第 49 卷第 6 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200596

综 合 评 述

普鲁士蓝基电致变色薄膜制备及性能的研究进展

王印庚，王立坤，蔡文豪，曾　毅，弓志明，赵洪力

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室，燕山大学材料科学与工程学院，河北 秦皇岛 066004)

摘　要：讨论了普鲁士蓝(PB)的电致变色机制，总结了近年来国内外学者为提高其电致变色性能进行的研究。概述了目前制备 PB 薄膜的主要方法及其工艺与性能的关系，陈述了 PB 与其他材料复合对电致变色器件性能改善的机理。说明了缩短离子扩散距离、增大与离子层接触面积及改善基底导电性是提高 PB 电致变色器件性能的重要方法。最后提出 PB 电致变色器件的未来的开发不应再仅局限于提高其光学和电学性能，更多的应该是与柔性材料复合集成多种功能以拓展电致变色器件的应用范围。

关键词：普鲁士蓝；电致变色；制备方法；复合薄膜
中图分类号：TB321　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)06–1157–10
网络出版时间：2021–04–06

Research Progress on Preparation and Properties of Prussian Blue Electrochromic Films

WANG Yingeng, *WANG Likun*, *CAI Wenhao*, *ZENG Yi*, *GONG Zhiming*, *ZHAO Hongli*
(State Key Laboratory of Metastable Materials Preparation Technology and Science, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: This review represented the electrochromic mechanism of Prussian blue (PB), and summarized recent research work on the improvement of the electrochromic performance of PB. The main methods of preparing PB thin films and the relationship between the process and the properties were described. The mechanism of improving the properties of electrochromic devices by combining PB with other materials was emphatically given. It is indicated that increasing the contact area with the ion layer and improving the conductivity of the base both are effective approaches to improve the electrochromic devices of PB. In addition, the future development of PB electrochromic devices is integrated with flexible materials to expand the application range of electrochromic devices besides the improvement of the optical and electrical performance.

Keywords: Prussian blue; electrochromic; modified method; composite film

电致变色器件(ECDs)由于能在外界电压作用下可逆地改变其光学特性而备受关注，在节能智能窗[1–2]、防眩镜[3]和高对比度显示器[4–5]等方面具有巨大的应用前景，将来，其应用范围还会进一步增加，例如，与柔性材料结合制备可折叠可穿戴型 ECDs 将会有巨大的应用价值；与太阳能电池相结合，构成无需外接电源的变色体系，这是一项节能、环保的绿色技术，在如今能源短缺的时代，电致变色(EC)技术将具有更重要的社会意义。EC 层是 ECDs 中最重要的组成部分，它决定着 ECDs 的寿命和性能。到目前为止，已经发现了许多 EC 材料，包括过渡金属氧化物(WO_3[6]、V_2O_5[7]、NiO[8]、MoO_3[9])、导电聚合物(聚苯胺[10]、聚噻吩[11])和普鲁士蓝(PB)[12]。WO_3 因其光调制范围宽、电化学稳定性和可逆性好成为研究最广泛的过渡金属氧化物 EC 材料[13]，但 WO_3 的导电性差，导致响应速率较

收稿日期：2020–08–15。　修订日期：2020–11–23。
基金项目：河北省应用基础研究计划重点基础研究(1796110 9D)；国家重点研发计划(2016YFB0303902)。
第一作者：王印庚(1994—)，男，博士研究生。
通信作者：赵洪力(1960—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–15.　**Revised date:** 2020–11–23.
First author: WANG Yingeng (1994–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 279937436@qq.com
Correspondent author: ZHAO Hongli (1960–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhaohongli@ysu.edu.cn

慢，且合成工艺复杂[14]；聚苯胺是有机导电聚合物中应用最多的 EC 材料，具有显色效率高、响应速率快及对比度大等优点[15]，但由于其附着能力低、化学稳定性差；PB 是最早被研究的 EC 材料之一，由于存在颜色切换时间长、EC 范围窄和颜色对比度小等缺点，相关研究一度被忽视，致使其发展较缓慢，但近年来，其良好的耐久性和循环稳定性、合适的氧化还原反应区域、制备工艺简单且适合大面积镀膜等优点再次受到人们的青睐[16]。本综述在分析 PB 的 EC 机制的基础上，总结了近年来改善 PB 的 EC 性能相关研究进展，并对今后的发展作出了展望。

1 普鲁士蓝的电致变色机制

普鲁士蓝(PB)是一种无机 EC 材料，具有典型的面心立方体结构，如图 1 所示。Fe^{2+}与 CN^-的 C 原子通过配位键链接，Fe^{3+}与 CN^-的 N 原子通过配位键形式键合，互相连接构成了三维立体的大框架结构，晶格常数一般为 11.02 nm，K^+和晶格水分子则位于 8 个小立方体的间隙，其结构式为 $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3{\cdot}xH2O$[17]。在不同的氧化还原电压下，PB 可以在普鲁士棕(PX)、普鲁士绿(PG)、PB、普鲁士白(PW)之间转化，颜色在棕色、绿色、白色、蓝色和无色之间进行转变，PX 是在 PB 完全氧化下获得的，是不可逆状态，实际应用中主要利用 PB 蓝色和无色之间的可逆转变，随着电子的转移、K^+离子插入 PB 晶格缺陷处和 Fe^{3+}离子被还原，薄膜呈现出无色状态。当电子和 K^+被抽出，Fe^{2+}离子被氧化，薄膜恢复到蓝色状态。这 2 个过程就是 PB 和 PW 之间的氧化还原切换，氧化还原过程的化学方程式为：

$$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\ (PB)+K^++e^- \rightleftharpoons K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6](PW) \quad (1)$$

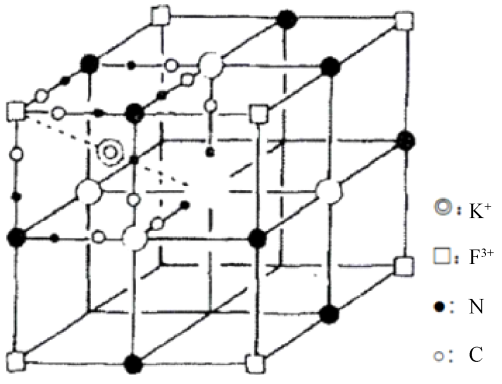


图 1 普鲁士蓝(PB)的晶体结构示意

Fig. 1 Schematic diagram of Prussian blue (PB) crystal structure

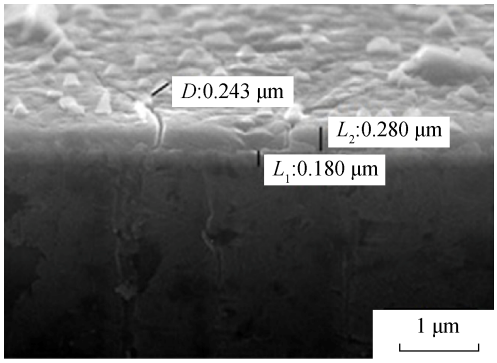
2 PB 薄膜制备方法的研究进展

目前制备 PB 膜的方法有多种，如：电化学沉积法(EDS)、溶胶凝胶法、水热法和喷雾热解法等。不同方法制备的薄膜具有不同形貌、结构和组成，进而制备出的 ECDs 性能也有很大的差异。因此选择制备方法时，需要综合考虑薄膜的表面形貌、电子和离子传导性、与基底的黏附性和自身的稳定性。

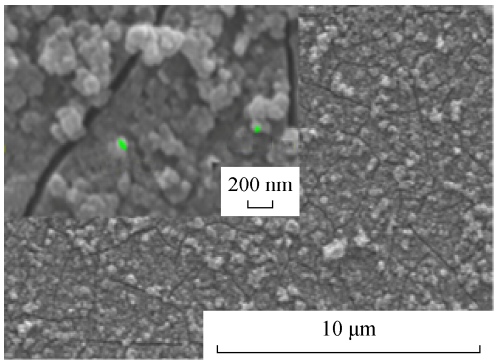
EDS 就是在电化学反应过程中，通过电场的作用使溶液中的待镀离子沉积在相应电极的基片上。通过 EDS 在导电和半导体衬底上制备 PB 薄膜相对于昂贵的物理方法，其工艺简单且廉价，在 ECDs 的制造中受到广泛的关注。由于 PB 薄膜的 EC 性能对沉积条件等参数非常敏感，目前已有多个研究小组致力于生产用于 ECDs 的 PB 薄膜。Isfahani 等[18]通过控制施加的电压对不同的 PB 薄膜进行了着色和漂白最佳电压的估算，分别为–1.12 V 和+0.25 V。接着通过控制电化学沉积时间，得到了在 75 s 的沉积时间下制备的样品，如图 2a 所示。PB 薄膜由 3 个明显的部分组成：底部是氧化铟锡(ITO)衬底，中间是厚度分别为 0.180 μm 和 0.280 μm 的 PB 致密层。在 PB 致密层的顶部，平均尺寸为 0.243 μm 的不规则团聚的 PB 颗粒随机散布在发达的裂纹网络中。这些凝聚的团簇是由一些较小的粒子组成的，如图 2b 所示，这种层次化的形态增加了 PB 与电解质的有效接触面积，从而加快了离子交换，促进了离子的嵌入与抽出，显示出更好的 EC 性能。PB 薄膜不仅可以做 EC 层，还可以作为离子储存层来提高 ECDs 的性能。Yue 等[19]将电沉积的 PB 薄膜作为 WO_3 薄膜的对电极，制备了互补式 ECDs，由于 2 个电极之间的电荷平衡，互补 ECD 表现出比单有源层 ECD 更好的电化学稳定性。与纯 WO_3 ECDs 相比具有更高的光学调制范围(50.9%)和更快的响应速率(褪色时间 t_b=5 s，着色时间 t_c=25 s)，这将为节能智能窗提供一个有前景的思路。

在密闭的容器中进行的湿化学方法即为水热法，也被叫做高温溶液法。一般用去离子水作为溶剂，然后将反应体系置于密封的反应容器内在一定温度下反应一定时间，反应体系处于高温高压的环境下，水的黏度和溶解度等产生了变化，进而影响了溶液中离子对的氧化还原电位，促进了反应物的分解和离子之间反应的进行，使得反应物的生长受到影响，从而制得具有丰富形貌的产物。Chu 等[20]利用简单的水热法和柠檬酸三钠二水合物辅助，直

接在无种子层的衬底上制备了纳米 PB 薄膜，还讨论了 PB 薄膜的电化学和 EC 性能。研究结果表明，该体系具有良好的组织结构，具有较高的色彩对比度(2.35)和较快的响应速率(t_b=5.5 s，t_c=9.0 s)。该工作为在氟掺杂二氧化锡薄膜(FTO)基板上直接生长 PB 纳米晶提供了一种新的方法。Qian 等[21]通过简单的无模板水热技术，在覆盖有 FTO 薄膜的玻璃基板上直接生长纳米结构的 PB 薄膜，其表面及截面形貌如图 3 所示。由图 3a 可见，生长的 PB 膜是由不规则的纳米颗粒组成的，薄膜之间存在大量的纳米通道，平均间隙尺寸约为 10~20 nm。这些纳米通道在电化学过程中有利于 K^+的转移，加快响应速率。由图 3b 可见，PB 纳米颗粒覆盖在 FTO 镀膜玻璃的表面。在 FTO 层中观察到了一些 PB 纳米粒子，表明 PB 纳米颗粒已经生长在 FTO 层中，这也是原生 PB 膜与基片具有良好黏附性的原因。用该 PB 薄膜制作的 EC 装置响应速率快(t_b=1.0 s，t_c=2.4 s)，着色效率为 87.4 cm^2/C，在高性能 EC 智能窗中有很好的应用前景。



(a) Cross section

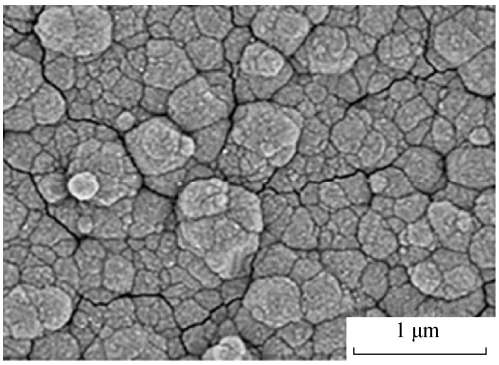


(b) Surface

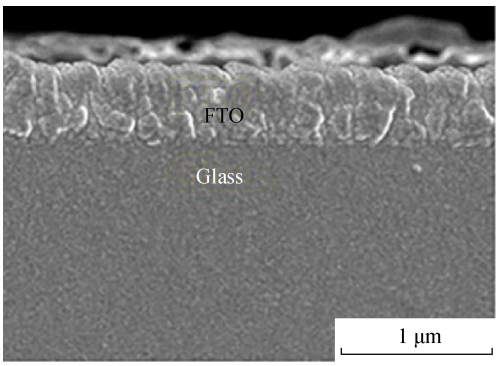
D is diameter of PB particles ; L_1 *is* length of indium tin oxid substrate ; L_2 is length of PB dense layer.

图 2　两种不同放大倍数下 PB 薄膜的断面和表面的形貌[18]

Fig. 2　Cross section and surface morphology of PB film in two different magnifications[18]



(a) Surface



(b) Cross section

FTO is fluorine-doped tin oxide.

图 3　PB 薄膜的表面和断面的形貌[21]

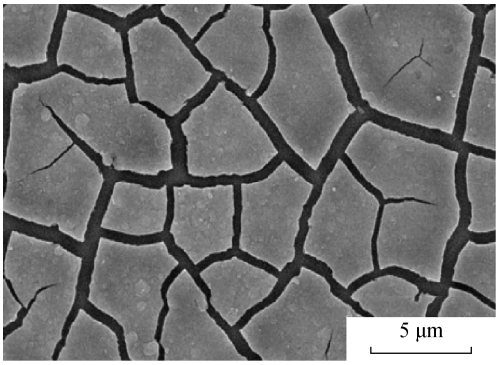
Fig. 3　Surface and cross-section morphology of PB film[21]

喷雾热解法(SPS)是通过气相化合物发生化学反应后，在固态基体表面沉积生成固态物质，进而制得薄膜的方法。该方法的技术优势在于可以将高熔点物质在低温下合成并可以控制物质的析出形态。Elshorbagy 等[22]采用喷雾热解技术制备了 PB EC 薄膜，这是一种新的方法，它将促进另一种盐对 PB 的掺杂过程，从而改变其 EC 性能，这是 EDS 难以做到的。通过 EDS 和 SPS 制备的 PB 薄膜表面形貌如图 4 所示。通过 EDS 制备的 PB 薄膜表面有规则的、不可避免的裂纹[23–25]，这些裂纹使电子跳跃变得困难，并在薄膜内部产生电阻，导致循环过程中薄膜在 FTO 衬底上的稳定性和附着力降低，而喷雾热解技术部分解决了这一问题。研究结果表明：与电沉积 PB 薄膜相比，其具有更好的稳定性、更好的可逆性和均匀性、更高的着色效率(124.3 cm^2/C)。

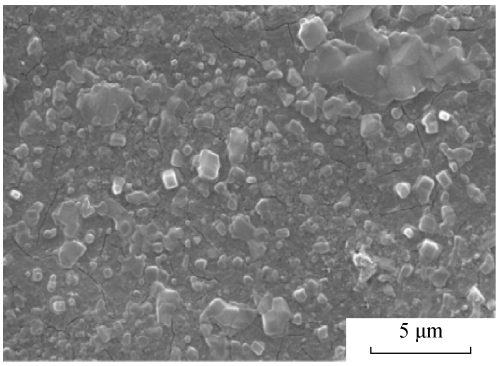
3　PB 复合薄膜 EC 性能的研究进展

PB EC 的应用研究一直在高速发展，随着研究的不断进行，复合 EC 材料被越来越多的研究者所关注。PB 薄膜颜色单一、光学调制范围小、响应速率慢、循环寿命不佳，通过与其他材料的复合能够

弥补单一材料的短板，兼具不同材料的优势，实现EC 材料的最优化设计。目前提高 PB 薄膜 EC 性能的主要方法有：PB 与无机金属氧化物复合、PB 与有机聚合物复合和 PB 与纳米碳材料复合等。



(a) Electrodeposition



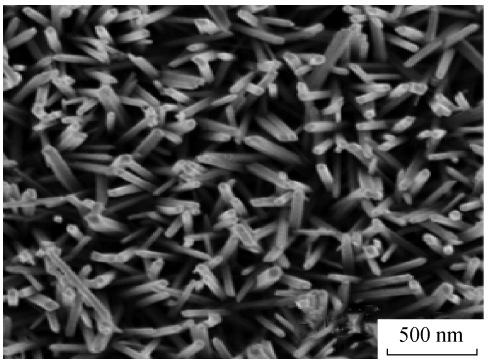
(b) Spray pyrolysis

图 4 电沉积法和喷雾热解法在 FTO 基质上沉积的 PB 膜的表面形貌[22]

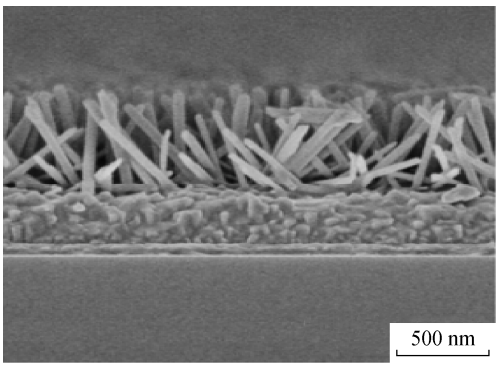
Fig. 4 Surface morphology of PB film deposited on FTO substrate by electrodeposition and by spray pyrolysis[22]

3.1 PB 与无机金属氧化物复合

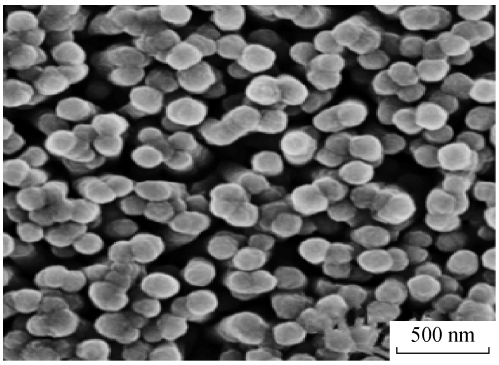
在 PB ECDs 中，关于 PB–无机复合 ECDs 的研究相对较多。Chen 等[26]报道了一种采用两步法在二氧化钛纳米棒阵列(TNRA)上涂覆 PB 形成核–壳纳米结构的新型 PB 薄膜，其表面和断面形貌如图 5 所示。EC 性能主要取决于离子在 EC 材料中的扩散，图 6 为不同薄膜结构的 K^+嵌入和抽出过程。对于致密的 PB 膜，由于其致密的形貌，很难嵌入/抽出 K^+，导致响应时间较长。此外，由于离子在致密膜中的扩散非常艰难，反应区域被限制在非常薄的表面层，降低了活性物质的利用率和光学对比度[27]。相反，TNRA@PB 纳米结构具有多孔的形貌，减小了 PB 层的厚度，显著缩短了 K^+的扩散距离;同时，TNRA@PB 纳米结构拥有较大的比表面积，为活性物质提供了丰富的反应位点，实现了更高的光对比度(48%)和更快的响应速率(t_b=2.2 s，t_c=6.2 s)，特别



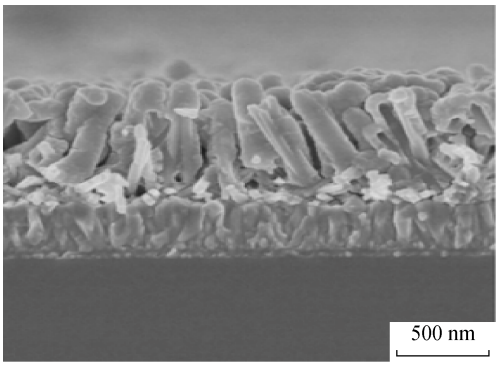
(a) Surface morphology of TNRA film



(b) Cross-section morphology of TNRA film



(c) Surface morphology of TNRA@PB composite film



(d) Cross-section morphology of TNRA@PB composite film

图 5 二氧化钛纳米棒阵列(TNRA)@PB 复合薄膜的表面和断面形貌[26]

Fig. 5 Surface and cross-section morphology of TiO_2 nanorod array (TNRA)@PB composite film[26]

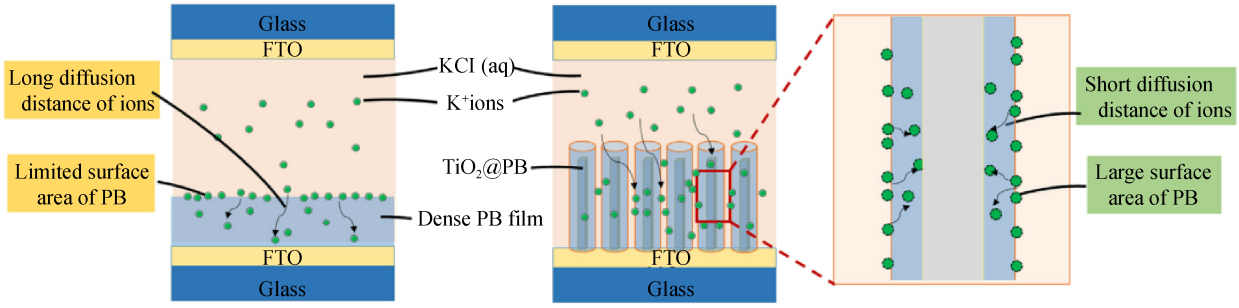


图 6　致密的 PB 薄膜和 TNRA@PB 纳米复合薄膜中 K^+嵌入/抽出过程示意[26]

Fig. 6　Process diagram of K^+ insertion/extraction in dense PB film and TNRA@PB core–shell nanostructures[26]

是基于核–壳纳米结构的 ECDs 的着色效率显著提高到 131.5 cm^2/C。近年来，许多报道都集中在纳米结构电极的构建和单活性层 ECDs 的组装，而忽略了离子存储层在 ECDs 中的作用。Yue 等[19]研究了一种基于 WO_3 和 PB 薄膜的互补 ECDs。PB 薄膜既作为离子存储层，又作为互补 EC 层，具有阳极着色性并增强了器件的 EC 性能。图 7 为相应器件的计时电流图，单活性层器件 EC 过程中所需的电荷和 FTO 层中的电荷存储能力存在很大差异，使得其他一些器件组件发生退化，最终导致较差的电化学稳定性[28]。然而互补 ECDs 两个电极之间的电荷更平衡，所以具有更好的电化学稳定性，且具有更大的光调制范围(50.9%)、更快的响应时间(t_b=5 s，t_c=25 s)、更高的着色效率(74.6 cm^2/C)。Yu 等[29]以 PB/锑掺杂的二氧化锡(ATO)纳米复合材料为阳极电极，以二氧化钛纳米颗粒为阴极电极，采用化学络合法制备了一种新型 ECDs。由于纳米颗粒间导电性能的提高，基底与 PB 薄膜的电子传输速率增大，EC 性能得到改善。最终该 EC 装置的光调制范围达到 64.7%，响应时间为 t_b=0.6 s，t_c=0.72 s，着色效率为 912 cm^2/C。

3.2　PB 与有机聚合物复合

有机 EC 材料响应速率快、颜色丰富、易溶液加工、成本较低。将 PB 与有机聚合物 EC 材料进行复合，可构成 PB–有机复合 EC 薄膜，该复合薄膜具有独特显微结构和表观协同效应，PB 与有机材料优势互补，能够有效提高复合薄膜整体 EC 性能。Kim 等[30]报道了一种可伸缩的有源矩阵 ECDs。ECD 是由聚 3-甲基噻吩/PB 电极、乙腈、聚甲基丙烯酸甲酯、碳酸丙烯酯和高氯酸锂混合凝胶电解质制备而成。ECD 通过施加不同的电压可以显示出红色、绿色或蓝色，如图 8 所示，其着色效率高达 201.6 cm^2/C。在 ECDs 的结构中，离子储存层即电解质层要求具有良好的密封性能和离子导电性能。

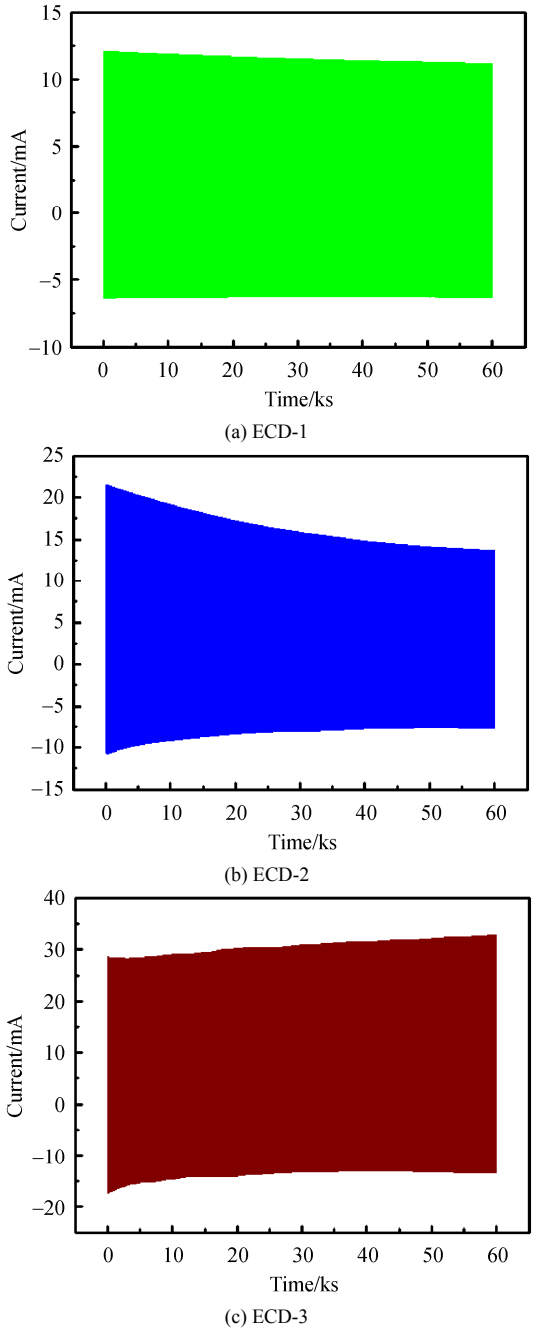


图 7　三种电致变色器件计时电流曲线图[19]

Fig. 7　Timing current curves of three kinds of electrochromic device (ECD)[19]

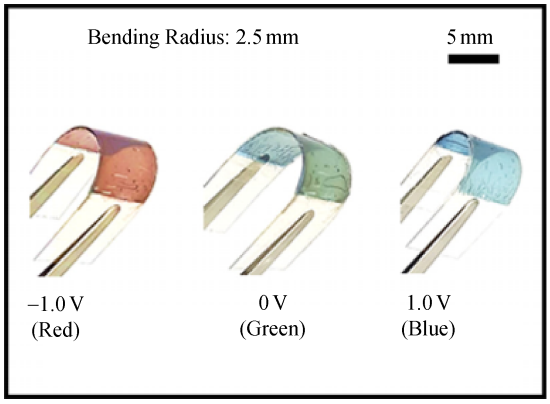
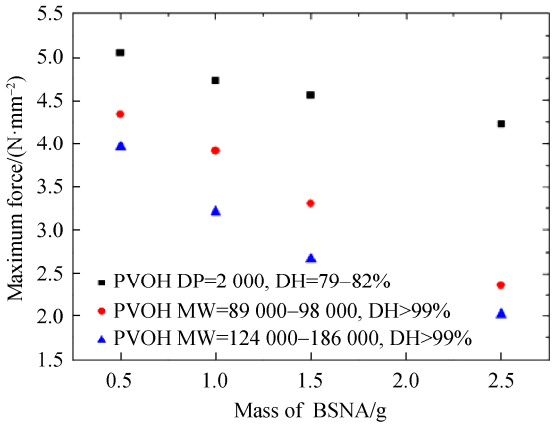


图 8 不同电压下 PB 薄膜的颜色变化[30]

Fig. 8 Color change of PB film under different voltage[30]

Huang 等[31]介绍了一种化学合成的聚乙烯醇缩丁醛(CSIC-PVB)作为离子储存层制备的 ECD。PB/CSIC-PVB/聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)层状 ECD 的黏接强度远低于玻璃上的黏接强度，如图 9 所示。黏接强度的降低是由于 ITO 的亲水表面与疏水有机表面之间缺乏相容性而导致有机薄膜在 ITO 玻璃上固有的黏接不良[32]。用聚乙烯醇(PVOH)(聚合度为 2 000，水解度为 78%~82%)合成的 CSIC-PVB 与单纯的 CSIC-PVB 相比，具有更好的黏接强度，这是由于部分水解的 PVOH 中甲基的疏水性与有机薄膜有较好的相互作用[33]。聚乙烯醇缩丁醛薄膜的离子电导率为 10^{-3}~10^{-6} S/cm，黏附强度为 3~11 N/mm^2。该装置的阳极着色材料和阴极着色材料分别为 PB 和 PEDOT 薄膜，光调制范围为 39.8%，响应速率(t_b=1.5 s，t_c=1.2 s)，在波长为 620 nm 处的着色效率为 270.8 cm^2/C。长期以来，一直缺乏一种有效的方法将 PB 与有机物加工成均匀而坚固的透明导电基底薄膜。Hong 等[34]制备了一种复合薄膜来解决这一问题，他们采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)油墨作为分散介质，在 ITO 玻璃上自旋涂覆 PB 纳米粒子，制备了高透明、高 EC 活性的 PBEC 层，PEDOT:PSS 不仅可以作为 PB 纳米粒子的透明导电黏合剂，还可以作为一个赝电容用于容纳电荷，使纳米颗粒之间的电子转移更加容易。表 1 总结了高透明六氰基铁酸锌(ZnHCF)不同沉淀浓度和 PEDOT:PSS 添加量对氧化和还原过程离子扩散系数的影响。数据比较表明：在较低的沉淀浓度下形成的 ZnHCF 纳米颗粒具有较高的扩散系数，但差异不大。而加入 10%或 20%的 PEDOT:PSS 与 ZnHCF 混合后，扩散系数提高了 1~2 个数量级。沉



PVOH is polyvinyl alcohol; DP is degree of polymerization; MW is molecular mass; DH is degree of hydrolysis; BSNA is benzaldehyde sulfonic acid.

图 9 聚乙烯醇缩丁醛(CSIC-PVB)在 PB/CSIC-PVB/聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)层状 ECD 上的黏接强度[31]

Fig. 9 Bonding strength of the CSIC-PVB on PB/CSIC-PVB/PEDOT laminated ECD[31]

表 1 根据 Randles-Sevcik 方程估算不同沉淀浓度和不同聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)添加量下纳米 ZnHCF 旋转涂层中 Li^+输运的扩散系数[34]

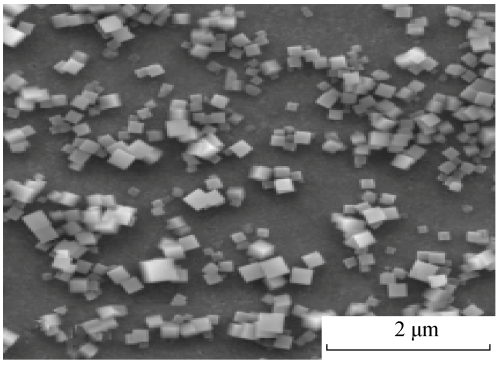
Table 1 Apparent diffusion coefficients of Li^+ transported in the direct spin coatings of nano-ZnHCF under different precipitate concentration and different poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) additive amounts estimated according to the Randles–Sevcik equation[34]

ZnHCF precipitate concentration/(mmol·L^{-1})	Volume fraction of PEDOT/PSS additive/%	Diffusion coefficients of anodic reaction/(cm^2·s^{-1})	Diffusion coefficients of cathodic reaction/(cm^2·s^{-1})
10	0	1.85×10^{-10}	8.98×10^{-11}
	10	1.54×10^{-9}	1.25×10^{-9}
	20	1.72×10^{-9}	1.83×10^{-9}
5	0	8.78×10^{-11}	3.68×10^{-11}
	10	1.35×10^{-9}	9.30×10^{-10}
	20	5.06×10^{-9}	3.23×10^{-9}
2	0	2.60×10^{-10}	1.79×10^{-10}
	10	3.03×10^{-9}	1.96×10^{-9}
	20	7.75×10^{-9}	3.91×10^{-9}

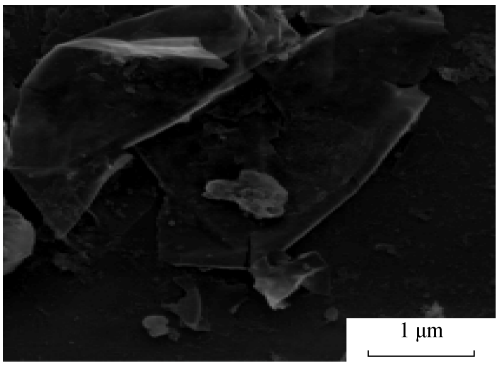
淀浓度越低，扩散性能越好，这是因为沉淀浓度越低，纳米长方体越薄，但表面积越大，有利于 Li^+ 的嵌入或抽出[35]。由于 PEDOT：PSS 是电子导体而不是离子导体，这一发现表明：ZnHCF 在氧化还原过程中的总体扩散特性被认为是由 Li^+传输主导的，但在很大程度上受到纳米粒子之间电子传输的限制。总之，PEDOT:PSS 为 ZnHCF 纳米粒子提供了一个导电基质，以减少这一限制，并相应地帮助 Li^+ 传输，这一发现具有重大的科学意义。该课题组成功制备了光调制范围为 61.6%，驱动电压为 1.6 V，颜色为红绿蓝的 PB–有机复合器件。这项工作展现了有机–无机 ECDs 在可拉伸电子设备、可穿戴设备和电子皮肤中的巨大潜力。

3.3　PB 与纳米碳材料复合

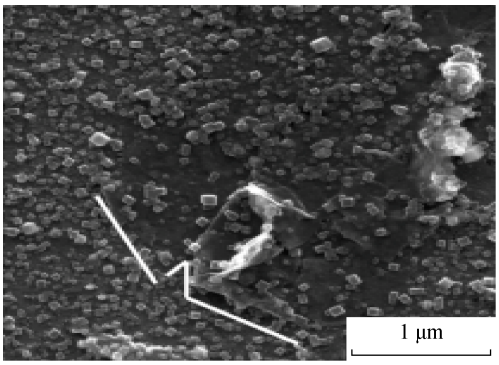
PB 薄膜的电化学稳定性较低，易从电极表面渗漏，严重制约了该类材料的进一步发展和应用。纳米碳材料，例如石墨烯、碳纳米管和富勒烯因其独特的物理结构、电子特性和机械性能，已广泛应用于电池[36]、场效应晶体管[37]、超灵敏传感器[38]、机电谐振器[39]等诸多领域。将纳米碳材料与 PB 复合既克服了稳定性问题，又显著改善了 PB 的性能，提高了其在固态电池、ECDs、电极和生物传感器等一系列应用中的性能。Laís 等[40]以苯为原料，在水–苯界面上，以固体氯化铁为氧化剂和催化剂，化学合成了大型石墨烯片，并使 PB 纳米颗粒生长在石墨烯上，覆盖整个基板，如图 10 所示。在蓝色均匀透明的石墨烯/PB 多功能纳米复合薄膜上 PB 与石墨烯密切接触生长，因此增强了材料之间的相互作用；此外还提供了更好的电子传输路径和更快的跨材料电荷迁移速率，促进了 PB 状态之间的氧化还原转换，所以显著提高了 PB 的稳定性，使得该薄膜在 200 个 EC 循环中表现出非常稳定的光学变化。由于碳纳米管在 PB 电化学器件中的电荷输运特性，其被发现有很大的应用潜力。Nossol 等[41]制备了碳纳米管/PB(CNT/PB)薄膜，并将其作为 ECDs 的电极进行了测试。发现该薄膜的电化学循环稳定性有所改善，且着色效率达到了 138.6 cm^2/C，因此，碳纳米管的存在改善了整体电荷分布和电子向 PB 转移的可逆性，不仅提高 PB 薄膜的电化学稳定性，还提高了其对电极的黏附性。在 ECDs 中，通常以 FTO 或 ITO 作为导电层，但 Kim 等[42]以富勒烯(C60)粉末为沉积源，采用真空热蒸发法制备了具有富勒烯涂层的 ITO 电极。图 11 为原始 ITO 电极和富勒烯涂覆 ITO 电极在不同沉积时间下的电化学阻抗谱，



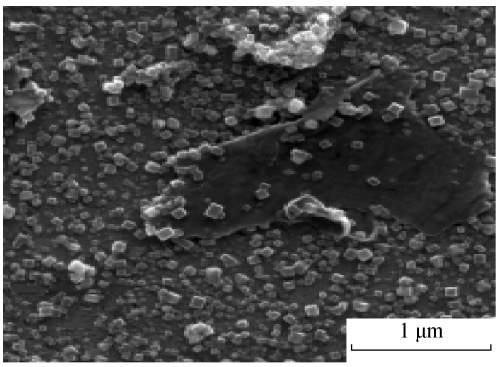
(a) Surface morphology of PB film



(b) Surface morphology of graphene film



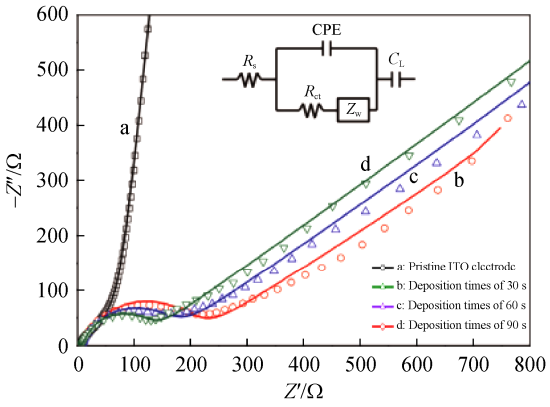
(c) Surface morphology of PB/graphene composite film



(d) Surface morphology of PB/graphene composite film

图 10　PB/石墨烯复合薄膜的表面形貌[40]

Fig. 10　Surface morphology of PB/graphene composite films[40]



R_s is electrolyte resistance; CPE is constant phase element; R_{ct} is charge transfer resistance; Z_w is Warburg resistance; C_L is double layer capacitance.

图 11 原始氧化铟锡(ITO)电极和富勒烯涂覆 ITO 电极在不同沉积时间下的电化学阻抗谱[42]

Fig. 11 Electrochemical impedance spectroscopy prepared by using indium tin oxide (ITO) electrode and ITO electrode coated with fullerene at different deposition time[42]

电极–电解质界面处的电荷转移电阻从 182.4 Ω 减小到 96.9 Ω，Li^+的电荷转移速率提高。这是由于随着富勒烯薄膜表面粗糙度的增加，导致富勒烯薄膜与电解质之间的接触面积增加，且 Li^+被吸附到富勒烯表面与其形成化合物(Li_xC_{60})而起到离子储存层的作用[43–44]。所以富勒烯薄膜不仅降低了 ECDs 的色态透射率，还起到了有效的离子存储层的作用，导致光密度的增加，使得 ECDs 的响应速率明显提高(t_b=4.13 s，t_c=1.88 s)。

4 各种制备方法的特点

近年来一些具有代表性的制备 PB 薄膜的方法与结果列于表 2。不同制备方法的 PB 薄膜的 EC 性能存在较大区别：

1) 单纯的 EDS 制备 PB 薄膜，虽然设备简单，成本低，但其 EC 性能较差，着色速率高达 61.5 s，通过氧等离子体处理后，着色效率提高了 57.0 cm^2/C，但着色速率仍然保持在 55.9 s，且稳定性较差，易从基底上脱落。

2) 水热法制备的 PB 薄膜着色速率较快，达到 2.4 s，但光调制范围只有 44.9%，与其他制备方法相比仍有较大差距。

3) 喷雾热解法制备的 PB 薄膜光调制范围高(78.4%)，稳定性好，循环多次仍与基底保持良好的黏附性，但由于其结构较为致密，缺少离子传输通道，着色速率较慢为 7.0 s。所以，到目前为止，通过喷雾热解法制备的 PB 薄膜光调制范围大，着色效率高，稳定性好，水热法制备的 PB 薄膜响应速率快，EDS 制备 PB 薄膜设备简单，成本较低。

同时，与其他材料复合，能够弥补单一材料的短板，综合不同种类材料的优势，提高 ECDs 的性能，具有很高的研究价值。

4) 通过将 PB 电沉积在 TIO_2 纳米棒阵列上，增加 EC 层与活性物质的接触面积，减小离子扩散距离，加快响应速率。

5) 单纯的 PB 薄膜只能是无色和蓝色相互转变，而与聚 3-甲基噻吩复合，由于其颜色变化丰富，使复合薄膜的着色颜色增加为红色、绿色和蓝色 3 种颜色。

6) 纳米碳材料电子传输速率大，机械强度较高，当与 PB 复合或做底膜时，能够有效提高复合薄膜的电子传输速率，进而加快响应速率；并对 PB 纳米粒子起到锚定的作用，改善薄膜的循环稳定性。

表 2 不同类型 PB 薄膜的 EC 性能比较

Table 2 Comparison of electrochromic properties of different PB films

Method	Optical modulation range/%	Response speed (t_b/t_c)/s	Coloration efficiency/ ($cm^2 \cdot C^{-1}$)	Stability	Color	Reference
Electrodeposition	55.36	55.80/61.50	39.7	Bad	Blue	[18]
Oxygen plasma treatment	37.00	57.00/55.90	57.0	Bad	Blue	[35]
Hydrothermal	44.90	1.00/2.40	87.4	Moderate	Blue	[21]
Spray pyrolysis	78.40	9.50/7.00	124.3	Fine	Blue	[22]
TNRA@PB core–shell composite film	48.00	2.20/6.20	131.5	Bad	Blue	[26]
Poly(3-methylthiophene)/PB composite film	17.80	1.20/1.30	201.6	Moderate	Red/green/blue	[25]
Carbon nanotube/PB composite film	10.00	1.00/2.50	138.6	Moderate	Blue	[33]
C60/PB double membrane	46.80	4.13/1.88	28.6	Moderate	Blue	[34]

5 总结及展望

PB 作为一种典型的 EC 材料，在很多领域已经崭露头角，目前，在 4 种制备方法中喷雾热解法制备的 PB 薄膜光调制范围大(78.4%)，着色效率高(124.3 cm^2/C)，稳定性好；水热法制备的 PB 薄膜响应速率快(t_b=1.0 s，t_c=2.4 s)；EDS 制备 PB 薄膜设备简单，成本较低。与其他材料复合对 PB 薄膜的 EC 性能起到了至关重要的作用。与无机材料复合，通过构建无机纳米阵列，加大了 PB 薄膜与电解液的接触面积，减小了离子迁移距离，将着色速率从 61.5 s 减小到 6.2 s；与有机材料复合，增加了 PB 薄膜的颜色变化，从单一的蓝色增加到了红、绿、蓝 3 种颜色；纳米碳材料机械强度高和电子传输速率快，既能够有效提高 PB 薄膜电子传输速率，又能通过锚定 PB 立方体来提高其电化学稳定性。现有的 ECDs 内部结构复杂，不仅增加制造成本，还限制了器件厚度，将来可以将 PB 与新型电解质相结合，起到 EC 层、电解液和离子储存层的作用，简化器件结构，提高器件设计的灵活性；目前 ECDs 类产品的应用，主要受限于响应速率及循环寿命不能达到日常的使用要求。因此，构建具有活性位点多、比表面积大、离子扩散距离小等优点的 ECDs 对于基础科学研究和产业化应用均具有重要意义；随着柔性材料及可穿戴智能电子设备研究的不断深入，对于 ECDs 的开发不应再仅局限于提高其光学和电学性能，更多的应该是与柔性材料复合集成多种功能以拓展 ECDs 的应用范围。EC 材料又可作为赝电容材料，在外加电场作用下发生颜色可逆变化的同时，兼具能量存储功能。将 EC 材料与赝电容材料结合，构建兼具颜色变化和能量存储的多功能材料和器件也将成为未来的热点之一。

参考文献:

[1] GAO Q, WU X, CAI L. Dual functionality of $K_{0.3}WO_3/Ag_2O$ nanocomposites for smart window: Energy saving and visible photocatalytic self-cleaning performance[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2019, 196(3): 111–118.

[2] HOSEINZADEH S. Evaluation of a smart window with (WO^{3+}Ag) nanocomposite assisted cooling system on energy saving[J]. Micro Nanosyst, 2019, 27(8): 11–12.

[3] WANG D, HAN B, LV J. The preparation and UV absorb properties of the antidazzle glass doping Ce^{3+}, Sm^{3+}, Ho^{3+} ions[J]. Adv Energy Mater, 2019, 11(2): 256–261.

[4] LIU C K, CHEN W H, LI C Y, et al. High-contrast and scattering-type transflective liquid crystal displays based on polymer-network liquid crystals[J]. Polymers, 2020, 12(4): 43–47.

[5] LEI Z H, SUN C X, PEI P. Stable wavelength-tunable fluorescent dyes in the NIR-II region for in-vivo high-contrast bioimaging and multiplexed biosensing[J]. Angew Chem, 2019, 51(6): 72–78.

[6] WANG W Q, WANG X L, XIA X H, et al. Enhanced electrochromic and energy storage performance in mesoporous WO_3 film and its application in a bi-functional smart window[J]. Nanoscale, 2018, 10(7): 33–35.

[7] TU J P, ZHAO G F, WANG W Q, et al. A multicolor electrochromic film based on a SnO_2/V_2O_5 core/shell structure for adaptive camouflage[J]. J Mater Chem C, 2019, 2(2): 293–301.

[8] DONG D M, DJAOUED H, VIENNEAU G, et al. Electrochromic and colorimetric properties of anodic NiO thin films: Uncovering electrochromic mechanism of NiO[J]. Electrochim Acta, 2020, 335(8): 46–52.

[9] MARTIN V C, MORALES L, TINOCOA P E, et al. Chromogenic MoO_3 thin films: Thermo-, photo-, and electrochromic response to working pressure variation in rfreactive magnetron sputtering[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 21(23): 5681–5690.

[10] ZHOU K L, WANG H. Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications[J]. Chem Eng J, 2018(16), 42: 290–299.

[11] HUSEYIN K, YIIT D, HIZALAN G, et al. Synthesis electrochromic characterization and solar cell application of thiophene bearing alternating copolymers with azobenzene and coumarin subunits[J]. J Macromolecular Ence Part A, 2020, 85(13): 3–11.

[12] XU H B, GONG L T, ZHOU S Y, et al. Enhancing the electrochromic stability of Prussian blue based on TiO_2 nanorod arrays[J]. New J Chem, 2020, 33(5): 44–47.

[13] BESNARDIERE J, MA B, TORRES P A, et al. Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve h'-WO_3[J]. Nature Commun, 2019, 10(1): 193–197.

[14] KUMAR A, PRAJAPATI C S, SAHAY P P. Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO_3 thin films upon Mo doping[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2019, 15(24): 72–74.

[15] ZHANG L P, LI D M, LI X B, et al. Further explore on the behaviors of IR electrochromism of a double layer constructed by proton acid-doped polyaniline film and ITO layer[J]. Dyes Pigm, 2019, 170(6): 107–110.

[16] RINALDI G, PORTILLO J C, KHALID F, et al. Multivariate analysis of the reliability, availability, and maintainability characterizations of a Spar-Buoy wave energy converter farm[J]. J Ocean Eng Marine Energy, 2018, 29(11): 199–215.

[17] ZHANG C L, XU Y, ZHOU M, et al. Potassium Prussian blue nanoparticles: A low-cost cathode material for potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(16): 132–140.

[18] ISFAHANI V B, MEMARIAN N, DIZAJA H R, et al. The physical and electrochromic properties of Prussian blue thin films electrodeposited on ITO electrodes[J]. Electrochim Acta, 2019, 304(12): 282–291.

[19] YUE Y F, LI H Z, LI K R, et al. High-performance complementary electrochromic device based on $WO_3 \cdot 0.33H_2O$/PEDOT and Prussian blue electrodes[J]. J Phys Chem Solids, 2017, 110(7): 284–289.

[20] CHU J, LI X, CHENG Y P, et al. Electrochromic properties of Prussian Blue nanocube film directly grown on FTO substrates by hydrothermal method[J]. Mater Lett, 2020, 258(3): 133–136.

[21] QIAN J H, MA D Y, XU Z P, et al. Electrochromic properties of hydrothermally grown Prussian blue film and device[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 177(17): 9–14.

[22] ELSHORBAGY M H, RAMADAN R, ABDELHADY K. Preparation and characterization of spray-deposited efficient Prussian blue electrochromic thin film[J]. Optik, 2016, 129(1): 130–139.

[23] CHENG K C, CHEN F R, KAI J J. Improving the durability of Prussian blue based on nano-composite thin film in Li^+ based liquid electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2007, 52(19): 3330–3335.

[24] ASSIS L M N, ANDRADE J R, SANTOS L H E, et al. Ionic liquid-based polymer gel electrolytes for symmetrical solid-state electrical double layer capacitor operated at different operating voltages[J]. Electrochim Acta, 2015, 175(17): 176–183.

[25] LU H C, KAO S Y, CHANG T H, et al. An electrochromic device based on Prussian blue, self-immobilized vinyl benzyl viologen, and ferrocene[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 147(8): 75–84.

[26] CHEN Y, BI Z, LI X, et al. High-coloration efficiency electrochromic device based on novel porous TiO_2@Prussian blue core–shell nanostructures[J]. Electrochim Acta, 2017, 224(4): 534–540.

[27] LIU S P, ZHANG X T, SUN P P, et al. Enhanced electrochromic properties of a TiO_2 nanowire array *via* decoration with anatase nanoparticles[J]. J Mater Chem C, 2014, 114(13): 7891–7896.

[28] SHEN D E, OSTERHOLM A M, REYNOLDS J R. Out of sight but not out of mind: The role of counter electrodes in polymer-based solid-state electrochromic devices[J]. J Mater Chem C, 2015, 152(24): 9715–9725.

[29] YU R, SOOYEUN K, SU F Y, et al. New effective process to fabricate fast switching and high contrast electrochromic device based on viologen and Prussian blue/antimony tin oxide nano-composites with dark colored state[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(17): 6230–6236.

[30] KIM D S, PARK H, HONG S Y, et al. Low power stretchable active-matrix red, green, blue (RGB) electrochromic device array of poly (3-methylthiophene)/Prussian blue[J]. Appl Surf Sci, 2019, 471(31): 300–308.

[31] HUANG L M, PENG C Y, HU C W, et al. Spectroelectrochemical and adhesion properties of chemically synthesized ion conducting poly (vinyl butyral) in Prussian blue and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) laminated electrochromic glazing[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2017, 171(26): 258–266.

[32] BREDAS J L. Improving the electrode interface in organic electronics[J]. SPIE Newsroom, 2008, 131(7): 237–258.

[33] CHIHANI T, HJERTBERC T. An XPS study of different polyvinyl alcohol films' surface composition[J]. J Appl Polym Sci, 1993 (2A): 1351–1356.

[34] HONG S F, CHEN L C. Nano-Prussian blue analogue/PEDOT: PSS composites for electrochromic windows[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 104: 64–74.

[35] CHDOBA S I, TORRESI R M, CIAMPI G, et al. Electrochromic phenomena in fullerene thin films[J]. J Electroanal Chem, 1994(4): 283–285.

[36] LIU W, GUO R, WANG Y, et al. A low-overpotential sodium/fluorinated graphene battery based on silver nanoparticles as catalyst[J]. J Colloid Interface Ence, 2020, 565(3): 70–76.

[37] MELE D, MEHDHBI S, FADIL D, et al. Graphene FETs based on high resolution nanoribbons for HF low power applications[J]. Electron Mater Lett, 2018, 454(7): 122–127.

[38] ZHOU K M, CHEN C Z, LEI M, et al. Reduced graphene oxide-based highly sensitive pressure sensor for wearable electronics *via* an ordered structure and enhanced interlayer interaction mechanism[J]. RSC Adv, 2020, 10: 94–96.

[39] MEI T D, JAESUNG L, XU Y H, et al. Frequency tuning of graphene nanoelectromechanical resonators *via* electrostatic gating[J]. Micromachines, 2018, 9(6):312–317.

[40] LAIS C L, SAMANTHA H. Chemically synthesized graphene as a precursor to Prussian blue-based nanocomposite: A multifunctional material for transparent aqueous K-ion battery or electrochromic device[J]. Electrochim Acta, 2020, 345(9): 136–199.

[41] NOSSOL E, ZARBIN A J G. Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2013, 109(15): 40–46.

[42] KIM A Y. Fullerene coated indium tin oxide counter electrode of Prussian blue electrode for enhanced electrochromic properties[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2015, 139(7): 44–49.

[43] MONK P M S. Electrochromism and Electrochromic devices[M]. New York: Cambridge University Press, 2007: 93–97.

[44] WU W T, LIAO W P, CHEN J S, et al. An efficient route to nanostructured tungsten oxide films with improved electrochromic properties[J]. Chem Phys Chem, 2010, 412(17): 3306–3312.