/PVDF-HFP/PANI)利用PANI进行发射率调制,后半段(PE/Ge/HfO₂)构建F-P腔负责颜色显示。但该策略下F-P腔体固定,器件无法实现颜色变化。

2023年,SONG等^[47]将PANI与热致变色微胶囊组合,制备了可见光-红外光谱解耦调控的PANI基电致变色器件。该器件以红外高透过聚合物为基体,分别复合普鲁士蓝、氧化铁、硅无机颜料或热致变色微胶囊构筑顶层功能封装层。无机颜料复合薄膜可固定器件的表观色彩,热致变色微胶囊复合层则依靠温度调控可见光色泽,底层PANI通过电化学氧化还原实现红外发射率的独立调控。该器件红外发射率调控差值可达0.33,辐射温度调控范围为6.9~7.4℃。基于该结构制备的阵列化器件与图案化样品,可实现多色显示、双波段信息加密与多光谱伪装。

2024年,LI等^[48]首次提出并验证了忆阻结构氧化铟锡(ITO)/HfO₂/ITO作为全透明、全固态、可见光-红外解耦调

制器件的可行性,该器件在3~5 μm 波段实现 $\Delta\epsilon=0.47$,在8~14 μm 波段实现 $\Delta\epsilon=0.50$ 的宽波段高调制幅度。同年,LI等^[49]进一步将ITO/ WO_3 /ITO忆阻结构与电致变色器件直接堆叠,二者分别实现红外发射率和可见光的独立调制。

3.2 水平分区解耦

在同一平面上,将PANI与其他材料分别置于独立电极上,PANI负责可见光调制,另一材料负责红外调制。两电极经像素化处理后交叉周期分布,水平间距极小,因此在视觉上低于人眼生理分辨极限;而在近红外热成像中,受热扩散效应和热探测器空间分辨率的限制,同样无法分辨各电极的热辐射差异,从而实现感知上的融合与功能上的独立。基于此,2026年,ZHANG等^[50]采用间距仅为0.04 mm的叉指电极分别负载PANI和普鲁士蓝,普鲁士蓝电极实现可见光颜色的切换(黄-绿),PANI电极完成红外热调控(2.5~15.0 μm 平均发射率变化达0.32,长波红外表面温度差5.3 $^{\circ}\text{C}$),最终实现4种不同的可见光-红外组合调制状态。可见光-红外调制的耦合长期以来是电致变色/变发射率器件的固有难题。上述分区策略虽可实现真正意义上的解耦调制,但其器件结构的复杂性和精细度对制备工艺及规模化成本控制提出了更高要求。

4 结论

借助于掺杂改性、微纳结构设计及多构型协同互补等优化手段,PANI基电致变色/变发射率器件在可见光-红外双波段协同调制性能上得到显著提升。然而,该类器件仍存在关键瓶颈,可见光与红外波段的调制目标存在天然矛盾。可见光显色调控要求PANI在特定波长处实现窄带吸收峰的可逆变化,而红外发射率调控则要求在3~5 μm 及8~14 μm 大气窗口宽波段内实现幅值大、谱形平稳的发射率变化。仅依靠单一的掺杂改性或微观结构设计,难以兼顾上述两类差异化光谱需求。构筑带有定向离子传输通道的多层复合功能膜层是未来极具发展潜力的技术路径。在多波段解耦调制方面,异质功能层分区设计方案已取得阶段性进展,但现有方案普遍存在器件构型烦琐、加工精度要求过高等问题,可行的解耦策略仍十分有限。后续研究可从三条技术路线突破:开发三电极、阵列式微电极等新型器件构型;利用PANI等材料在不同氧化/还原阶段下可见光与红外响应的非线性特征;融合超表面、光子结构等非传统微纳架构。这三条路线的交叉融合是突破现有解耦调制局限的核心思路。此外,结合理论计算与机器学习开展器件逆向优化设计,可高效筛选兼具双波段兼容性和高解耦可调自由度的材料与结构匹配方案,从而推动PANI基器件在自适应光学伪装、智能热管理和动态红外辐射调控等场景中的产业化应用。

参考文献

[1] XU C Y, COLORADO ESCOBAR M, GORODETSKY A A. Stretchable cephalopod-inspired multimodal camouflage systems[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 1905717.
[2] FU H C, YAN S M, YANG T, et al. New dual conjugated polymer

electrochromic device with remarkable yellow-to-green switch for adaptive camouflage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135455.
[3] CHU L, LIU W, QIN Z F, et al. Boosting efficiency of hole conductor-free perovskite solar cells by incorporating p-type NiO nanoparticles into carbon electrodes[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 178: 164-169.
[4] DING M Y, LI W Z, LI A, et al. Electrochromic fabrics with improved cycling stability via modified polyaniline towards environmentally adaptive camouflage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(9): 4673-4682.
[5] LI W Z, LI A, WANG Y H, et al. Anion-selective ion conductor boosting highly flexible all-in-one electrochromic fabrics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(16): 2420459.
[6] GAO J L, ZHOU J L, YUAN M, et al. A flexible long-wave infrared radiation modulator integrated with electrochromic behavior for dual-band camouflage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(23): 30421-30429.
[7] STEJSKAL J, GILBERT R G. Polyaniline. preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, 74(5): 857-867.
[8] CAO G, KE Y, HUANG K H, et al. A review on the synthesis methods, properties, and applications of polyaniline-based electrochromic materials[J]. *Coatings*, 2026, 16(1): 129.
[9] 陈渊泽, 牛春晖, 王雷, 等. 聚苯胺红外电致变色器件研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(5): 249-258.
[10] ZHANG L P, WANG B, LI X B, et al. Further understanding of the mechanisms of electrochromic devices with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(32): 9878-9891.
[11] SARICIFTCI N S, BARTONEK M, KUZMANY H, et al. Analysis of various doping mechanisms in polyaniline by optical, FTIR and Raman spectroscopy[J]. *Synthetic Metals*, 1989, 29(1): 193-202.
[12] WANG B, XU G P, SONG S S, et al. Electro-emissive device based on novel PANI/Au composite films with neoteric mosaic structure for infrared stealth and thermal radiation control[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138891.
[13] PATIL V B, TURE S A, YELAMAGGAD C V, et al. Turn-off fluorescent sensing of energetic materials using protonic acid doped polyaniline: A spectrochemical mechanistic approach[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2021, 647(4): 331-340.
[14] CHOI J, JANG S K, KIM F S. Effects of doping states of polyaniline thin films on their photo-responsive properties under visible and near-infrared irradiation[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2018, 215(20): 1701019.
[15] XU G P, ZHANG L P, WANG B, et al. A visible-to-infrared broadband flexible electrochromic device based polyaniline for simultaneously variable optical and thermal management[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 208: 110356.
[16] TIAN Y L, DOU S L, ZHANG X, et al. Synthesis of ordered bowl-like polyaniline film with enhanced electrochromic performances[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 232: 111-116.
[17] LI H, XIE K, PAN Y, et al. Study of the mechanism of the variable emissivity infrared electrochromic device based on polyaniline conducting polymer[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(1/2): 22-25.
[18] LU F F, TAN P Y, REN D F, et al. Variable infrared emittance mechanisms of electrochromic film based on poly(aniline) under

- various doping concentrations of camphorsulfonic acid[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 200: 110179.
- [19] JELMY E J, RAMAKRISHNAN S, RANGARAJAN M, et al. Effect of different carbon fillers and dopant acids on electrical properties of polyaniline nanocomposites[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013, 36 (1): 37-44.
- [20] TIAN Y L, ZHANG X, DOU S L, et al. A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 170: 120-126.
- [21] XING J, LIAO M Y, ZHANG C, et al. The effect of anions on the electrochemical properties of polyaniline for supercapacitors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(21): 14030-14041.
- [22] HUANG X Y, NIU Q Q, FAN S N, et al. Highly oriented lamellar polyaniline with short-range disorder for enhanced electrochromic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128126.
- [23] XU G P, ZHANG L P, WANG B, et al. Doping engineering of the flexible polyaniline electrochromic material through $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ multiple acids for the radiation regulation in snow environment[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(38): 13336-13341.
- [24] QIN T, DENG L W, ZHANG P, et al. Enhancement of electrochromic properties of polyaniline induced by copper ions[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2022, 17(1): 51.
- [25] ZHANG H Z, YUAN J Y, LIU Y L, et al. Zn^{2+} assisted co-construction of polyaniline electrochromic device with enhanced infrared modulation [J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 529: 146354.
- [26] ABALYAEVA V V, DREMOVA N N, VERSHININ N N. The effect of Ce^{3+} cations on polyaniline morphology and electric properties[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, 49(9): 863-869.
- [27] WANG B, XU G P, SONG S S, et al. Flexible, infrared adjustable, thermal radiation control device based on electro-emissive PANI/ Ce^{4+} thin films inspired by chameleon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136819.
- [28] 罗军生, 胡永琪, 万中全, 等. 三嗪类衍生物共聚聚苯胺基反射型电致变色器件及制备方法: CN120949486A[P]. 2025-11-14.
- [29] XIONG S X, LI S S, ZHANG X K, et al. Synthesis and performance of highly stable star-shaped polyaniline electrochromic materials with triphenylamine core[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(2): 1167-1175.
- [30] ZHANG W, SUN F Y, EOM S Y, et al. Dual-band electrochromic windows for coupled photothermal and thermoelectric energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2026, 152: 111903.
- [31] ZHANG Z T, LIU Y F, JIAO K, et al. Flexible and large-area electrochromic infrared devices with superior modulation functionality [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 504: 158953.
- [32] ZHANG Y K, LIU D Q, REN Z C, et al. Rapid-response electrochromic devices with self-wrinkling polyaniline for enhanced infrared emissivity modulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155960.
- [33] XIONG J, WU Y, XU C, et al. Study on the properties of polyaniline composite TiO_2 electrochromic materials[J]. *Coloration Technology*, 2026, 142(1): 142-155.
- [34] QIN L L, UNIVERSITY C S, LIU L, et al. Simultaneous enhancement of electrochromic performance and infrared modulation in PANI- TiO_2 composites[J]. *ACS Applied Optical Materials*, 2025, 3(9): 2056-2066.
- [35] LI R, LIANG Y Z, et al. Electrically driven PANI-based multilayer nanocomposite coatings for dynamic color modulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(13): 20175-20183.
- [36] ZHANG S Y, LEI P Y, FU J J, et al. Solution-processable multicolor TiO_2 /polyaniline nanocomposite for integrated bifunctional electrochromic energy storage device[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607: 155015.
- [37] CHEN Y N, LEI J, ZHAI Y L, et al. Tungsten oxide nanowires and polyaniline hybrid film-based electrochromic device with multicolor display and enhanced capacitance[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(11): 108305.
- [38] GHOSH T, BANSAL L, KANDPAL S, et al. Multifunctional electrochromic hybrid PANI/ WO_3 core-shell for energy generation and storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108640.
- [39] GU G R, CAO N Z, ZHOU M J, et al. Electrodeposited polyaniline/ MnO_2 nanocomposite film for high-performance and durable electrochromic supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 540: 147230.
- [40] TIAN M H, LIU X Q, DIAO X G, et al. High performance PANI/ MnO_2 coral-like nanocomposite anode for flexible and robust electrochromic energy storage device[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253: 112239.
- [41] NGUYEN T T A, SORAM B S, TRAN D T, et al. Enhanced electrochromic capacity performances of hierarchical MnO_2 -polyaniline/PEDOT : PSS/ Ag@Ni nanowires cathode for flexible and rechargeable electrochromic Zn-Ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139555.
- [42] LIU G D, WANG Z J, WANG J N, et al. Employing polyaniline/viologen complementarity to enhance coloration and charge dissipation in multicolor electrochromic display with wide modulation range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 493-507.
- [43] TANG S W, NIU J L, GU C L, et al. VIS-IR electrochromic device with electromagnetic wave absorption function based on a $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PANI}$ composite material[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(28): 10621-10634.
- [44] ZHANG Z K, ZHANG L P, REN Z C, et al. Multifunctional ultrathin metasurface with a low radar cross section and variable infrared emissivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(16): 21109-21117.
- [45] LIU D Q, LI N, FAN Q C, et al. Reversible metal electrodeposition assisting polyaniline for tri-mode adaptive radiative thermoregulation devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 526: 170665.
- [46] SUN W H, ZHANG X, ZHANG H L, et al. Statically multiple colors and dynamically infrared emissivity modulation compatible electrochromic devices via simple fabry-perot photonic structures[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(12): 2300476.
- [47] SONG S S, HAO T T, WANG B, et al. Multicolored displays with selective visible-infrared spectral modulation for optical information transmission[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(24): 2301065.
- [48] LI Z T, XIAO Y J, ZHANG X, et al. A novel transparent memristor-type infrared emissivity modulator for multispectral compatible display [J]. *Small Structures*, 2024, 5(8): 2400030.
- [49] LI Z T, ZHANG X, SUN B, et al. Memristor of tunable IR emissivity based on ITO/ WO_3 /Au[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(9): 10625-10633.
- [50] ZHANG H Z, YUAN J Y, LIU Y L, et al. Physically separate yet perceptually fused: Interdigitated electrode-architected electrochromic film for decoupled modulation of visible and infrared camouflage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2026, 14(3): 1177-1187.