

DOI:10.11918/202509124

普鲁士蓝基电致变色器件的研究进展

杨睿, 刘东琦, 王宇强, 张一可, 吕泽括, 李 焱, 张雷鹏

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 普鲁士蓝(Prussian blue, PB)及其类似物作为一种经典的无机电致变色材料,以其成本低廉、着色效率高、颜色中性等优势,在智能窗、汽车天幕与低功耗显示等领域展现出巨大的应用潜力。本文系统梳理了PB基类似物的多色态变化电致变色机理,阐述了水分子在电子转移过程中的作用,并综述了常用制备方法的特点及其适用性,在此基础上,重点概述了PB基复合材料的电致变色特性,以及在智能窗、汽车天幕及显示领域的应用,并展望了PB基电致变色材料在未来应用中面临的挑战与发展趋势。本文旨在为PB基类似物的性能优化与应用拓展提供理论参考与技术支撑,并展望其在未来智能光电领域的发展方向与潜在突破路径。

关键词: 普鲁士蓝类似物;电致变色机理;制备方法;电致变色应用;薄膜

中图分类号: TQ138.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2025)12-0071-10

Research advances of Prussian blue-based electrochromic devices

YANG Rui, LIU Dongqi, WANG Yuqiang, ZHANG Yike, LÜ Zekuo, LI Yao, ZHANG Leipeng

(Institute of Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Prussian blue (PB) and its analogues, as classic inorganic electrochromic materials, have shown great application potential in fields such as smart Windows, automotive sunroofs and low-power displays due to their advantages of low cost, high coloration efficiency and neutral color. This work systematically reviews the multicolor electrochromic mechanism of PB-based analogues, elucidates the role of water molecules in the electron-transfer process, and summarizes the characteristics and applicability of common preparation methods. On this basis, it focuses on outlining the electrochromic properties of PB-based composites and their applications in smart Windows, automotive sunroofs, and display fields. It further discusses the key challenges and future development trends facing PB-based electrochromic materials in practical applications. Overall, this review provides theoretical references and technical support for the performance optimization and application expansion of PB-based analogues, while outlining future directions and potential breakthroughs in the field of intelligent optoelectronics.

Keywords: Prussian blue analogues; electrochromic mechanism; preparation methods; electrochromic applications; film

在绿色低碳发展、强化科技创新驱动的宏观战略的引领下,电致变色技术凭借其“光谱智能可控,能源节能降耗”的独特优势,在建筑节能改造与绿色建材应用领域^[1]、汽车全景天幕、消费电子^[2]和智能伪装织物等领域^[3-4]开辟了广阔的应用市场。该技术的核心是电致变色材料在外部电场作用下通过可逆电化学氧化还原反应动态改变其光学特性(吸光度/透射率/反射率),进而实现紫外光-可见光-红外光宽波段的动态光谱调控。传统的电致变色器件(electrochromic devices, ECDs)主要由导电电极、电致变色层、电解质层、电荷存储层、导电电极5部分构成,其中电致变色材料为ECDs的核心。目前研究较广泛的电致变色材料有无机材料(WO_3 、

NiO和普鲁士蓝(Prussian blue, PB)等)^[5-9]、共轭高分子(聚噻吩、聚苯胺和聚吡咯等)^[10]、有机小分子(紫精、有机金属配合物(metal organic framework, MOF)等)^[11-12]。其中PB因为制备工艺简单、成本低,较易实现大面积薄膜制备,而且与不同过渡金属盐简单混合即可获得颜色变化丰富的普鲁士蓝类似物(比如铜铁氰化物、钴铁氰化物等)而得到广泛关注。然而传统的PB薄膜具有离子扩散路径长电子传输能力弱、体积变化剧烈、比表面积有限等缺陷导致PB薄膜在电致变色过程中具有响应速度慢^[13-14]、循环稳定性差^[15-16],以及着色效率低^[17]等问题,针对上述问题相关研究从结构和组成成分出发进行调整。本综述重点讨论普鲁士蓝类似物及

收稿日期: 2025-09-30; 录用日期: 2025-11-15; 网络首发日期: 2025-11-26

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20251125.1730.004>

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52103299); 特种环境复合材料技术国家级重点实验室基金(6142905241301)

作者简介: 杨睿(2002-),男,硕士研究生; 李焱(1973-),男,教授,博士生导师

通信作者: 李焱, yaoli@hit.edu.cn; 张雷鹏, leipengzhang@hit.edu.cn

复合材料的电致变色原理,归纳其制备方法,总结国内外对其电致变色特性及应用的研究现状,并展望该类材料与器件的发展方向,为在电致变色领域的广泛应用提供理论指导与实践参考。

1 PB 电致变色机理

PB 的晶体结构是由 $\text{Fe}_{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$ 式连接为主体构成的立方体状结构^[3],碱金属阳离子嵌插在立方体结构中,其分子式为 $\text{A}^+ \text{Fe}^{3+} [\text{Fe}_{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (其中 A^+ 为碱金属阳离子,如 K^+ , Na^+ , Li^+),PB 分子结构中的铁离子在外加电压作用下可实现不同价态的可逆动态调制,进而改变其能带结构,从而赋予其不同的光谱吸收能力,其反应结构见图 1^[18]。PB 由于“间跃电荷转移”效应,使得 Fe_{II} (低自旋)上的一个电子吸收特定波长的光子后,跃迁至 Fe_{III} (高自旋)上,该吸收峰位于可见光的红光区域(约 680 ~ 730 nm)^[19],根据补色原理,PB 此时呈现出深蓝色。当向 PB 施加负电压,使 $\text{Fe}_{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$ 中与氮原子相连的高度自旋的 Fe^{3+} 获得电子,进而还原成 Fe^{2+} ^[20-21],此时更多碱金属阳离子嵌入到晶体结构中,造成原来的“间跃电荷转移”通路($\text{Fe}_{\text{II}}\rightarrow\text{Fe}_{\text{III}}$)被切断,将不再发生强烈的可见光吸收,PB 转变为无色的普鲁士白(Prussian white, PW),分子式为 $\text{A}^{2+} \text{Fe}^{2+} [\text{Fe}_{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ^[22-24]。当向 PB 施加正电压,使 $\text{Fe}_{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$ 中与碳原子相连的 Fe_{II} 失去电子,而被氧化成 Fe_{III} ,此时两类铁离子都是三

价,且均为高自旋状态,这种新的电子构型导致其光吸收特性发生改变,主要吸收蓝紫光,最终转变为黄色的普鲁士黄(Prussian yellow, PY),其分子式为 $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}_{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ^[25-26]。此外,由于 PB 在氧化成为 PY 的过程中,并不是所有的铁离子氧化都是瞬间完成,因此会有 PB 与 PY 的两种状态共存,拓宽了吸收光谱。随着 Fe_{II} 氧化变为 Fe_{III} 的数量越来越多,总体分子式处于不断变化的过程中,造成光吸收能力产生差异,进而产生多种中间过渡态,其中最常见的是普鲁士绿(Prussian green, PG) (0.7 ~ 0.9 V) $\text{Fe}_4^{3+} [\text{Fe}_{\text{III}-x}\text{Fe}_{\text{II}x}(\text{CN})_6]_3$ (其中 $0 < x < 1$)。在 PB 的氧化还原过程中,结晶水在碱金属阳离子的嵌入和脱出过程中具有不可忽视的作用,这体现在一方面结晶水储存在 PB 结构中的空位处阻碍离子转移^[27-29],另一方面水分子可形成氢键通道帮助离子快速转移。同时结晶水的存在改变了离子通过铁离子与氰根离子空位路径的能量势垒,但具体影响及离子传输需经过以上哪个通道仍存在较大争议。此外研究人员为了进一步丰富 PB 电致变色过程中颜色的变化,将 $\text{Fe}_{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$ 中与氮原子相连的高度自旋的 Fe^{3+} 替换为其他过渡金属离子(比如铜离子、钴离子、镍离子等)得到普鲁士蓝类似物,其电致变色机理与 PB 类似,只是不同过渡金属离子替换获得的普鲁士蓝类似物,其不同氧化还原状态下,对应的带隙存在一定的差别,进而赋予其不同光谱调控能力。

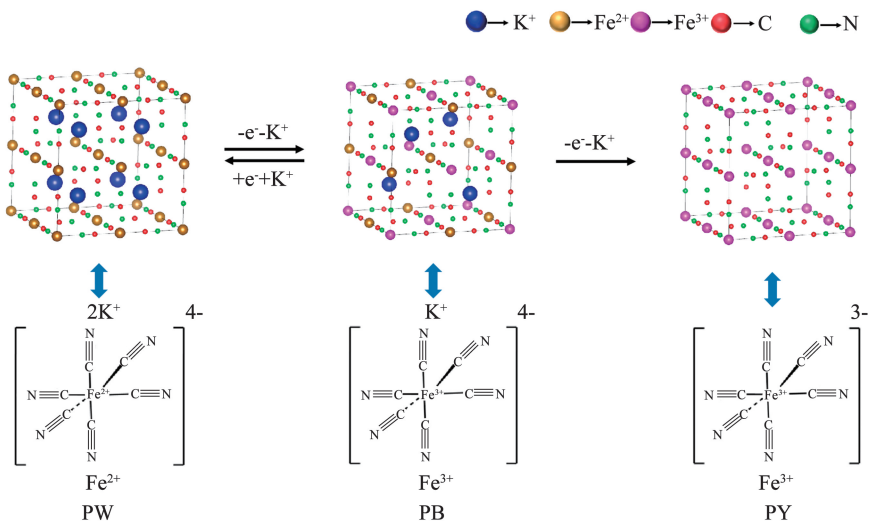


图 1 PW、PB 与 PY 的晶体结构与分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the crystal and molecular structures of PW, PB and PY

2 PB 薄膜的制备方法

目前,PB 及其类似物薄膜的制备方法主要包括水热法、旋涂法、电化学沉积法等。选择不同的制备

方法会直接影响薄膜的微观形貌和分布状态,进而影响电解质的离子扩散速率,最后影响 PB 的电致变色综合性能。

水热法制备 PB 薄膜是指在高温高压的环境

下,以水溶液作为反应体系,使前驱体溶液在基底上生长良好附着的薄膜。Liu 等^[30]采用氢溴酸做辅助试剂,通过水热法直接在 FTO 玻璃上生长 PB 薄膜,其在 1.9/1.3 s 即可实现着色/褪色,且组建的器件的最大光调制范围可达到 47.7%。Qian 等^[31]将葡萄糖、铁氰化钾、浓盐酸等溶液进行混合,利用水热法直接在 FTO 玻璃上生长出 PB 薄膜,并对其结构特性和电化学性能分析。图 2(a)显示的 PB 薄膜的微观形貌,有许多不规则的微裂纹通道,其赋予 PB 薄膜拥有较好的离子扩散特性,因此该薄膜在 2.4/1.0 s 即可实现着色/褪色,并拥有高达 $87.4 \text{ cm}^2/\text{c}$ 的着色效率,同时,在长时间的循环过程中,其电致变色特性并未发生明显的衰减。采用水热法,可通过在前驱体溶液中引入不同的过渡金属离子来制备 PB 薄膜,此过程操作简单,制备的 PB 薄膜分子结构可控,但该方法对于薄膜的厚度难以精准控制,因此在选择制备方法时需综合考量。

旋涂法制备 PB 薄膜是利用离心力将 PB 溶液均匀地涂覆在导电基底表面。Liao 等^[32]通过控制转速调控离心力,采用旋涂法制备 PB 薄膜。利用该方法制备的薄膜,其表面微观形貌相对致密,且厚度可控(图 2(b)),因而表现出较好的电致变色循环稳定性。此外,还可通过将水热法制备的不同颗粒形貌的 PB 溶液,采用旋涂法制备 PB 薄膜的复合工艺。Wang 等^[33]采用水热法协同旋涂法制备核壳结构的 PB 薄膜,该微观形貌赋予其具有较好的电

致变色特性。采用旋涂法制备 PB 薄膜能够保障其具有优异的均匀性,同时厚度可精确控制,但该方法要求基片拥有较好的平整性,因此在选择 PB 薄膜的制备方法时要综合考虑。

电化学沉积法制备 PB 薄膜是目前应用最广的制备方法。电化学沉积法是通过施加外部电压,在导电基底表面驱动发生氧化还原反应,使 PB 直接从电解液中沉积出来,从而形成薄膜的制备方法。Ding 等^[34]提出了一种简单且可扩展的电流驱动策略,室温下在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)基板上沉积大面积 PB 薄膜,利用该薄膜构建的柔性 PB/Zn 电致变色器件表现出优异电致变色特性,其具有较大的光学对比度($\Delta T_{700 \text{ 纳米}} = 68.3\%$),着色效率高达 $117.2 \text{ cm}^2/\text{c}$,表现出快速的着色/褪色响应与卓越的循环耐久性。此外,研究人员通过不同电化学沉积工艺来获得不同性能特点的 PB 薄膜,如 Singh 等^[35]使用多步电沉积法制备不同厚度的 PB 薄膜,如图 2(d)、(e)所示,与传统的单次电沉积相比,多次电沉积制备的薄膜表面分布着很多微孔,显著增加了电解质与电致变色层的接触面积,并可显著缩短离子的传输路径,进而赋予其具有较好电致变色性能。电化学沉积制备 PB 薄膜在低成本和复杂微观形貌控制等方面优势突出,但该方法对基底的导电性和工艺环保性方面存在局限性,需具体结合应用要求来选择工艺。

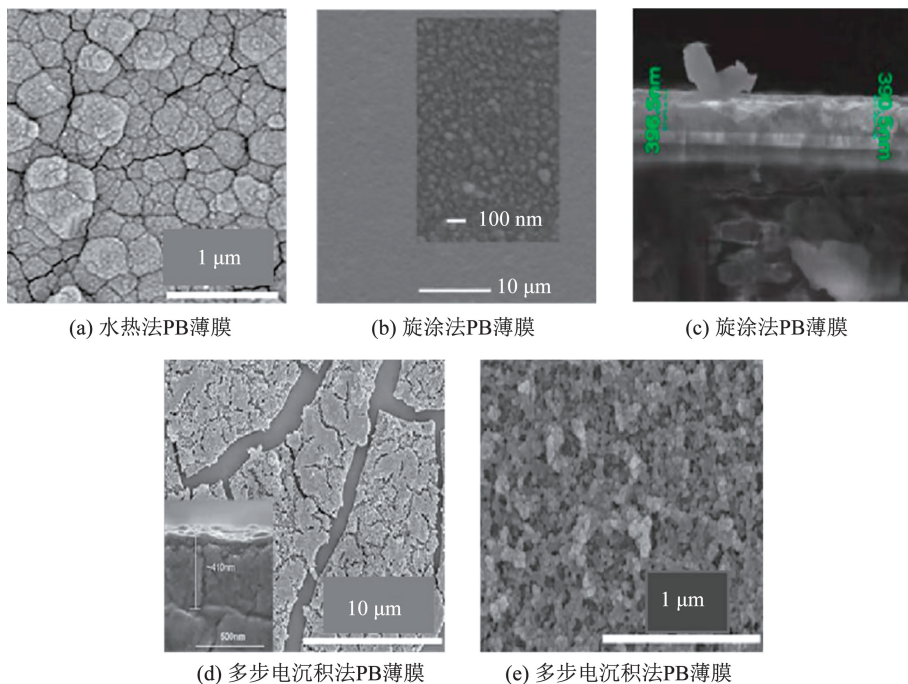


图 2 不同方法制备的 PB 薄膜的微观形貌^[31-32,34]

Fig. 2 Microscopic morphologies of PB thin films prepared by different methods^[31-32,34]

表 1 所示为不同方法制备出的 PB 薄膜性能对比情况。水热法制备操作过程简单,且可制造大尺寸高结晶度的特定形貌薄膜,同时由于水热法在制备过程中需高温,因此对基底要求较高,且对制备的薄膜的可控性较差。因此,水热法尤其适用于对材料形貌生长过程的观察研究,以及在高温高压等特殊环境下的模拟与应用。如航天航空器上的变色舷窗(长期承受剧烈温度变化及紫外辐射干扰)。旋涂法制备薄膜在平坦基底上可实现均匀分布,并凭借低成本实现大面积制备,但

总体性能依赖于前驱体颗粒的质量。因对基底要求较低故可以在柔性 PET 等基底上制备 PB 薄膜,在可穿戴健康检测设备上具有光明的应用前景。电化学沉积法制备薄膜在膜的厚度控制与膜基结合力较好,具备良好的循环稳定性,且具有优异的电化学性能和快速响应能力,但存在基底要求高(导电性),工艺参数复杂等问题。多样化的制备工艺使 PB 薄膜在建筑与汽车节能调光智能窗,以及要求快速变色能力的低功耗显示领域具有广阔的应用前景。

表 1 3 种 PB 薄膜制备方法性能对比

Tab. 1 Performance comparison of the three PB thin-film fabrication methods

性能	水热法	旋涂法	电化学沉积法
膜均匀性	较不均匀	平坦、小面积均匀	致密连续
厚度可控性	较差	通过旋涂速度控制	可精确控制
成本	低	中等	高
化学稳定性	缺陷少	依赖胶粘剂、中等	较好
膜基结合力	可形成化学键、优	物理吸附、较差	电化学键合、优
基底适用性	刚性基底差/柔性基底需耐高温高压	刚性基底优/柔性基底较差	刚性基底优/柔性基底需导电性
响应时间	慢	中	快
着色效率	低	中	高
循环稳定性	低	中	高
形貌控制	可特定形貌/大尺寸/高结晶度、极优	依赖颗粒度	致密纳米晶体

3 PB 复合薄膜的电致变色特性

PB 材料凭借低成本、易制备、高着色效率、多色态变化和快速响应等优势被广泛应用于电致变色领域。为使其拥有更好的着色效率、快速响应能力、多色显示能力、高循环稳定性及低驱动电压,本文重点阐述通过过渡金属离子替换与纳米材料复合两种策略,调控材料的电子结构及离子传输动力学,从而系统性提升 PB 材料电致变色性能的机理与路径。

3.1 普鲁士蓝类似物电致变色特性的研究进展

普鲁士蓝类似物是由过渡金属离子(Cu, Mn, Co, Ni 等)替换 PB 中与氮原子相连的高度自旋的 Fe^{3+} 形成类似于 PB 结构的材料^[36-38]。尽管获得的普鲁士蓝类似物具有相近的晶体结构和电化学特性,但其电致变色特性存在显著的差异^[39-40]。

Gotoh 等^[41]合成了普鲁士蓝类似物纳米颗粒三原色墨水,分别是蓝色的 PB 墨水、红色的钴铁氰化物(CoHCF)墨水和黄色的镍铁氰化物(NiHCF)墨水。通过三原色的混合复配可以获得更丰富颜色的墨水,这充分显示普鲁士蓝类似物在彩色电致变色领域具有很大的应用潜力。同时,该类材料具有相近的化学结构和类似的制备工艺,使得复合薄膜的制备成为可能。Yang 等^[3]采用简便的化学共沉淀法制备了普鲁士蓝(PB)、六氰铁酸钴(CoHCF)、六氰铁酸镍(NiHCF)、六氰铁酸铜(CuHCF)和六氰铁酸锌(ZnHCF)共 5 种纳米颗粒,然后利用旋涂法分别制备 5 种电致变色薄膜,其分别能够实现透明/蓝色,绿色/红色,黄色/透明,黄棕色/深红色,浅黄色/透明的动态转变。图 3(a)~(e)为 PB 及其 4 种类似物电致光谱调控特性,其中 PB 薄膜在 655 nm 处的透过率调制幅度达到 70.9%, CoHCF 薄膜在 515 nm

处的透过率调制幅度达到 31.1%, NiHCF 薄膜在 400 nm 处的透过率调制幅度达到 48.0%, CuHCF 薄膜在 512 nm 处的透过率调制幅度达到 37.5%, ZnHCF 薄膜在 401 nm 处的透过率调制幅度达到 62.4%。表 2 汇总了上述 5 种薄膜的颜色调制特性

和颜色转变响应时间以及相应的颜色转变电压。此外,采用电化学沉积法也可获得不同过渡金属离子替换的 PB 类似物薄膜,其展示出多重颜色调制能力,进一步验证了这种改性方法能够赋予 PB 电致变色材料更广泛的应用。

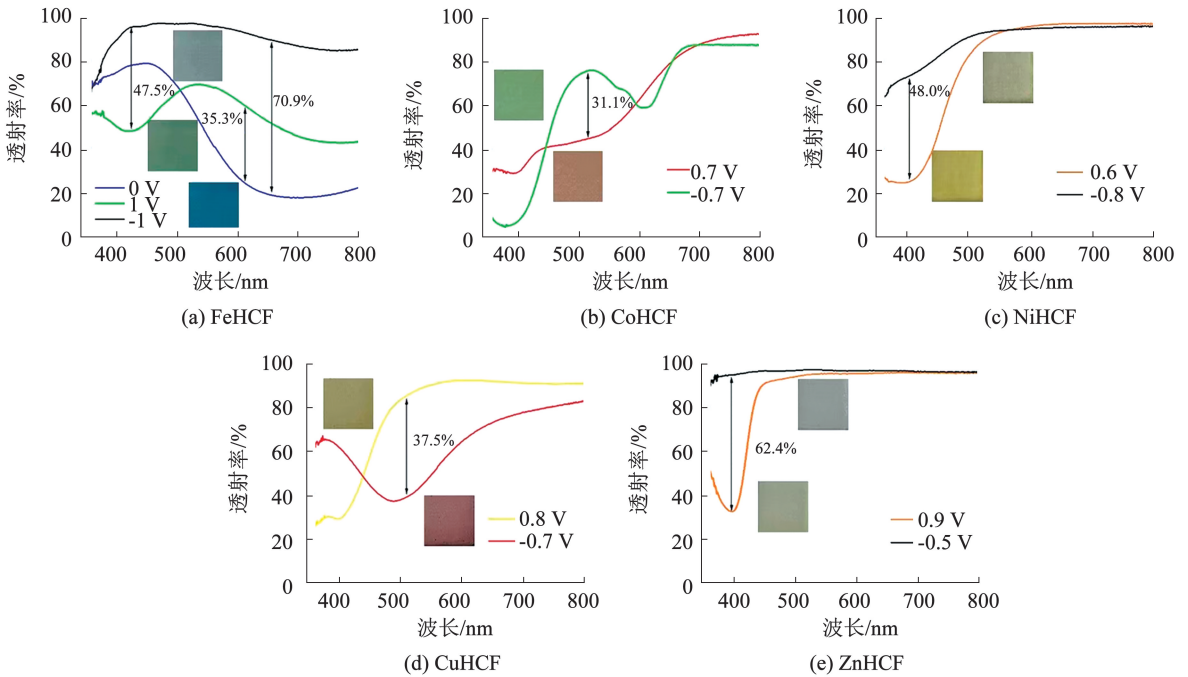


图 3 不同掺杂薄膜在 350 ~ 800 nm 波长范围内电致光谱调控特性^[3]

Fig. 3 The electrogenic spectral regulation characteristics of different doped films within the wavelength range of 350 to 800 nm^[3]

表 2 PB、CoHCF、NiHCF、CuHCF 和 ZnHCF 5 种薄膜颜色调制特性和颜色转变响应时间^[3]

Tab. 2 Color-modulation characteristics and color-transition response times of five thin films: PB, CoHCF, NiHCF, CuHCF and ZnHCF^[3]

样品	氧化态颜色	还原态颜色	切换时间/s	切换电压/V
FeHCF	绿/蓝色	白色	2.4/4.9, 4.4/3.3, 13.0/1.2	1(绿)/0(蓝)/-1(白)
CoHCF	红色	绿色	4.7/15.4	0.7(红)/-0.7(绿)
NiHCF	黄色	无色	3.6/8.1	0.6(黄)/-0.8(无)
CuHCF	黄褐色	绯色	3.6/4.4	0.8(黄褐)/-0.7(绯)
ZnHCF	浅黄色	无色	6.6/19.8	0.9(浅黄)/-0.5(无)

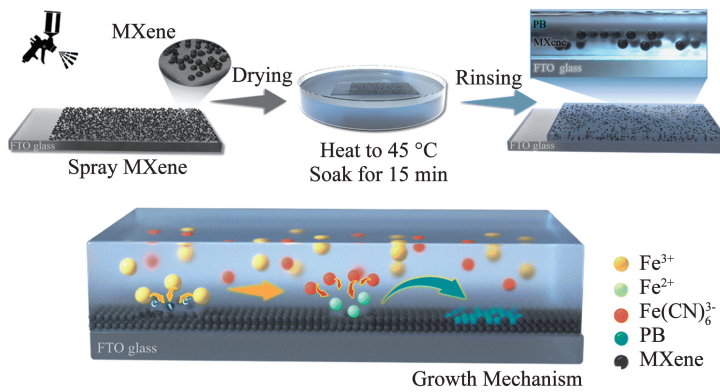
3.2 普鲁士蓝复合材料电致变色特性的研究进展

为提升 PB 基电致变色薄膜的载流子传输能力,常在其基质中复合高导电性纳米材料,如 MXene、氧化石墨烯及金属纳米颗粒,以构建快速导电网络,进而优化其综合性能。Tian 等^[42]首先利用喷涂技术将 MXene 修饰在 FTO 表面,然后,将其置于 PB 溶液中,使得 PB 纳米颗粒均匀连续地分散在

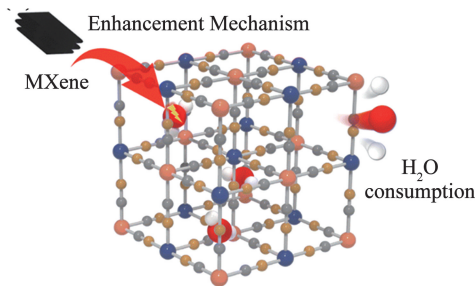
MXene 纳米片表面,进而赋予电致变色层较高的载流子传输能力(图 4(a)),该策略有效解决了 PB 及其类似物与电极之间的高界面电阻而导致其电致变色和循环稳定性不佳的问题。同时,在电致变色过程中,PB/MXene 复合薄膜中存在微通道,能够使电解质离子更容易在复合薄膜中嵌入/脱出,而采用电化学沉积等方式制备的 PB 薄膜,其结构致密,限制

了离子通道的形成,阻碍离子在薄膜中的嵌入/脱出,进而造成 PB 薄膜表现出有限的电致变色稳定性。此外, MXene 纳米片表面拥有大量的亲水官能团,如 C=O、—F 和 —OH, 这些官能团能够增强 FTO 的亲水性,提升 PB 与 FTO 导电玻璃之间的结合力,进一步增强其界面之间的载流子传输能力,且 MXene 能够与 PB 薄膜中的结合水反应,避免 PB 薄膜中的结合水削弱其在循环中的电化学活性和电致变色性能(图 4(b))。MXene 与 PB 之间的协同效应赋予该复合薄膜在循环 10 000 圈过程中,始终保持较好的光谱调制能力(图 4(c))。因此,利用导电性较好的纳米材料与 PB 材料进行复合,能够有效提升其电致变色综合性能。Wang 等^[33]通过水热法在 FTO 基质上生长出 TiO₂ 纳米棒阵列(TNRA),然后在 TNRA 上旋涂石墨烯(G),最后在 G 表面采用水热合成制备 PB,形成 TNRA@G/PB 核壳纳米结构(图 5(a))。该方法不仅降低了钾离子的扩散电阻改善响应时间(图 5(b)、(c)),同时缓解了电循环过程中的体积膨胀,G 表面起到锚定 PB 颗粒

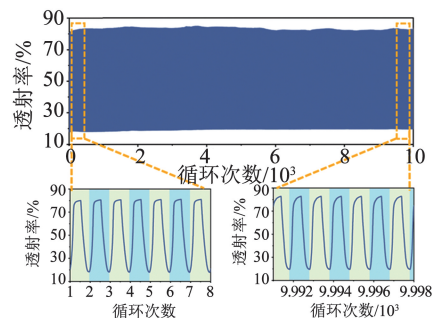
的作用,进一步增强了 ECDs 的循环稳定性(图 5(d)、(e))。而且,由于 TNRA@G/PB 核壳纳米结构还可以减少 PB 膜的厚度,因而可防止 PB 在氧化为 PY 过程中产生过渡产物 PG。此外, TNRA@G/PB 薄膜由于其特殊的多孔结构,缩短了钾离子的扩散距离,与 PB 薄膜相比具有更小的离子扩散阻力。同时, PB、TNRA、G 界面之间的强连接降低了 TNRA@G/PB 薄膜的电荷转移电阻,使更多的自由电子可以通过 G 表面快速转移到参与氧化还原反应的反应位点(图 5(f)),电子传输性能直接影响电致变色层的响应速度,因此 TNRA@G/PB 核壳纳米结构不仅可提高响应速度、光调制范围和周期稳定性,还在低电荷提取的基础上实现了更大的透射率变化。因此,利用导电性较好的纳米材料与 PB 材料进行复合,能够有效提升其电致变色综合性能。此外,通过精妙设计的核壳结构纳米材料,可协同发挥内核与壳层的各自优势,为离子和电子的迁移提供高效路径,从而显著提升电致变色性能。



(a) MXene与PB复合的原理图



(b) MXene增强PB薄膜电致变色性能的原理图



(c) PB/MXene复合薄膜在713 nm处循环10 000圈过程中透射率演变过程

图 4 MXene 与 PB 复合的原理及电致变色性能测试^[42]

Fig. 4 Mechanism of MXene-PB composites and evaluation of their electrochromic performance^[42]

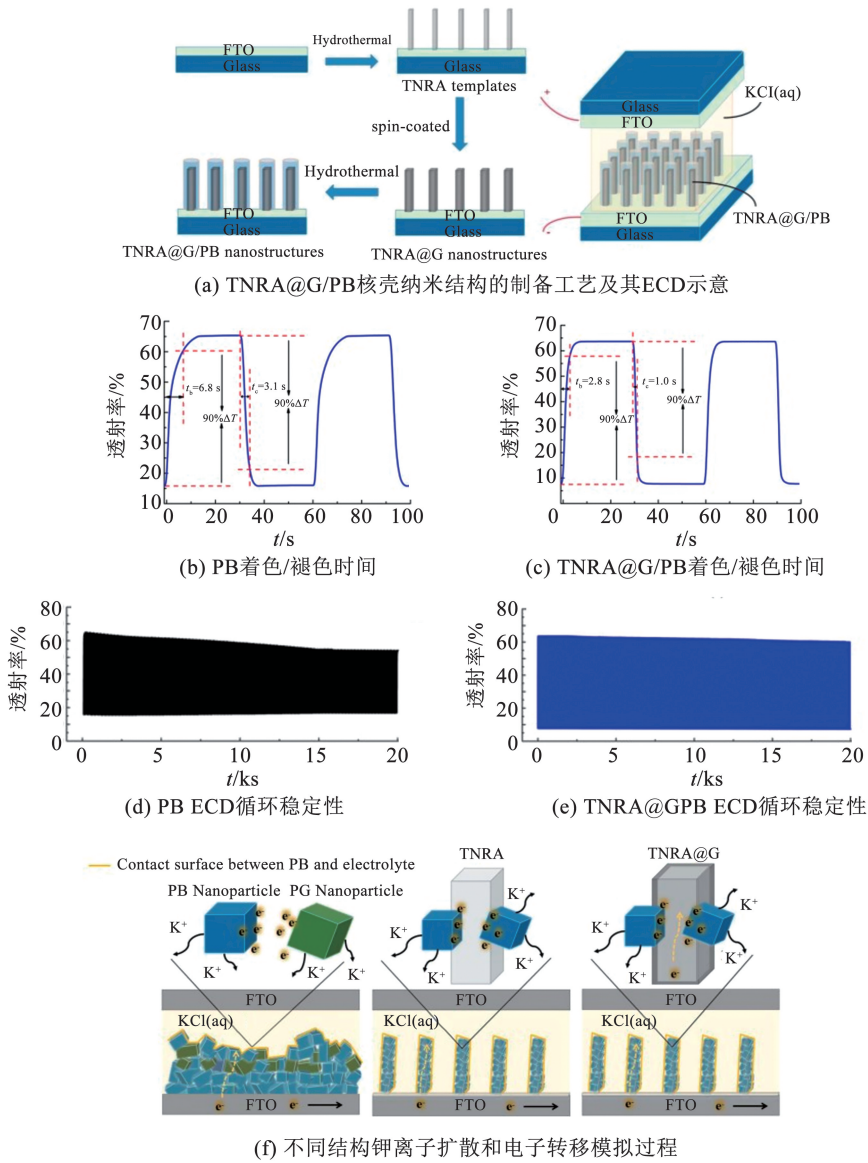


图 5 TNRA@G/PB 核壳纳米结构的制备工艺及其与 PB 电致变色性能图对比^[33]

Fig. 5 Fabrication process of the TNRA@G/PB core-shell nanostructure and comparative electrochromic performance with PB^[33]

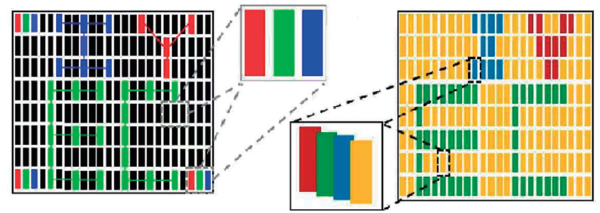
4 普鲁士蓝基电致变色器件的应用

PB 材料凭借“透明到蓝色”优雅的变色过程,“断电保持”的节能特性,“快速响应”的着色/褪色能力,“低成本与易于大面积制备”的加工能力,使其在智能窗与玻璃幕墙、汽车天幕领域具有显著的优势^[1,43-46],上海理工大学与南方科技大学联合团队^[47]在 PB 基电致变色智能窗的应用上取得了重要突破,该团队提出了一种创新的阴阳离子共嵌入策略,成功解决了传统电致变色器件光谱调控单一和电极电荷失衡的难题。该器件能够实现 4 种状态的可逆切换:全透明、亮蓝色、深蓝色和绿色,其在透过状态的光谱透射率达到 70.1%,深蓝色状态可在 780~1 400 nm 近红外波段阻隔 90.4% 的太阳能辐

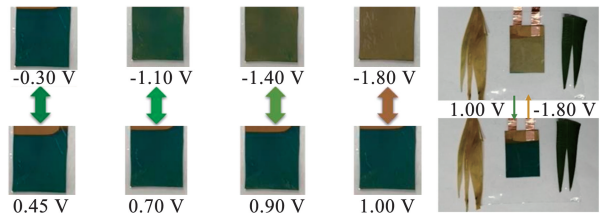
射,而且经过 6 000 次循环后,光学调制性能保持率超过 93%,该器件在玻璃幕墙中的光热调控方面展现出巨大的应用前景。光羿科技利用 PB 及衍生物作为离子存储层,同时配合阴极变色材料(PEDOT、WO₃ 等),利用其共同着色/褪色的特性,实现了“1+1>2”的效果,克服了单一材料光学调制幅度小、响应时间慢等缺点。同时,基于卷对卷(roll-to-roll)工艺批量化制造大面积曲面电致变色产品,该产品目前已经在蔚来全新 ES8、小米 YU7 Max 版、奥迪 E5 Sportback 等车型上应用,该企业多次报道,其为首个可同时实现智能调光天幕与调光侧窗量产落地的企业,截至 2025 年下半年,其产品累计装车量突破 10 万套。国外方面,日本 GAÏA 基于普鲁士蓝类似物的无机全固态电致变色器件制造的相关产品

EC Glass, 具有蓝色着色态、循环时间长的优点, 现已成功上市应用。在应用方面, 目前 PB 及其类似物电致变色器件仍需提高其在高温状态下的长期稳定性, 在产业化进程中因初始投资较大, 短期内难以普及, 该技术的大规模市场渗透, 仍有待制造工艺的极度成熟与生产成本的显著下降。

此外, PB 中与氮原子相连的高度自旋的 Fe^{3+} 可以被其他金属离子替换, 该金属离子的氧化还原电位和新的金属离子与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元之间形成新的电荷转移特性, 赋予其不同的电致变色特性。这种特性极大地丰富了电致变色材料设计的可能性, 而且不同金属离子的氧化还原电势不同, 这使得研究人员可以设计在不同电压下工作的器件, 有助于构建多色显示或与电源系统更好地匹配。此外, 可以将不同的 PB 类似物进行组合, 制造出能够显示多种颜色的电致变色器件, 上述特性使 PB 及类似物在显示领域具有更大的应用潜力^[48-53]。传统显示技术主要基于 RGB 模式 (RGB 像素包含 3 种子像素, 分别为红色、绿色、蓝色) 来实现更丰富颜色的图像, 如图 6(a) 所示, Zou 等^[54] 利用上述金属离子替换的策略, 制备出能够实现红色、绿色、蓝色, 以及黄色的 PB 及其类似物, 并通过颜色叠加的策略实现更多分辨率的颜色, 充分展现出 PB 及类似物在显示领域应用的可能性。与此同时, Li 等^[55] 利用颜色叠加的原理, 将 PB 附着在黄色导电电极表面, 设计了一种能够在黄色和绿色之间可逆切换的 PB 基电致变色器件, 如图 6(b) 所示。当给器件施加 1.00 V 时, PB 的分子结构式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 由于“间跃电荷转移”效应, 使其呈蓝色, 而后与黄色电极颜色叠加表现为类似于叶片的绿色。当给器件施加 -1.80 V 的电压, PB 被还原为 PW, “间跃电荷转移”通路 ($\text{Fe}_{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{III}}$) 被切断, PW 为透明态, 与黄色电极颜色叠加之后表现为类似沙子的黄色。该器件的光学调制特性, 使其在光学智能伪装领域展现出较好的应用前景。在坦克等车辆上可作为像素化动态伪装系统, 作为快速响应的单元在对应的电压下进行颜色的切换, 区域汇总为可变的图案。该材料要实现在智能伪装领域的大规模应用, 仍需解决复杂环境应力下的稳定性及拓宽工作温区等问题。然而, 其固有的低成本与卓越的光学调控能力, 为其未来的实际应用展现了广阔前景。



(a) 传统与新型 RGB 电致变色像素化显示屏对比



(b) PB 基反射式电致变色器件光学调制特性

图 6 普鲁士蓝基电致变色应用展示^[54-55]

Fig. 6 Demonstration of Prussian blue-based electrochromism applications^[54-55]

5 结语与展望

本文系统综述了 PB 及其类似物的电致变色研究。文章阐释了其独特变色机理, 对比了薄膜制备技术, 探讨了性能优化策略, 并展望了在智能窗等领域的应用前景。尽管 PB 基电致变色材料已展现出卓越的性能和广阔的应用前景, 但其从实验室走向大规模商业化仍面临一系列挑战, 未来研究可从以下几个方向重点展开。

1) 材料设计与性能优化。未来研究需聚焦于普鲁士蓝类似物的精准结构调控。通过“元素裁剪”调控色调, 实现全彩系显示; 通过“缺陷工程”减少晶格空位与结晶水, 优化离子传输路径与结构稳定性, 从而同步提升薄膜的着色性能与循环寿命。

2) 器件结构与集成创新。应着力开发复合型电致变色器件。通过将 PB 与 WO_3 等功能材料配对, 构建协同工作机制以增强光学性能; 同时, 推进与高性能固态电解质的集成, 解决液态电解质的泄漏风险, 为发展高稳定性、柔性化的器件奠定基础。

3) 面向产业化的工艺攻关。推动制造工艺向大面积、低成本的溶液法 (如喷涂、卷对卷) 转型是关键。核心在于开发稳定的墨水配方、适配柔性基底的低温成膜工艺, 并致力于解决大面积制备中的均匀性与缺陷控制问题, 以实现与现有产业线的良好兼容。

4) 拓展智能化与多功能化应用场景。未来应

超越传统调光,探索智能融合应用。例如,开发与光伏结合的“智能能源窗”,或与传感器集成实现自适应调节。同时,开拓其在低功耗静态显示(如电子标签)等新领域的应用,以开拓更广阔的市场空间。

综上所述,普鲁士蓝及类似物凭借其独特的理化性质,已成为下一代电致变色技术的核心候选材料之一。通过跨学科的合作,在材料科学、化学、工程学等多个层面的持续创新,必将克服现有瓶颈,推动其在绿色建筑、智能交通、柔性电子等领域的规模化应用,为人类社会实现节能减排和智能化生活提供强有力的技术支撑。

参考文献

- [1] QIU Meijia, ZHOU Fangwang, SUN Peng, et al. Unveiling the electrochromic mechanism of Prussian Blue by electronic transition analysis[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105148. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.105148
- [2] ANDERSSON ERSMAN P, BODA U, PETSAGKOURAKIS I, et al. Reflective and complementary transmissive all-printed electrochromic displays based on Prussian blue[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(6): 2201299. DOI:10.1002/adem.202201299
- [3] YANG Mingyao, LI Yanwei, CHEN Xuejiao, et al. Comparison of the lithium storage performance and electrochromic behavior of Prussian blue and its analogues[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 962: 118271. DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118271
- [4] WANG Yanhu, GAO Chaomin, GE Shenguang, et al. Self-powered sensing platform equipped with Prussian blue electrochromic display driven by photoelectrochemical cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 89: 728. DOI:10.1016/j.bios.2016.11.027
- [5] TIAN Yuanyuan, WANG Hui, LIU Shengli, et al. Synthesis, optimization, electrochemical and electrochromic properties of Zr-doped NiO films by chemical spray pyrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 506: 145057. DOI:10.1016/j.electacta.2024.145057
- [6] CHENG Bin, CAO Zhenhu, LIAO Li, et al. Long-term stable quasi-solid-state complementary WO₃-NiO electrochromic devices with ultra-fast response[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 43: 102471. DOI:10.1016/j.mtchem.2024.102471
- [7] HSU S C, CHAO S H, WU N J, et al. Facile synthesis of hybrid WO₃/MoO₃ electrochromic films for application in complementary electrochromic devices[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 945: 169256. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.169256
- [8] CHEN Yan, SUN Jiawei, HUANG Yufu, et al. Solvothermally grown WO₃·H₂O film and annealed WO₃ film for wide-spectrum tunable electrochromic applications[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18): 29534. DOI:10.1016/j.ceramint.2023.06.143
- [9] G V A R, SHAIK H, KUMAR K N, et al. Structural and electrochemical studies of WO₃ coated TiO₂ nanorod hybrid thin films for electrochromic applications[J]. *Optik*, 2023, 277: 170694. DOI:10.1016/j.ijleo.2023.170694
- [10] ZHANG Liangmiao, ZENG Hao, WU Jian, et al. Polyaniline/WO_{2.86} composite film for dual-band electrochromic smart windows[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2025, 286: 113568. DOI:10.1016/j.solmat.2025.113568
- [11] ZHAO Jinxu, CHEN Qijun, ZHOU Ying, et al. A tetramethylviologen for aqueous electrochromic devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(14): 21580. DOI:10.1021/acsaami.5c04426
- [12] SUN Fayong, EOM J H, KIM D Y, et al. Large-area flexible electrochromic devices with high-performance and low-power consumption enabled by hydroxyhexyl viologen-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(14): 5756. DOI:10.1021/acssuschemeng.3c00381
- [13] ZHANG Yasi, XIANG Shuling, CHENG Bin, et al. Nanocrystal-in-glass Prussian blue thin films for quasi-solid-state electrochromic devices with long-term stability[J]. *Applied Materials Today*, 2025, 43: 102655. DOI:10.1016/j.apmt.2025.102655
- [14] DING Yanfang, QIU Quanrun, JIANG Mingwei, et al. Ti₃C₂T_x MXene-mediated synthesis of a Prussian blue nanocomposite film for a flexible large-area electrochromic device[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(10): 15657. DOI:10.1021/acsaami.4c22791
- [15] CHEN Lu, SUN Wenlu, XU Kui, et al. How Prussian blue analogues can be stable in concentrated aqueous electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1672. DOI:10.1021/acsenerylett.2c00292
- [16] HUANG Bingkun, SONG Jisheng, ZHONG Junsen, et al. Prolonging lifespan of Prussian blue electrochromic films by an acid-free bulky-anion potassium organic electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137850. DOI:10.1016/j.cej.2022.137850
- [17] ZHANG Yongting, LI Wanzhong, GONG Hui, et al. Recent progress in Prussian blue electrode for electrochromic devices[J]. *Frontiers in Energy*, 2024, 18(2): 160. DOI:10.1007/s11708-024-0927-7
- [18] SHIAN S, CLARKE D R. Electrically tunable window device[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(6): 1289
- [19] SATTAR S. Characterizing color with reflectance[J]. *Journal of Chemical Education*, 2019, 96(6): 1124. DOI:10.1021/acs.jchemed.8b00845
- [20] PAJEROWSKI D M, WATANABE T, YAMAMOTO T, et al. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(15): 153202. DOI:10.1103/physrevb.83.153202
- [21] HEGNER F S, GALÁN-MASCARÓS J R, LÓPEZ N. A database of the structural and electronic properties of Prussian blue, Prussian white, and berlin green compounds through density functional theory[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(24): 12851. DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02200
- [22] YANG Mingyao, LI Yanwei, CHEN Xuejiao, et al. Comparison of the lithium storage performance and electrochromic behavior of Prussian blue and its analogues[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 962: 118271. DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118271
- [23] INAMDAR A I, CHAVAN H S, SHIN G, et al. Nanostructured metal-doped Prussian blue thin film electrodes for efficient and stable electrochromic supercapacitors[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(12): 17220. DOI:10.1002/er.8386
- [24] WANG Qianchen, LI Jingbo, JIN Haiibo, et al. Prussian-blue materials: revealing new opportunities for rechargeable batteries[J]. *InfoMat*, 2022, 4(6): e12311. DOI:10.1002/inf2.12311
- [25] WANG Y G, WANG M, WANG Y Q, et al. Electrochromic properties of three-colour Prussian green ECDs and the evolution of Fe ions during the discoloration process[J]. *Materials Letters*, 2022, 311: 131627. DOI:10.1016/j.matlet.2021.131627
- [26] ITAYA K, UCHIDA I. Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues[J]. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25(3): 389. DOI:10.1021/ic00223a034
- [27] WU Xianyong, SHAO Miaomiao, WU Chenghao, et al. Low defect

- FeFe(CN)₆ framework as stable host material for high performance Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 23706. DOI:10.1021/acsmi.6b06880
- [28] STILWELL D E, PARK K H, MILES M H. Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, 22(4): 325. DOI:10.1007/BF01092684
- [29] KONCKI R, WOLFBEIS O S. Composite films of Prussian blue and N-substituted polypyrroles; Fabrication and application to optical determination of pH[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(13): 2544. DOI:10.1021/ac9712714
- [30] LIU Zhiyuan, LI Xiaoying, YANG Mingqing, et al. Facile hydrothermal synthesis of Prussian blue films using hydrobromic acid and their electrochromic properties[J]. *International Journal of Nanoscience*, 2023, 22: 2350007. DOI:10.1142/s0219581x23500072
- [31] QIAN Jiahua, MA Dongyun, XU Zhongping, et al. Electrochromic properties of hydrothermally grown Prussian blue film and device[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 177: 9. DOI:10.1016/j.solmat.2017.08.016
- [32] LIAO T C, CHEN Weihai, LIAO H Y, et al. Multicolor electrochromic thin films and devices based on the Prussian blue family nanoparticles[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 26. DOI:10.1016/j.solmat.2015.08.004
- [33] WANG Yingeng, GONG Zhiming, ZENG Yi, et al. High-Properties electrochromic device based on TiO₂@ Graphene/Prussian blue Core-Shell nanostructures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134066. DOI:10.1016/j.cej.2021.134066
- [34] DING Yanfang, SUN Huanhuan, LI Zhihao, et al. Galvanic-driven deposition of large-area Prussian blue films for flexible battery-type electrochromic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 2868. DOI:10.1039/D2TA08023K
- [35] SINGH B, INDRA A. Prussian blue-and Prussian blue analogue-derived materials; progress and prospects for electrochemical energy conversion[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 100404. DOI:10.1016/j.mtener.2020.100404
- [36] SINGH A K, JARYAL A, PATEL S K, et al. Deciphering ligand-controlled charge transfer from a metal-organic framework to cadmium sulfide for enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(31): 16724. DOI:10.1039/D3TA02251J
- [37] ULUSOY GHOBADI T G, OZBAY E, KARADAS F. How to build Prussian blue based water oxidation catalytic assemblies; common trends and strategies[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(11): 3638. DOI:10.1002/chem.202004091
- [38] SINGH B, MANNU P, HUANG Yucheng, et al. Deciphering ligand controlled structural evolution of Prussian blue analogues and their electrochemical activation during alkaline water oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(49): e202211585. DOI:10.1002/anie.202211585
- [39] KAREIS C M, LAPIDUS S H, HER J H, et al. Non-Prussian blue structures and magnetic ordering of Na₂Mn_{II}[Mn_{II}(CN)₆] and Na₂Mn_{II}[Mn_{II}(CN)₆]·2H₂O[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4): 2246. DOI:10.1021/ja209799y
- [40] FU Xinyuan, ZHANG Lulu, WANG Chengcheng, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for metal ion secondary batteries[J]. *Rare Metals*, 2025, 44(1): 34. DOI:10.1007/s12598-024-02887-3
- [41] GOTOH A, UCHIDA H, ISHIZAKI M, et al. Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of Prussian blue and its[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(34): 345609. DOI:10.1088/0957-4484/18/34/345609
- [42] TIAN Maofei, LU Mengshan, WU Wenjun, et al. Towards a large-scale and high-performance smart window based on Prussian blue; A revolutionary two-dimensional-material assisted in situ growth preparation method utilizing MXene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(4): 2053. DOI:10.1039/D3TA06768H
- [43] XIE Bingxing, SUN Baoyu, GAO Tianyu, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 460: 214478. DOI:10.1016/j.ccr.2022.214478
- [44] ANDERSEN F M, JACOBSEN H K, GUNKEL P A. Hourly charging profiles for electric vehicles and their effect on the aggregated consumption profile in Denmark[J]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2021, 130: 106900. DOI:10.1016/j.ijepes.2021.106900
- [45] DA SILVA S F, ECKERT J J, SILVA F L, et al. Multi-objective optimization design and control of plug-in hybrid electric vehicle powertrain for minimization of energy consumption, exhaust emissions and battery degradation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 234: 113909. DOI:10.1016/j.enconman.2021.113909
- [46] DOLUWEERA G, HAHN F, BERGERSON J, et al. A scenario-based study on the impacts of electric vehicles on energy consumption and sustainability in Alberta[J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 114961. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.114961
- [47] SUN Jiawei, CHEN Zhe, ZHANG Renfu, et al. Electrochromic smart windows with co-intercalation of cations and anions for multi-band regulations[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 6993. DOI:10.1038/s41467-025-61854-3
- [48] BROOKE R, PETSAGKOURAKIS I, WIJERATNE K, et al. Electrochromic displays manufactured by a combination of vapor phase polymerization and screen printing[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(9): 2200054. DOI:10.1002/admt.202200054
- [49] CHEN Jingwei, TAN A W M, EH A L, et al. Scalable inkjet printing of electrochromic smart windows for building energy modulation[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(5): 2100172. DOI:10.1002/aesr.202100172
- [50] MACHER S, SCHOTT M, SASSI M, et al. New roll-to-roll processable PEDOT-based polymer with colorless bleached state for flexible electrochromic devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6): 1906254. DOI:10.1002/adfm.201906254
- [51] MACHER S, SCHOTT M, DONTIGNY M, et al. Large-area electrochromic devices on flexible polymer substrates with high optical contrast and enhanced cycling stability[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(2): 2000836. DOI:10.1002/admt.202000836
- [52] LEDWON P, ANDRADE J R, LAPKOWSKI M, et al. Hydroxypropyl cellulose-based gel electrolyte for electrochromic devices[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159: 227. DOI:10.1016/j.electacta.2015.01.168
- [53] BARBOSA P C, RODRIGUES L C, SILVA M M, et al. Solid-state electrochromic devices using pTMC/PEO blends as polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(4): 1495. DOI:10.1016/j.electacta.2009.03.031
- [54] ZOU Xinlei, WANG Yi, TAN Yang, et al. Achieved RGBY four colors changeable electrochromic pixel by coelectrodeposition of iron hexacyanoferrate and molybdate hexacyanoferrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29432. DOI:10.1021/acsmi.0c03638
- [55] LI Zitong, ZHAO Yingming, XIAO Yingjun, et al. A feasible strategy of Prussian blue reflective electrochromic devices capable of reversible switching between sand-yellow and leaf-green[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 130969. DOI:10.1016/j.matlet.2021.130969