

基于三氧化钨光致变色材料的全光视觉感知学习

王楠^{1,2}, 陈希^{2*}

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院人工智能纳米光子学中心, 上海

²光子芯片研究院, 上海

收稿日期: 2023年4月11日; 录用日期: 2023年5月22日; 发布日期: 2023年5月30日

摘要

人类的视觉系统承担了大部分的信息感知任务, 视网膜检测含有信息的入射光, 如强度、波长和持续时间, 将其转换为神经脉冲, 并通过光神经和突触将其传递给大脑。模拟视觉感知的功能将是迈向机器人视觉和人工智能的关键一步。与电刺激的人工突触相比, 光电突触因其高带宽, 低能耗, 高传输速度等特点在构建神经网络中有巨大潜力, 但由于光电突触在读取信息时仍要进行光电转化, 使得降低能耗、提高速度存在一定瓶颈。因此, 我们基于三氧化钨光致变色材料进行全光的视觉感知学习模拟, 零接触读取光信号, 验证了材料的学习经验行为, 并通过人工神经网络证明了延长对材料的训练时间可以提高对手写数字的识别精度, 为实现构建更快、更省能的全光视觉感知神经系统提供了新思路。

关键词

光致变色材料, 全光学习, 感知学习, 类脑计算

All Optical Visual Perceptual Learning Based on Tungsten Trioxide Photochromic Materials

Nan Wang^{1,2}, Xi Chen^{2*}

¹Centre for Artificial-Intelligence Nanophotonic, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

²Institute of Photonic Chips, Shanghai

Received: Apr. 11th, 2023; accepted: May 22nd, 2023; published: May 30th, 2023

*通讯作者。

Abstract

The human visual system undertakes most of the information-sensing task, with the retina detecting incident light containing information, such as intensity, wavelength, and duration, converting it into nerve impulses, which are transmitted to the brain through nerves and synapses. The ability to simulate visual perception will be a key step toward robotic vision and artificial intelligence. Compared with electrically stimulated artificial synapses, photoelectric synapses have great potential in the construction of neural networks due to their characteristics of high bandwidth, low energy consumption, and high transmission speed. However, photoelectric synapses still need to be converted when reading information, so there is a certain bottleneck in reducing energy consumption and improving speed. Therefore, we simulated all-light visual perception learning based on tungsten trioxide photochromic materials, and read optical signals with zero contact, which verified the learning experience behavior of materials. Moreover, through artificial neural networks, we proved that extending the training time of materials can improve the recognition accuracy of handwritten digits, providing a new idea for realizing the construction of a faster and more energy-saving visual perception nervous system.

Keywords

Photochromic Materials, All-Optical Learning, Perceptual Learning, Brain-Like Computing

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

视觉是人类的基础知觉之一，是一种从外部环境中检测光线模式，然后解释、翻译并将这些信号转换为图像的能力[1]。视觉的重要性不言而喻，它为我们提供了大量的信息，帮助我们判断周围的环境和做出决策。人类80%以上的信息来源于视觉[2]，近一半的大脑皮层忙于处理视觉信息[3]，复杂的视觉系统赋予了我们非凡的视觉感知能力，通过视觉我们可以从物体的大小、形状、颜色、亮度、距离、位置感觉、平滑度、粗糙度等方面来欣赏物体的表面[4] [5]。感知学习是人脑神经可塑性的一种表现，很多感知能力都可以通过训练得到提高，包括辨别对比度、朝向、运动方向、纹理密度等[6]。视觉感知学习不仅可以提高对基本特征的辨别能力，还可以提高对复杂刺激(物体和面孔)的辨别能力，所以模拟视觉感知学习是构建神经形态的人工视觉系统的重要基础。基于传统图像传感器、存储器和处理单元的人工视觉系统的复杂电路在系统设计和功耗方面提出了巨大的挑战。相比之下，在生物视觉系统中，信号处理方式不同，效率更高。受生物视觉系统将光信号转换为编码的电信号的启发，目前视觉的人工模拟聚焦在光电突触。钙钛矿材料是一种常用的半导体材料，在光电突触中有广泛的应用。Xia等人报道了一种基于钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点(QDs)薄膜的光电突触。通过对光脉冲刺激的调制，可以在单个光电突触上灵活地模拟一些潜在的突触功能，包括成对脉冲促进、轴突-多突触网络功能以及从短期可塑性到长期可塑性的转变[7]。Zhu等人提出的基于钙钛矿 CsPbBr_3 -QDs的柔性光电传感器阵列可以用于神经态视觉系统，可以同时作为人造光感受器和生物突触，能直接响应光刺激，并执行光可调突触可塑性的功能预处理，但其接触式的电流测量方式增大了串扰隐患和能耗成本[8]。然而，钙钛矿材料虽然光敏性良好，

但大多含有重金属元素且稳定性较差, 易受空气中水氧成分影响发生变相, 这对制备条件和突触工作条件提出了较大的挑战。部分金属氧化物材料同样具有良好的光敏特性, 且在制备难度和稳定性方面具有一定优势。Zhu 等人提出了一种基于铟镓氧化锌(IGZO)纳米纤维的光电突触。利用光刺激和电刺激分别作为兴奋性和抑制性输入, 实现了长期增强和抑制模拟[9]。Li 等人构建了一种以 $\text{CuAlO}_2@\text{ZnO}$ 氧化物异质结核壳结构与 ITO (氧化铟锡导电玻璃)结合的光电突触器件, 该器件在可见光范围内可以有效地受到光信号的激励, 即使在较低的光强度下也可产生较高的光电流增益, 在微观水平上模拟多种突触可塑性以及记忆功能[10]。然而需要指出的是, 光电突触作为视觉人工模拟的一种重要技术, 很明显的一个问题是需要对信号进行光电转化。在光电转化过程中, 信号需要从光信号转化为电信号, 这样才能被处理器识别。然而, 这种转化的过程需要消耗能量, 并且速度较慢。这导致了光电突触技术存在一定的瓶颈, 影响了人工模拟视觉的效率和准确性, 在实时信息处理能力、包装密度和能源效率方面, 目前神经形态结构还远远不能与生物结构相匹敌。解决这一僵局的方法是将光子原理应用于神经形态领域, 结合光子学和神经形态体系结构的优势, 构建了高效率、高互联性和高信息密度的系统, 为超快、高效功耗、低成本和复杂信号处理铺平了道路[11]。因此, 实现更快、更省能的全光视觉感知学习的模拟是构建高效率低能耗的人工神经系统的重要途径。

在这里, 我们提出了一种基于金属氧化物三氧化钨(WO_3)光致变色材料的非接触式的全光感知学习器件, 如图 1 所示, 在波长为 365 nm 的紫外光 LED 刺激下可以产生透过率的持续变化, 用人工神经网络来模拟人类感知学习的典型特征, 即感官系统的能力通过不断学习得到增强, 重新获得以前学习过的又遗忘的能力所需的时间更少, 第二次遗忘的速度会更缓慢。这种感知学习能力为具有视觉感知学习的高性能智能设备提供了思路。该全光感知学习器件结构简单, 且非接触式的光学透过率的测量具有零读取能耗的优势, 在神经形态计算和视觉感知神经系统中有巨大应用潜力。

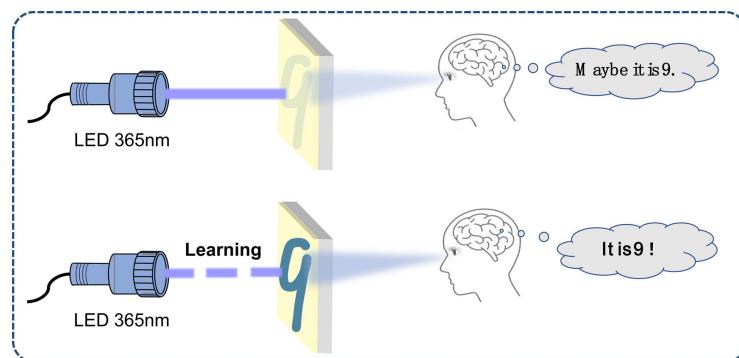


Figure 1. Schematic diagram of perceptual learning through UV LED stimulation on a WO_3 thin film

图 1. 通过紫外 LED 刺激 WO_3 薄膜进行的感知学习示意图

2. 实验设计

2.1. WO_3 薄膜的制备

WO_3 是一种典型的过渡金属氧化物, 在显色[12]、气体传感器[13]、光催化[14]和电池[15]等方面具有巨大的应用潜力。光致变色是一种通过施加光照而可逆地改变材料光学性质的现象[16]。几种常见的制备纳米结构 WO_3 薄膜的方法有电沉积法[17]、溶胶 - 凝胶法[18]、水热法[19]、阳极氧化[20]和磁控溅射[21]。

本文中三氧化钨薄膜是通过典型的水热法制成的。将 0.3 g 水合钨酸铵(化学式 $(\text{NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 、分

子量 3060.46)和 6.3 g 草酸二水合物(化学式 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、分子量 126.07)溶于 40 g 无水乙醇, 制得用于水热合成的前驱体溶液。产生的混合物用磁力搅拌器搅拌 40 分钟, 等量装入两个容量为 50 毫升的内衬材质为聚四氟乙烯的高压反应釜中。将一块 FTO (掺杂氟的导电玻璃, 即 $SnO_2:F$)放入高压反应釜中, 导电面朝下斜靠在反应釜内壁上[22]。密封高压反应釜, 在 180°C 下保持 4 小时。降至室温后, 用无水乙醇清洗合成膜, 在空气中干燥, 得到 WO_3 纳米带薄膜。所有参与研究的化学品均为分析级, 未进一步纯化, 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。本研究使用的 FTO 玻璃(方阻 $\leq 14 \Omega$, 在波长为 400 nm~800 nm 范围透过率 $\geq 82\%$)分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中按顺序超声清洗 20 分钟。

2.2. WO_3 薄膜的表征和实时光透过率的测量

薄膜样品直接粘到导电胶上, 并使用 Oxford Quorum SC7620 溅射镀膜仪喷金 45 s, 喷金电流为 10 mA; 随后通过场发射扫描电子显微镜(SEM, 仪器型号 ZEISS Gemini 300)拍摄了样品表面形貌和截面厚度, 形貌拍摄时加速电压为 3 kV。用 X 射线衍射分析仪(XRD, 仪器型号日本 RigakuD/max-2200PC)对制备的薄膜进行结晶度研究。使用紫外(UV) LED 光源(波长 $\lambda = 365nm$)照射薄膜样品使之由漂白态(黄色)转化为着色态(蓝色), 使用紫外分光光度计(岛津 UV-2600i/2700i)在 300 nm~800 nm 波长范围内进行光学吸收率和透过率的测量。实时光透过率变化量(ΔT)使用 Avaspec-ULS2048CL-EVO 高速 CMOS 光谱仪根据 $\lambda = 600 nm$ 处光透过率的差值来测量。

2.3. 人工神经网络设计

从混合国家标准与技术研究所(MNIST)数据集中选择了 28×28 像素的 0~9 手写数字 20,000 张作为训练图像、10,000 张作为测试图像, 在这些图像中添加了随机噪声。该神经网络包含 784 个输入神经元和 10 个输出神经元。测量了不同紫外光照时间下样品在 600 nm 处透过率的变化。将样品接受 15 秒紫外光照后产生的透过率变化值定义为像素灰度值为 255, 设定灰度值和透过率变化值之间的直接比例关系, 以获得用于图像识别的测试集。仿真算法由 Python 语言开发, 其中突触权重由随机梯度上升/下降算法更新, 确定学习率为 0.01, 预期误差值设定为 1×10^{-3} , 每个输出神经元使用一个 sigmoid 函数产生一个从 0 到 1 的信号。

3. 结果与讨论

3.1. 材料学表征

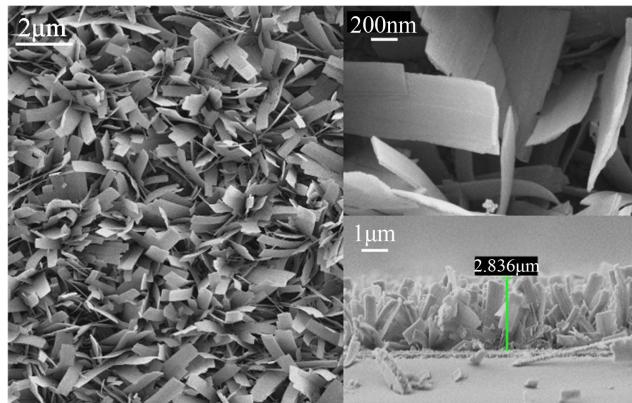
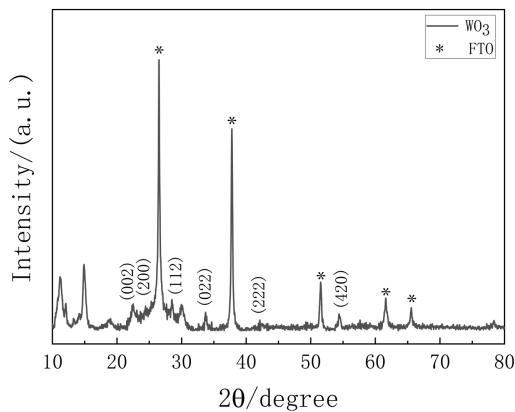
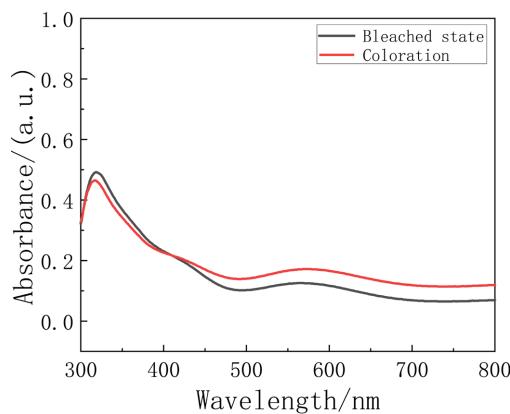
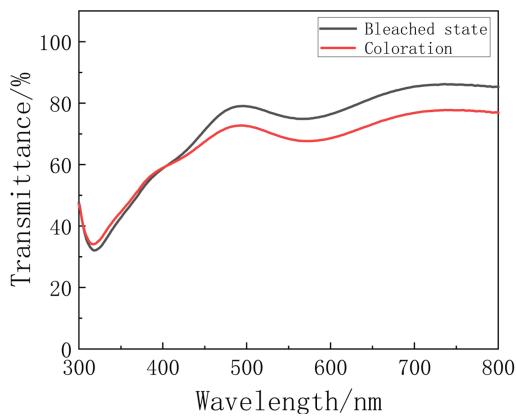


Figure 2. SEM images of the film surface (enlarged) and cross sections

图 2. 薄膜表面(放大)和截面的 SEM 图像

**Figure 3.** XRD pattern of the film**图 3.** 薄膜的 XRD 图谱**Figure 4.** Absorption spectra of the films in the pigmented and bleached states**图 4.** 薄膜在着色和漂白状态下的吸收光谱**Figure 5.** Transmission spectra of the films in the pigmented and bleached states**图 5.** 薄膜在着色和漂白状态下的透射光谱

水热法制备的 WO_3 薄膜样品的扫描电镜图像如图 2 所示, 因为 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 在乙醇中的弱溶性, 随着水热反应温度的升高, 草酸脱水损失的水分子促进了 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 的水解, 生长成带状 WO_3 纳米结构。可以观察到在 180°C 水热生长 4 h 后, 薄膜由纳米带阵列组成, 纳米带宽度为 200 nm~400 nm,

厚度约为 20 nm (图 2 插图)。从截面的扫描电镜图(图 2 插图)来看, 制备的薄膜厚度约为 2.8 μm 。通过 X 射线衍射(XRD)检查 WO_3 纳米薄片的晶体结构, 图 3 为制备的薄膜的 XRD 谱图。 WO_3 纳米薄片的所有衍射峰(不包括 FTO 玻璃的峰)都可以很好地匹配到单斜晶结构中(JCPDS No. 43-1035), 薄膜结晶良好。在着色和漂白状态下对应的紫外 - 可见吸收光谱和透射光谱如图 4 和图 5。样品对紫外光吸收较高, 可见光范围内透过率较高, 漂白状态下 600 nm 处可见光透过率为 76.4%, 紫外光照射下由黄色漂白态变为蓝色着色态, 600 nm 处透过率为 68.6%。

3.2. WO_3 薄膜的记忆特性验证

生物学上, 当人们学习知识时, 大脑会经历学习、遗忘、再学习三个重要的过程来进行记忆水平的加强。通过学习, 人类能够增强对知识的理解, 随着时间消逝, 大脑会慢慢忘记一部分知识。但是, 当再次学习时, 大脑在更短的时间内便达到与之前相同的学习水平, 这种现象被称为“学习 - 经验”行为。通过实时光谱测试来观察 WO_3 薄膜在 600 nm 的透过率变化。如图 6 所示, 如果对 WO_3 薄膜突触相继使用两次光照来激发, 首次光照 15 s 产生的吸收率变化量 ΔT 为 2.07%, 然后撤去紫外光, 吸收率变化量在光照间隔内自发衰减, ΔT 在 120 s 时间内由 2.07% 降至 1.17%, 这表明了 WO_3 薄膜非易失的记忆效应, 类似于学习后会对所学信息有所遗忘的表现。而为弥补吸收率的衰减, 在第二次光照过程中需要的光照时间会显著的少于第一次光照的时间, 第二次使用紫外光照时, ΔT 由 1.17% 增长至 2.08% 需要 10 s, 而在第一次紫外光照时完成相同的 ΔT 增长则需要至少 12 s。在相同时间内, 第二次刺激过程后吸收率的衰减要比第一次刺激过程后小, 第一次光照结束后 120 s 内 ΔT 下降了 0.9%, 第二次光照结束后的 120 s 内 ΔT 只下降了 0.6%。这种行为类似重新学习遗忘的信息比第一次学习时容易, 并且重新学习的过程可以增强记忆的稳定性。

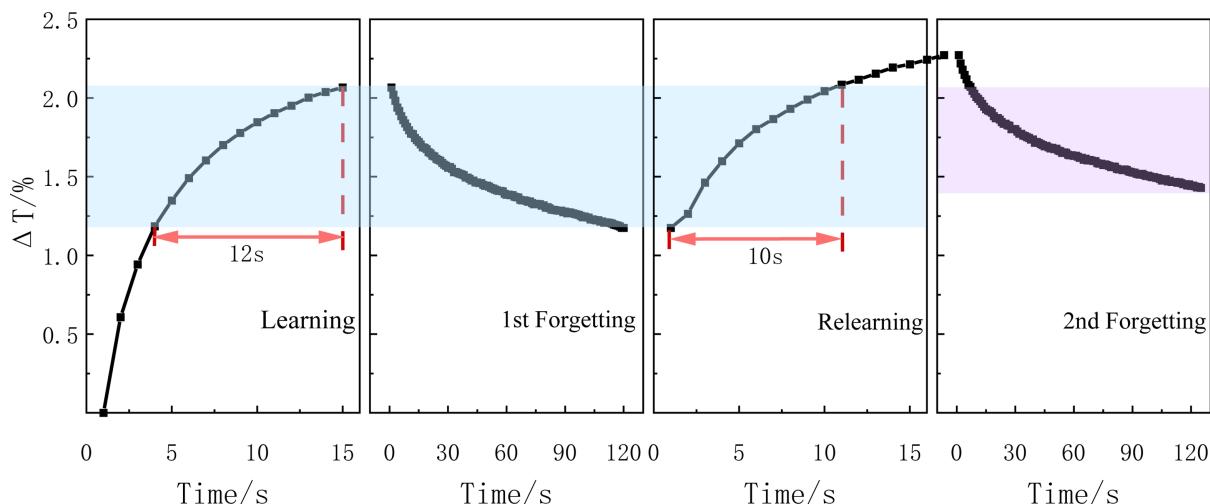


Figure 6. Synaptic characteristics of 600 nm light transmittance changes of a WO_3 film under 365 nm LED irradiation
图 6. 365 nm LED 照射下 WO_3 薄膜 600 nm 光透过率的突触记忆特征

3.3. 模拟视觉感知学习

在 WO_3 薄膜突触光激发下的透过率记忆性的基础上, 我们模拟了典型的感知学习功能—即人类视网膜神经元网络的图像识别感知过程。这里我们记录了样品受到紫外光 LED 照射后的透过率变化值, 然后模拟了一个 28×28 透过率阵列的光学图像“9”, 该光学图像选自 MNIST 数据集, 并在 MNIST 图像中加入随机噪声。设计了由 28×28 输入阵列和 10 个输出神经元组成的神经网络, 对 MNIST 手写数字进行

感知学习训练和测试。图 7 和图 8 为数字“9”灰度图像(28×28 像素)和神经网络结构。输入是一个 784 像素的图像，输出神经元对应于数字 0~9。图 9 为受到 5 s 紫外光照后的图像识别结果，每个类别在输出神经元中的百分比值表示对应数字的概率，由于数字 9 的概率最大，人工神经网络成功地将手写数字图像识别为数字“9”。

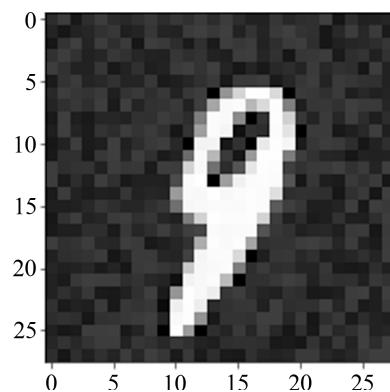


Figure 7. Gray-scale image of the handwritten number “9”

图 7. 手写数字“9”的灰度图像

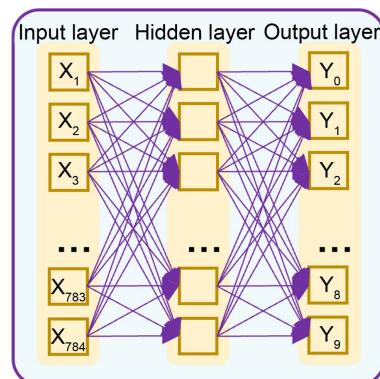


Figure 8. Schematic diagram of the structure of the artificial neural network

图 8. 人工神经网络结构示意图

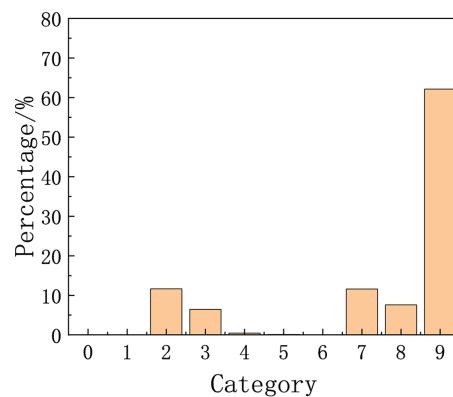


Figure 9. Weight plot from artificial neural network simulation

图 9. 人工神经网络模拟得出的权重图

然后, 我们研究了不同光照时间下图像识别准确率的变化。图 10 为样品在学习过程中分别受到 2 s、5 s、8 s、11 s 和 15 s 紫外光照射后的数字“9”图案图像。可以发现当紫外光照射时间较短时, 由于噪声的影响, 图像分辨率较差。随着紫外光照时间的增加, 也就是学习时间加长, 信噪比逐渐增大, 图像逐渐变得清晰。图 10 显示了 10,000 张 MNIST 测试图像的识别精度与紫外光照时间的关系。紫外光照 2 s 时, 对测试集识别准确率只有 30.39%, 随着紫外光照时间的增加, 识别精度有了很大的提高, 紫外光照 5 s 时, 识别准确率为 84.28%, 紫外光照 8 s 时, 识别准确率就达到了 90% 以上。紫外光照 15 s 后, 准确率升至 94.76%, 比只光照 2 s 时提高了 3 倍左右。该结果模拟了感知学习中准确率随学习时间上升的现象。

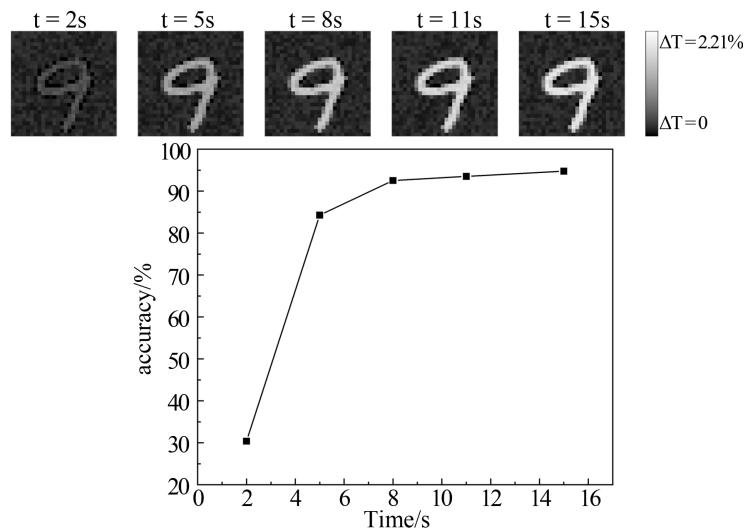


Figure 10. Time-varying gray-scale images of the handwritten digit “9” during learning and image recognition accuracy over learning time

图 10. 学习过程中手写数字“9”的时变灰度图像和图像识别精度随学习时间的变化

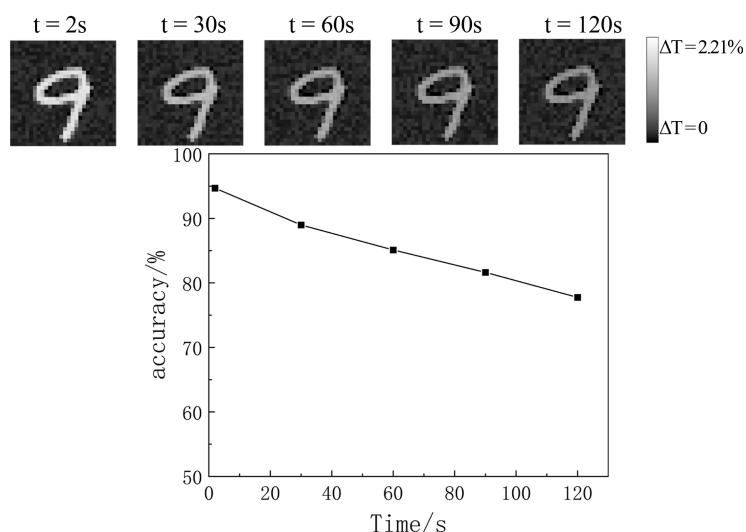


Figure 11. Time-varying grayscale images of handwritten digit “9” during forgetting and image recognition accuracy as a function of forgetting time

图 11. 遗忘过程中手写数字“9”的时变灰度图像和图像识别精度随遗忘时间的变化

通过人工神经网络, 我们已经证明了感觉系统对刺激做出反应的能力可以通过学习经验来增强, 这是感知学习的典型特征。之后, 人类感知学习中的遗忘过程也被模拟。在施加 15 s 紫外光后撤去紫外光, 我们计算了手写数字“9”的识别准确率的变化。图 11 为样品在撤去紫外光后 2 s、30 s、60 s、90 s 和 120 s 后的数字“9”图案图像。随着遗忘过程持续时间的增加, 图像对比度逐渐下降。同时, 图像识别的准确率也在此期间下降(图 11), 在撤去紫外光后的 30 s 时, 识别准确率从 2 s 时的 94.69% 降到 88.98%, 60 s 后降到 85.11%, 90 s 后降到 81.63%, 撤去紫外光后的 120 s 时, 识别准确率只有 77.76%。

当数字“9”的识别准确率下降到 77.76% 时, 我们通过第二次紫外光照启动图像识别的再学习过程。图 12 为再次使用紫外光照射 2 s、5 s、8 s、11 s 和 15 s 后的数字“9”图案图像, 模拟人脑遗忘后再次学习的过程。紫外光刺激下的数字“9”的图像随着第二次学习时间的加长, 透过率产生更大变化, 图像的对比度增加。第二次光照只需要更短的时间就可以恢复精度损失(图 12), 再学习 9 s 时, 识别准确率由 2 s 时的 80.1% 恢复到 95.04%。恢复先前学习丧失的能力所需的时间更少, 这是感知学习的另一个典型特征。“学习 - 遗忘 - 再学习”的行为验证了通过对紫外光响应进行对人类知觉学习的模仿。

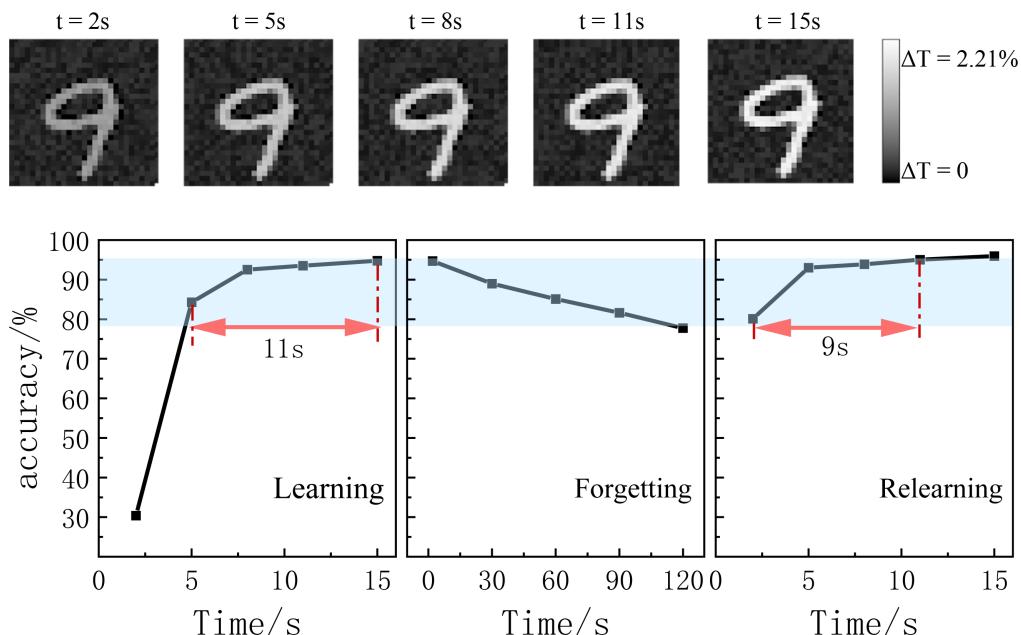


Figure 12. Time-varying grayscale images of the handwritten digit “9” and the variation of image recognition accuracy over time during relearning

图 12. 再学习过程中手写数字“9”的时变灰度图像和图像识别精度随再学习时间的变化

4. 结论

本文通过水热法在 FTO 玻璃导电面上原位生长了 WO_3 纳米带薄膜, 使用波长为 365 nm 紫外光照射 WO_3 使之产生透过率变化的光致变色现象, 采集 WO_3 光照前后在 600 nm 处光透过率的变化量, 验证了该材料具有模拟生物视觉神经系统记忆效应。通过人工神经网络验证了该材料的视觉感知学习能力, 满足感知学习的两大特征: 一是感知系统对刺激做出反应的能力可以通过学习经验来增强, 在学习过程中, 对手写数字的识别精度随光照时间延长而升高; 二是恢复先前学习丧失的能力所需的时间更少, 遗忘 120 s 后再学习的过程中, 达到相同识别精度需要的光照时间更少。该全光视觉感知系统可以通过对紫外光响应进行对人类视觉感知学习的模仿, 且结构简单, 具有零读取能耗、光速传递信息速度快的优势, 在神经形态计算和视觉感知神经系统中有巨大应用潜力。

参考文献

- [1] Ji, X., Zhao, X., Tan, M.C., *et al.* (2020) Artificial Perception Built on Memristive System: Visual, Auditory, and Tactile Sensations. *Advanced Intelligent Systems*, **2**, Article ID: 1900118. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900118>
- [2] Jung, Y.H., Park, B., Kim, J.U., *et al.* (2019) Bioinspired Electronics for Artificial Sensory Systems. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1803637. <https://doi.org/10.1002/adma.201803637>
- [3] Diamant, E. (2008) Unveiling the Mystery of Visual Information Processing in Human Brain. *Brain Research*, **1225**, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.brainres.2008.05.017>
- [4] Quiroga, R.Q., Reddy, L., Kreiman, G., *et al.* (2005) Invariant Visual Representation by Single Neurons in the Human Brain. *Nature*, **435**, 1102-1107. <https://doi.org/10.1038/nature03687>
- [5] Sligte, I.G., Vandenbroucke, A.R.E., Scholte, H.S., *et al.* (2010) Detailed Sensory Memory, Sloppy Working Memory. *Frontiers in Psychology*, **1**, Article No. 175. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2010.00175>
- [6] Fahle, M. (2005) Perceptual Learning: Specificity versus Generalization. *Current Opinion in Neurobiology*, **15**, 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.conb.2005.03.010>
- [7] Xia, L., Huang, J., Zhou, E., *et al.* (2022) A Photoelectric Synapse Based on Optimized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Quantum Dot Film Detectors. *Applied Physics Letters*, **120**, Article ID: 261112. <https://doi.org/10.1063/5.0096692>
- [8] Zhu, Q.B., Li, B., Yang, D.D., *et al.* (2021) A Flexible Ultrasensitive Optoelectronic Sensor Array for Neuromorphic Vision Systems. *Nature Communications*, **12**, Article No. 1798. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22047-w>
- [9] Zhu, Y., Mao, H., Zhu, Y., *et al.* (2022) Photoelectric Synapse Based on InGaZnO Nanofibers for High Precision Neuromorphic Computing. *IEEE Electron Device Letters*, **43**, 651-654. <https://doi.org/10.1109/LED.2022.3149900>
- [10] Li, C., Ilyas, N., Wang, J., *et al.* (2023) Nanostructured $\text{CuAlO}_2@ \text{ZnO}$ Optoelectronic Device for Artificial Synaptic Applications. *Applied Surface Science*, **611**, Article ID: 155682. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155682>
- [11] Goi, E., Zhang, Q., Chen, X., *et al.* (2020) Perspective on Photonic Memristive Neuromorphic Computing. *PhotoniX*, **1**, 1-26. <https://doi.org/10.1186/s43074-020-0001-6>
- [12] Azarian, M.H. and Woothikanokkhan, J. (2021) *In Situ* Sol-Gel Synthesis of Tungsten Trioxide Networks in Polymer Electrolyte: Dual-Functional Solid State Chromogenic Smart Film. *Journal of Applied Polymer Science*, **138**, 49863. <https://doi.org/10.1002/app.49863>
- [13] Li, H., Xie, W., Ye, T., *et al.* (2015) Temperature-Dependent Abnormal and Tunable pn Response of Tungsten Oxide-Tin Oxide Based Gas Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 24887-24894. <https://doi.org/10.1021/acsmami.5b08211>
- [14] Song, J., Huang, Z.F., Pan, L., *et al.* (2015) Oxygen-Deficient Tungsten Oxide as Versatile and Efficient Hydrogenation Catalyst. *ACS Catalysis*, **5**, 6594-6599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01522>
- [15] Epifani, M., Comini, E., Díaz, R., *et al.* (2014) Solvothermal, Chloroalkoxide-Based Synthesis of Monoclinic WO_3 Quantum Dots and Gas-Sensing Enhancement by Surface Oxygen Vacancies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 16808-16816. <https://doi.org/10.1021/am504158r>
- [16] Wang, S., Fan, W., Liu, Z., *et al.* (2018) Advances on Tungsten Oxide Based Photochromic Materials: Strategies to Improve Their Photochromic Properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 191-212. <https://doi.org/10.1039/C7TC04189F>
- [17] Liu, L., Layani, M., Yellinek, S., *et al.* (2014) “Nano to Nano” Electrodeposition of WO_3 Crystalline Nanoparticles for Electrochromic Coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16224-16229. <https://doi.org/10.1039/C4TA03431G>
- [18] Li, C.P., Lin, F., Richards, R.M., *et al.* (2014) The Influence of Sol-Gel Processing on the Electrochromic Properties of Mesoporous WO_3 Films Produced by Ultrasonic Spray Deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **121**, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.002>
- [19] Chen, Z., Peng, Y., Liu, F., *et al.* (2015) Hierarchical Nanostructured WO_3 with Biomimetic Proton Channels and Mixed Ionic-Electronic Conductivity for Electrochemical Energy Storage. *Nano Letters*, **15**, 6802-6808. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02642>
- [20] Ou, J.Z., Balendhran, S., Field, M.R., *et al.* (2012) The Anodized Crystalline WO_3 Nanoporous Network with Enhanced Electrochromic Properties. *Nanoscale*, **4**, 5980-5988. <https://doi.org/10.1039/c2nr31203d>
- [21] Sauvet, K., Sauques, L. and Rougier, A. (2009) IR Electrochromic WO_3 Thin Films: From Optimization to Devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 2045-2049. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.003>
- [22] Ma, D., Li, T., Xu, Z., *et al.* (2018) Electrochromic Devices Based on Tungsten Oxide Films with Honeycomb-Like Nanostructures and Nanoribbons Array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **177**, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.009>