

两步电沉积法制备 Zn-Fe PBA 薄膜及其在电致变色器件中的性能研究

张家强^{1,2}, 邹馨蕾¹, 王能泽³, 贾春阳¹

(1. 电子科技大学 电子科学与工程学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054; 2. 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094; 3. 电子科技大学(深圳) 高等研究院, 深圳 518110)

摘要: 电致变色材料因其颜色随外加电压变化的特性, 可用于新型显示器件。目前, 彩色电致变色器件(Multicolor electrochromic devices, MCECDs)大多使用几种不同颜色的有机材料制备的, 流程较为复杂。为了简化制备流程, 本课题组提出了一种具有红、蓝、绿、黄四种典型颜色的普鲁士蓝类似物的复合电致变色(MC-PBA)薄膜, 以实现性能优异的变色器件。本工作通过两步电沉积法制备了锌铁普鲁士蓝类似物(Zn-Fe PBA)薄膜, 其循环伏安曲线仅有一对氧化还原峰, 对应于 Fe^{III}/Fe^{II} 间的氧化还原反应, 在 10000 圈循环后性能几乎不发生衰减。该薄膜为白色且在电化学循环过程中几乎不发生颜色变化, 在与 MC-PBA 薄膜组装相应的电致变色器件(Z-MCECD)时不会对颜色产生影响, 并且其作为离子存储层可以显著减低过电势(从 4.0 V 降低至 1.5 V)。得益于此, 所组装的 Z-MCECD 在保有红、蓝、绿、黄四种典型颜色状态的同时, 工作电压更低, 循环稳定性也得到显著提高(2400 s 内透过率调控范围几乎没有发生衰减, 在 3600 s 后仍保持有初始的 74.4%; 而对照组在 1200 s 后发生不可逆的性能衰减)。基于 Z-MCECD 的电致变色器件在彩色电致变色显示领域表现出相当大的应用潜力。

关键词: 电致变色; 普鲁士蓝类似物; 离子存储层; 彩色

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Zn-Fe PBA Films by Two-step Electrodeposition Method: Preparation and Performance in Electrochromic Devices

ZHANG Jiaqiang^{1,2}, ZOU Xinlei¹, WANG Nengze³, JIA Chunyang¹

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Electronic Science and Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Beijing Satellite Manufacturing Plant Co., Ltd., Beijing 100094, China; 3. Shenzhen Institute for Advanced Study, University of Electronic Science and Technology of China, Shenzhen 518110, China)

Abstract: Electrochromic materials can be used in new display devices because of their color-changing properties with applied voltage. The current multicolor electrochromic devices (MCECDs) are mostly prepared using several organic materials of different colors, and their process is relatively complicated, leaving preparation of simple MCECDs is still a challenge. In order to simplify the preparation process, we proposed a Prussian blue analogue

收稿日期: 2021-11-24; 收到修改稿日期: 2022-01-19; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51773027); 中央高校基础研究经费(ZYGX2019Z007)

National Natural Science Foundation of China (51773027); Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (ZYGX2019Z007)

作者简介: 张家强(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: jqzhangl@163.com

ZHANG Jiaqiang (1985-), male, PhD candidate. E-mail: jqzhangl@163.com

通信作者: 贾春阳, 教授. E-mail: cyjia@uestc.edu.cn

JIA Chunyang, professor. E-mail: cyjia@uestc.edu.cn

composite electrochromic (MC PBA) film with four typical color states of red, blue, green, and yellow for excellent performance ECD. In this work, the preparation of a Zn-Fe Prussian blue analogue composite (Zn-Fe PBA) film was proposed by a two-step electrodeposition method. It has only one pair of redox peaks in the cyclic voltammetry curve, which corresponds to the redox reaction between $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. The electrochemical performance of the Zn-Fe PBA film is excellent, which hardly degrades after 10000 cycles. It is white with almost no color change during electrochemical redox, and does not affect the color when assembling multicolor electrochromic device (Z-MCECD) with MC-PBA film. In addition, the Zn-Fe PBA film is used as ion storage layer which can significantly reduce the overpotential from 4.0 V to 1.5 V in the corresponding ECD. Benefiting from the advantages of Zn-Fe PBA film, Z-MCECD maintains four typical color states of red, blue, green, and yellow, while the operating voltage is lower and the cycle stability is also significantly improved. The transmittance control range within 2400 s was almost no attenuated, and after 3600 s, transmittance still maintained 74.4% of the initial, while the multicolor group experienced completely irreversible performance loss after 1200 s. Z-MCECD has great application potential in color electrochromic display field.

Key words: electrochromism; Prussian blue analogues; ion storage layer; multicolor

电致变色材料颜色可随外加电场变化而变化,可用于新型显示器件^[1-5]。许多研究者对彩色电致变色器件(Multicolor electrochromic devices, MCECDs)进行了研究,但仍有一些问题没有解决。目前彩色电致变色器件多使用具有不同取代基的有机材料^[6-10],制备出颜色丰富的材料体系,但材料及器件的制备都较为复杂^[11-14]。本课题组曾经报道了一种彩色普鲁士蓝类似物复合电致变色(MC-PBA)薄膜,该薄膜具有红、蓝、绿、黄四种典型颜色状态^[15]。仅以氧化铟锡(ITO)玻璃为对电极制备了简单的电致变色器件(I-MCECD),性能相对不足。因此,制备高性能的离子存储层替代 ITO 玻璃对提升 MCECD 的性能十分必要。

锌铁普鲁士蓝类似物(Zn-Fe PBA)颜色为白色且几乎不随外加电压变化而变化^[16-19]。一般而言,使用 Zn-Fe PBA 作为 ECDs 的离子存储层,可以使电化学性能显著提高^[20-22],同时不会对 ECD 的色彩产生影响^[23]。前期研究获得了具有彩色电致变色性能的 MC-PBA 薄膜^[15], Zn-Fe PBA 可作为对电极直接与其组装成相应的电致变色器件(Z-MCECD)。目前, Zn-Fe PBA 薄膜多是通过旋涂法制备,存在制备流程复杂、薄膜循环稳定性差等问题。本工作采用两步电沉积法制备的白色 Zn-Fe PBA 薄膜^[24]由六边形 Zn-Fe PBA 纳米片堆叠而成,在电化学氧化还原过程中几乎不发生颜色变化,且具有良好的循环稳定性。以 Zn-Fe PBA 薄膜为对电极制备了相应的电致变色器件(Z-MCECD),器件的性能得到了显著提高,可以同时具有红、蓝、绿、黄四种典型的颜色状态。该 Z-MCECD 在彩色电致变色显示领域具有较好应用前景。

1 实验方法

1.1 Zn-Fe PBA 薄膜的制备

采用两步电沉积法制备 Zn-Fe PBA 薄膜,包含在 ITO 玻璃上沉积 Zn 薄膜和 Zn 薄膜氧化为 Zn-Fe PBA 薄膜两步:

第一步,称取 7.19 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中,加入 25 mL 去离子水充分搅拌溶解,并置于超声波清洗仪中振荡 60 min,确保分散均匀,最终得到无色透明的锌电极电沉积液。再以 ITO 玻璃为工作电极、锌片为对电极和参比电极在两电极模式下通过恒流电沉积法制备锌薄膜,电流密度为 $-40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,沉积时间为 5 s,即可得到银灰色的锌薄膜,用去离子水冲洗锌薄膜备用。

第二步,称取 1.06 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.93 g KCl 放入烧杯中,加入 25 mL 去离子水并充分搅拌溶解,然后置于超声波清洗仪中振荡 10 min 确保分散均匀即可得到淡黄色的 Zn-Fe PBA 薄膜电沉积液。再以第一步获得的 Zn 薄膜为工作电极、铂片为对电极和参比电极,在两电极模式下通过恒压电沉积法制备 Zn-Fe PBA 薄膜,电压为 0.8 V,时间为 300 s。最后,使用去离子水清洗得到的 Zn-Fe PBA 薄膜,吹干后置于 60 °C 空气氛围下干燥 8 h 备用。本工作中所沉积的薄膜和器件尺寸为: 2.5 cm×2.5 cm。

1.2 MC-PBA 薄膜的制备

称取 0.081 g FeCl_3 、0.164 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、0.195 g KCl 放入烧杯中,加入 25 mL 去离子水,搅拌并置于超声波清洗器中振荡 10 min 以确保充分溶解,得

到红棕色溶液, 记为溶液 A; 称取 0.119 g K_2MoO_4 、0.164 g $K_3Fe(CN)_6$ 、3.728 g KCl 放入烧杯中, 加入 25 mL 去离子水并充分搅拌, 之后置于超声波清洗器中振荡 10 min 以确保充分溶解, 得到淡黄色溶液, 记为溶液 B。

将上述溶液 A 和溶液 B 以 4:1 的比例配制成 25 mL 混合液, 混合液中有白色絮状沉淀生成, 立即向混合液中滴加 0.5 mL 盐酸并充分搅拌, 白色沉淀迅速溶解, 混合液变为深绿色澄清溶液, 之后置于超声波清洗仪中振荡 10 min 即可得到 MC-PBA 薄膜电沉积液。电沉积在三电极模式下进行, 以上述溶液为电沉积液、ITO 玻璃为工作电极、铂片为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极, 在恒电流密度 $-30 \mu A \cdot cm^{-2}$ 下沉积 500 s 即可得到青色的 MC-PBA 薄膜。最后, 用去离子水清洗得到的 MC-PBA 薄膜, 吹干后置于 60 °C 空气氛围下干燥 8 h 备用。

1.3 MCECD 的制备

以 MC-PBA 薄膜为工作电极, 空白 ITO 玻璃或 Zn-Fe PBA 薄膜为对电极分别制备电致变色器件 (I-MCECD 和 Z-MCECD)。器件的制备流程如下: 首先, 在对电极四周贴上双面胶, 并留出一个小心口, 将工作电极和对电极贴紧, 两个电极之间的空隙约为 0.1 mm; 之后, 通过预留的小孔将 1 mol/L $LiClO_4/PC$ (碳酸丙烯酯) 电解液注入电极之间的空隙中, 确保电解液注满且没有气泡; 最后, 使用紫外固化胶将电极四周密封即可得到彩色电致变色器件。

1.4 样品表征

采用德国卡尔·蔡司公司的 BHCS-SM001 扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌; 采用德国布鲁克公司的 D8 Advance X 射线衍射仪测试薄膜的晶体结构; 采用美国赛默飞世尔公司的 ESCALABTM Xi+ X 射线光电子能谱仪测试薄膜的所含元素及价键。采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站, 在三电极模式下 (以薄膜为工作电极, Pt 箔片为

对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极) 测试薄膜的电化学性能; 采用联用化学工作站和上海美谱达 UV-6100 型紫外/可见光分光光度计测试薄膜或器件的电致变色性能。

2 结果与讨论

2.1 Zn-Fe PBA 薄膜的微观形貌及化学成分

第一步恒电流沉积得到的锌薄膜的外观如图 1(a) 所示, 薄膜为银灰色, 略微透明, 表面均匀, 没有肉眼可见的缺陷。从锌薄膜的低倍 SEM 照片可以看到, 薄膜由纳米薄片均匀密布而成^[25-27], 这些纳米薄片大多垂直排列, 相互交错; 在纳米薄片的底部生长有块状颗粒, 尺寸比纳米薄片小很多, 可能是尚未生长的晶核; 从高倍 SEM 照片下可以清晰地观察到纳米薄片和晶核, 并测得纳米薄片的厚度约为 33.5 nm。

经第二步恒压电沉积之后, 可以看到, 原本银灰色的锌薄膜变为白色, 如图 1(b) 所示, 表明 Zn 已经转化为其他物质。从图 1(b) 给出的 Zn-Fe PBA 薄膜的低倍 SEM 照片可以看到, 薄膜表面不再是垂直生长的不规则片状结构, 而是由大量规则的六边形纳米片随机堆叠而成。这些六边形纳米片相较之前的纳米薄片而言具有更小的尺寸和更大的数量, 推测是由纳米薄片分解再结晶而成。从 Zn-Fe PBA 薄膜的高倍 SEM 照片中可以看到规则的六边形片状晶体, 测得其厚度约为 47.6 nm, 相较 Zn 纳米薄片增加约 40%。

为进一步确认两步电沉积过程中的产物, 首先对第一步恒电流沉积获得的生长有锌薄膜的 ITO 玻璃进行 XRD 表征, 结果如图 2 所示。通过 HighScore 软件分析并对比标准卡片库, 可以发现 XRD 衍射图谱中包含 Zn 和 ITO 两种物质的特征峰。结果表明, 锌薄膜为六方晶系 Zinc 晶体, 属于 P63/mmc 空间群 (ITO 为立方晶系 ITO 晶体)。在第二步恒压电

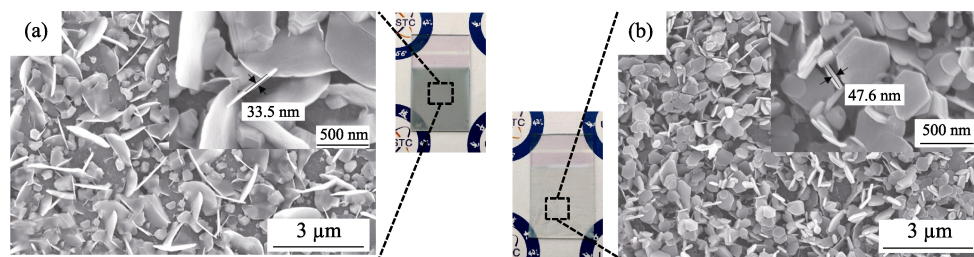


图 1 锌薄膜和 Zn-Fe PBA 薄膜的形貌分析

Fig. 1 Topography analyses of Zn film and Zn-Fe PBA film

(a) Digital photo and SEM images of Zn film; (b) Digital photo and SEM images of Zn-Fe PBA film

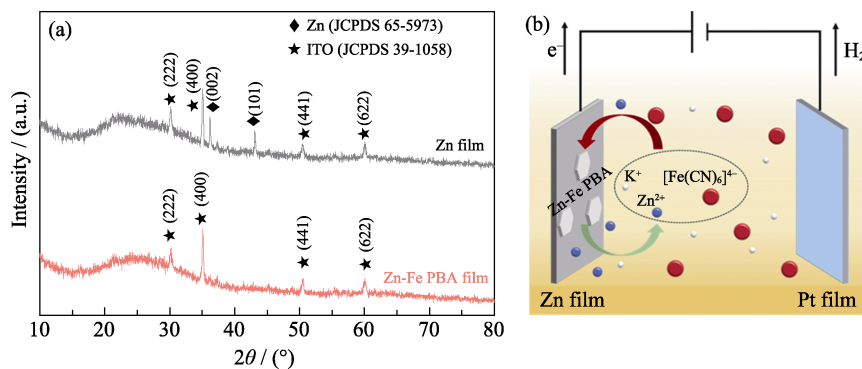


图 2 Zn-Fe PBA 薄膜的 XRD 图谱和生长原理示意图

Fig. 2 XRD patterns and growth principle of Zn-Fe PBA film

沉积后, 薄膜的 XRD 衍射图谱发生了明显的变化, 在 Zn-Fe PBA 薄膜的 XRD 衍射图谱中, 属于 Zn 的两个特征峰完全消失, 表明 Zn 已转化为其他物质。综上所述, Zn-Fe PBA 薄膜的生长原理如图 2(b)所示: 在第二步电沉积过程中, 锌被氧化成 Zn^{2+} , 然后与溶液中的 K^+ 和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 结合, 生成六边形 Zn-Fe PBA 纳米片并附着在 ITO 玻璃上, 最终生成 Zn-Fe PBA 薄膜。

借助 XPS 能谱对 Zn-Fe PBA 薄膜的化学构成进行深入分析, 图 3 给出了相应表征结果。从图 3(a) 的 XPS 全谱可以看到 Zn2p、Fe2p、O1s、N1s 和 C1s 的特征峰, 表明薄膜中包含了以上几种元素。C1s 的结合能精细谱如图 3(b)所示, 具有位于 284.4 和 285.0 eV 的分峰, 表明存在 $-C\equiv N-$ 基团^[28]。N1s 的结合能精细谱同样可以证明这一点, 图 3(c)中位

于 397.9 eV 的分峰显然归属于 $-C\equiv N-$ 基团^[29]。Fe2p 的结合能精细谱如图 3(d)所示, 位于 721.3 和 708.4 eV 的分峰分别归属于 $Fe^{II}-C\equiv N-$ 基团中的 $Fe^{II}2p_{1/2}$ 和 $Fe^{II}2p_{3/2}$, 表明薄膜中只存在一种与 C 相结合的 Fe^{II} ^[17,30]。图 3(f)给出了 Zn2p 的结合能精细谱, 通过对比文献, 可以得知 1044.9 和 1021.8 eV 的分峰分别对应于 $Zn2p_{1/2}$ 和 $Zn2p_{3/2}$ ^[31-33], 表明薄膜中的 Zn 元素已经完全由金属 Zn 转变为 $-C\equiv N-Zn^{2+}$ 基团中与 N 相结合的 Zn^{2+} 。综上所述, Zn-Fe PBA 薄膜由“ $Fe^{II}-C\equiv N-Zn^{2+}$ ”单元构成, 并且薄膜中还含有 O 元素, 来自于 ITO、 H_2O 和可能存在的 ZnO ^[34-35]。根据 XPS 能谱给出的原子数百分比计算得到薄膜的主要化学成分为: $K_{0.72}Zn_{1.44}[Fe_{1.2}(CN)_6] \cdot xH_2O$ 。

2.2 Zn-Fe PBA 薄膜的电化学及电致变色性能

Zn-Fe PBA 薄膜的循环伏安曲线如图 4(a)所示,

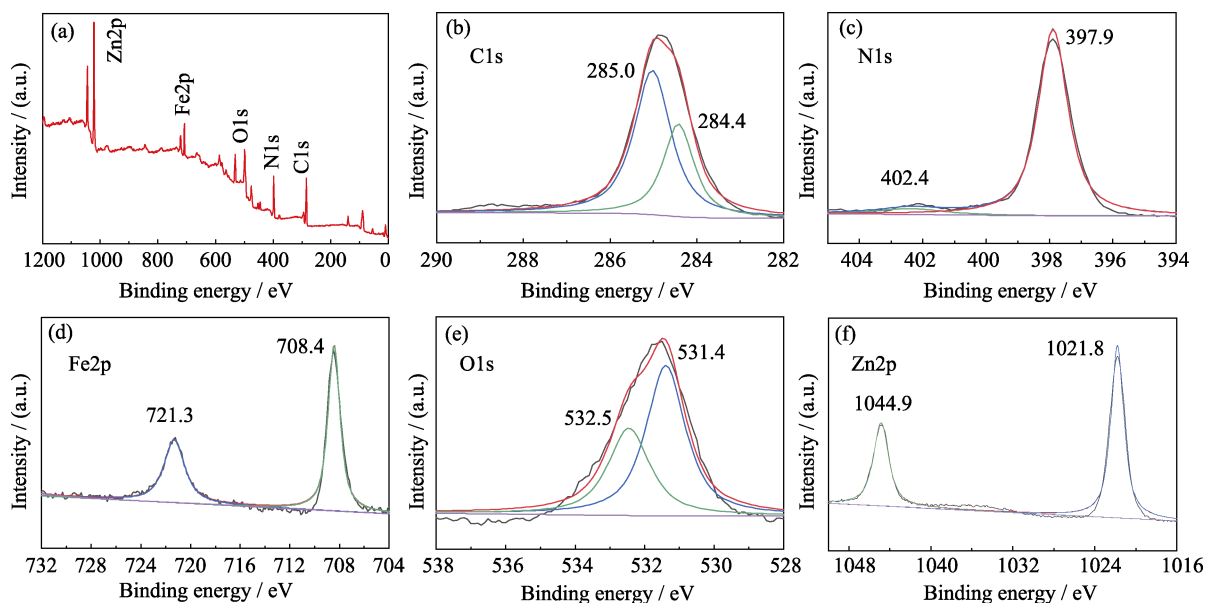


图 3 Zn-Fe PBA 薄膜 XPS 能谱

Fig. 3 XPS spectra of Zn-Fe PBA film

(a) Full spectrum; (b-f) C1s, N1s, Fe2p, O1s, and Zn2p binding energy spectra
Colorful figures are available on website

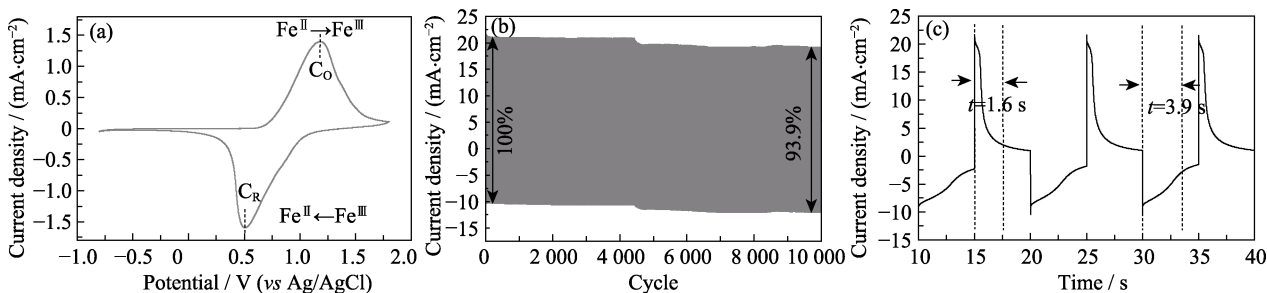


图 4 Zn-Fe PBA 薄膜的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of Zn-Fe PBA film

(a) Cyclic voltammety curve; (b) Step cycle stability; (c) Response speed

仅有一对氧化还原峰 C_R/C_O (0.5 V/1.2 V), 对应于 $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}/Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ 间的氧化还原反应, 而 Zn^{2+} 在电化学氧化还原过程中没有表现出活性。Zn-Fe PBA 薄膜的阶跃循环稳定性如图 4(b)所示, 可以看到, 峰值电流密度在经过 10000 圈循环后仅衰减了 6.1%, 表明薄膜具有极佳的阶跃循环稳定性。取循环过程最初的 40 s 来测试 Zn-Fe PBA 薄膜的响应时间, 这里参考了电致变色材料响应时间的计算方法, 以电流密度降至峰值的 90%为基准, 测得薄膜电化学氧化过程的响应时间为 1.6 s, 还原过程的响应时间为 3.9 s, 如图 4(c)所示。

分别测试了第一步恒电流沉积获得的锌薄膜和第二步恒压电沉积获得的 Zn-Fe PBA 薄膜的透过率光谱, 测试时薄膜已经充分干燥。如图 5 所示, 锌薄膜对可见光波段的透过率较差; 干燥状态的 Zn-Fe PBA 薄膜的透过率同样较差, 最高透过率不超过 40%, 从图 1(d)中的数字照片可以看到, Zn-Fe PBA 薄膜为白色, 粗糙的表面造成了强烈的漫反射, 进而导致透过率较低。

在 1 mol/L $LiClO_4/PC$ 电解质中三电极模式下原位测试得到 Zn-Fe PBA 薄膜的电致变色性能, 得益于电解液浸润后表面漫反射的减弱, Zn-Fe PBA 薄膜的透过率显著提高, 由白色变为无色, 如图 5 的

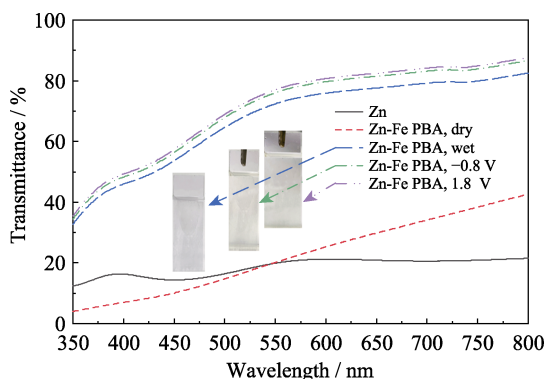
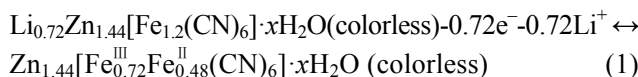


图 5 锌薄膜和 Zn-Fe PBA 薄膜的透过率光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of Zn film and Zn-Fe PBA film
Colorful figure is available on website

透过率光谱和内插图所示。此外, Zn-Fe PBA 薄膜在 -0.8 和 1.8 V 下对可见光的透过率相差很小, 薄膜颜色几乎不随外加电压变化而变化。Zn-Fe PBA 薄膜在 1 mol/L $LiClO_4/PC$ 电解液中多次循环后的电致变色反应方程式如下:



2.3 基于 Zn-Fe PBA 薄膜的彩色电致变色器件性能

MCECD 器件的制备流程如图 6(a)所示, 分别使用 ITO 玻璃和 Zn-Fe PBA 作为对电极可以分别得到 I-MCECD 和 Z-MCECD。两种 MCECD 的循环伏安曲线如图 6(b)所示, 可以看到, I-MCECD 的电流密度较小, 氧化还原峰不明显且有约 4 V 的过电势, 导致该器件的电致变色性能较差。Z-MCECD 的电流密度比 I-MCECD 大很多, 氧化还原峰更明显, 同时过电势减小到 1.5 V 左右。这表明, 以 Zn-Fe PBA 薄膜作为离子存储层, 减小了离子在两个电极之间注入和抽出的阻碍, 提高了注入和抽出的速率, 降低了过电势和使用电压, 使得 Z-MCECD 器件的电致变色性能比 I-MCECD 更好。

与此同时, Zn-Fe PBA 薄膜对该器件的颜色基本没有影响。图 6(c)给出了两种 MCECD 在初始状态下的透过率光谱, 二者在 500~800 nm 波段基本重合, 在 400~500 nm 波段 Z-MCECD 的透过率略小于 I-MCECD, 但最大偏差仅为 8%左右。前文已经证明 Zn-Fe PBA 薄膜的颜色不随外加电压的变化而变化。因此, 可以认为 Zn-Fe PBA 薄膜对器件的颜色没有影响。Z-MCECD 的四种典型颜色状态的透过率光谱如图 6(d)所示, 分别在 -1.0、1.6、2.2 和 2.8 V 时变为红色、蓝色、绿色和黄色, 见图 6(f)。此外, Z-MCECD 的阶跃循环稳定性也明显提高。Z-MCECD 透过率调控范围在阶跃电压 -1.0/2.8 V 之间随时间变化的曲线, 每个阶跃电压下施加时间为 30 s, 如图 6(e)所示, 测试波长为 730 nm。从图中可

以看到, 在前 2400 s, 透过率调控范围几乎没有发生衰减, 3600 s 后, 仍保有初始的 74.4%, 相比 I-MCECD (在 1200 s 后性能几乎完全丧失) 的阶跃循环稳定性显著提高。

Z-MCECD 的响应速率如图 7 所示, 其中共包

含了十二种不同状态间转换时透过率随时间变化的曲线, 测试波长为 730 nm。经计算, 在红蓝颜色状态切换着色时间与褪色时间分别为 46.2 和 5.5 s; 在红绿颜色状态切换着色时间与褪色时间分别为 27.3 和 39.1 s; 在红黄颜色状态切换着色时间与褪色时间

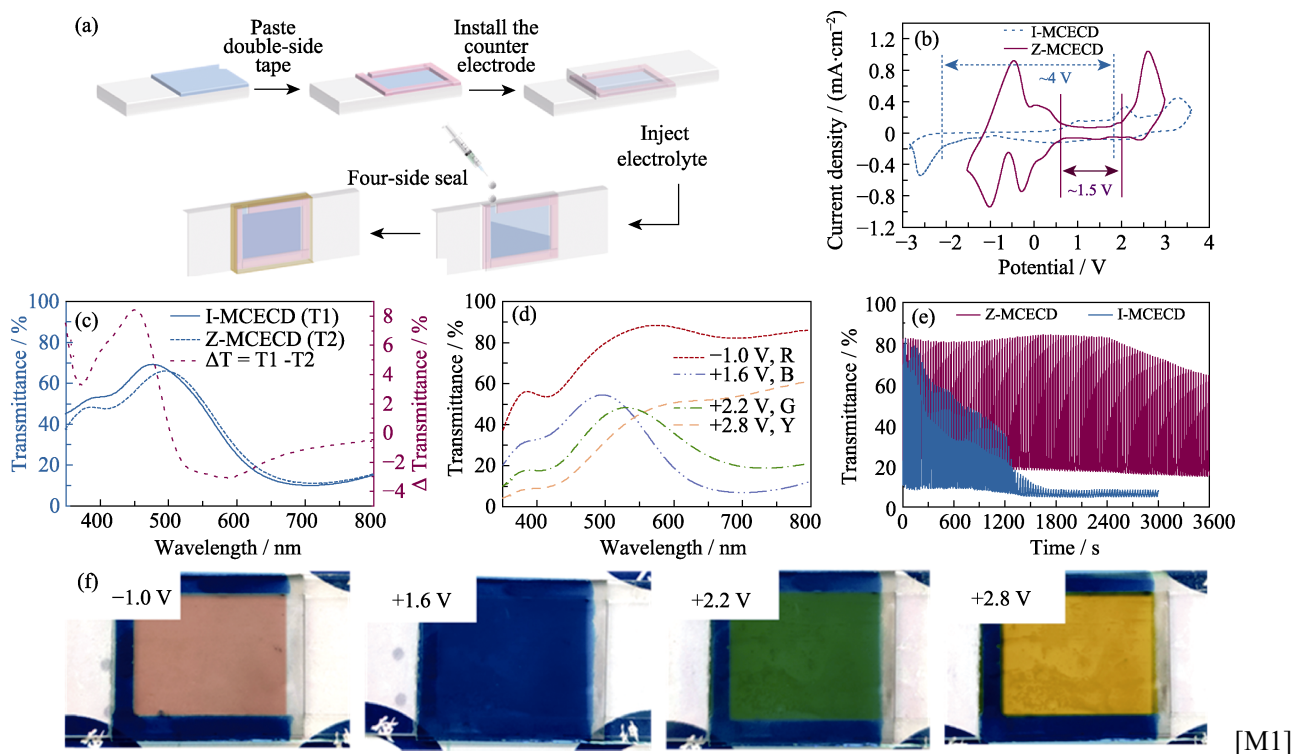


图 6 彩色电致变色器件性能

Fig. 6 Performance of multicolor electrochromic devices

(a) Schematic diagram of MCECD preparation process; (b) Cyclic voltammograms of MCECDs; (c) Transmittance spectra of MCECDs at the initial state; (d) Transmittance spectra under different applied voltages of Z-MCECD; (e) Step cycle stability of MCECDs; (f) Digital photos of Z-MCECD under different applied voltages. Colorful figures are available on website

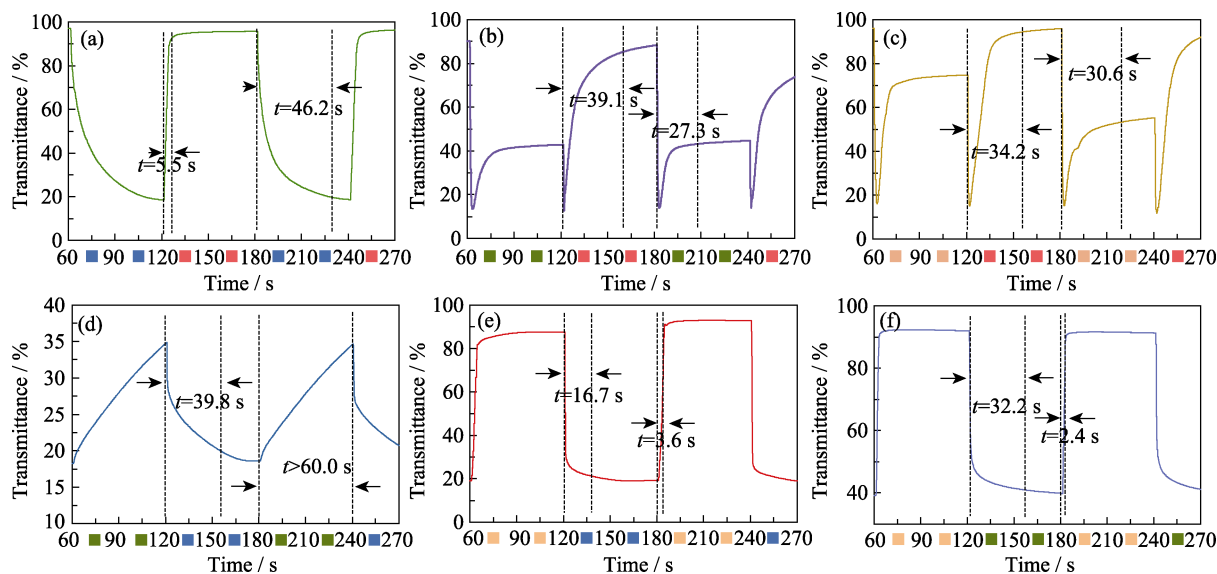


图 7 Z-MCECD 响应速率

Fig. 7 Response speed of Z-MCECD

(a-f) Transmittance time curves between (a) red and blue, (b) red and green, (c) red and yellow, (d) blue and green, (e) blue and yellow, and (f) green and yellow, respectively. Colorful figures are available on website

间分别为 30.6 和 34.2 s; 在蓝绿颜色状态切换褪色时间大于 60 s, 着色时间为 39.8 s; 在颜色蓝黄状态切换着色时间与褪色时间分别为 16.7 和 3.6 s; 在颜色绿黄状态切换着色时间与褪色时间分别为 32.2 和 2.4 s。

3 结论

本工作通过两步电沉积法成功制备了 Zn-Fe PBA 薄膜, 并阐释了其生长机理。Zn-Fe PBA 薄膜的化学成分为 $K_{0.72}Zn_{1.44}[Fe_{1.2}(CN)_6] \cdot xH_2O$, 由形状规则的六边形片状晶体堆叠而成。Zn-Fe PBA 薄膜的循环伏安曲线仅有一对氧化还原峰, 对应于 Fe^{III}/Fe^{II} 间的氧化还原反应, 氧化还原过程中基本为无色且几乎不发生颜色变化, 阶跃循环稳定性较好, 经 10000 圈循环后几乎没有衰减。制备了 I-MCECD 和 Z-MCECD 两种电致变色器件, 并通过对比证明使用 Zn-Fe PBA 薄膜作为离子存储层对器件性能提升具有重要作用; Z-MCECD 具有红、蓝、绿、黄四种典型颜色状态, 工作电压显著降低, 并且在使用 3600 s 后仍保有初始性能的 74.4%, 显示出彩色电致变色显示领域的应用潜力。

参考文献:

- [1] YASHIRO T, OAKADA Y, NAIJOH Y. Novel design for color electrochromic display. *International Display Workshops*, 2011, **42(1)**: 42–45.
- [2] WANG Y, WANG S, WANG X, *et al.* A multicolour bistable electronic shelf label based on intramolecular proton-coupled electron transfer. *Nature Materials*, 2019, **18(12)**: 1335–1342.
- [3] PAN J, WANG Y, ZHENG R, *et al.* Directly grown high-performance WO_3 films by a novel one-step hydrothermal method with significantly improved stability for electrochromic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(23)**: 13956–13967.
- [4] WANG J, HOU L, MA D. Molybdenum oxide electrochromic materials and devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5)**: 461–470.
- [5] LI F, MA D, QIAN J, *et al.* One-step hydrothermal growth and electrochromic properties of highly stable Prussian green film and device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **192**: 103–108.
- [6] DYER A L, THOMPSON E J, REYNOLDS J R. Completing the color palette with spray-processable polymer electrochromics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3(6)**: 1787–1795.
- [7] LI K, ZHANG Q, WANG H, *et al.* Red, green, blue (RGB) electrochromic fibers for the new smart color change fabrics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(15)**: 13043–13050.
- [8] MOON H C, KIM C H, LODGE T P, *et al.* Multicolored, low-power, flexible electrochromic devices based on ion gels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(9)**: 6252–6260.
- [9] YANG B, MA D, ZHENG E, *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. *Solar Energy Materials and Solar Cell*, 2019, **192**: 1–7.
- [10] ZHENG R, FAN Y, WANG Y, *et al.* A bifunctional triphenylamine-based electrochromic polymer with excellent self-healing performance. *Electrochimica Acta*, 2018, **286**: 296–303.
- [11] KIM J W, MYOUNG J M, Flexible and transparent electrochromic displays with simultaneously implementable subpixelated ion gel-based viologens by multiple patterning. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(13)**: 1808911.
- [12] 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. *Applied Surface Science*, 2019, **471**: 300–308.
- [13] ALESANCO Y, VINUALES A, PALENZUELA J, *et al.* Multicolor electrochromics: rainbow-like devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(23)**: 14795–14801.
- [14] HE W, LIU Y, WAN Z, *et al.* Electrodeposition of V_2O_5 on TiO_2 nanorod arrays and their electrochromic properties. *RSC Advanced*, 2016, **6(73)**: 68997–69006.
- [15] ZOU X, WANG Y, TAN Y, *et al.* Achieved RGBY four colors changeable electrochromic pixel by coelectrodeposition of iron hexacyanoferrate and molybdate hexacyanoferrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(26)**: 29432–29442.
- [16] ZHENG L, CHEN L, ZHOU X, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(2)**: 1400930.
- [17] ZHOU A, CHENG W, WANG W, *et al.* Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020, **11(2)**: 2000943.
- [18] HONG S, CHEN S. A red-to-gray poly(3-methylthiophene) electrochromic device using a zinc hexacyanoferrate/PEDOT:PSS composite counter electrode. *Electrochimica Acta*, 2010, **55(12)**: 3966–3973.
- [19] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, *et al.* Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery. *Scientific Reports*, 2015, **5(1)**: 18263.
- [20] LEE K, TANAKA H, TAKAHASHI A, *et al.* Accelerated coloration of electrochromic device with the counter electrode of nanoparticulate Prussian blue-type complexes. *Electrochimica Acta*, 2015, **163**: 288–295.
- [21] KHOLOUD E, WATANABE H, TAKAHASHI A, *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles for wet-processed brown–bleached electrochromic devices with hybridization of high-spin/low-spin phases. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(35)**: 8921–8926.
- [22] TAKAHASHI A, NOBA K, WATANABE H, *et al.* One million cyclable blue/colourless electrochromic device using $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ nanoparticles synthesized with a micromixer. *RSC Advances*, 2019, **9(70)**: 41083–41087.
- [23] HONG S, CHEN L. Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **104**: 64–74.
- [24] VENTURA M, MULLALI U A, CIURDUC D E, *et al.* Thin layer films of copper hexacyanoferrate: structure identification and analytical applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, **827**: 10–20.
- [25] WANG Y, JIANG H, ZHENG R, *et al.* A flexible, electrochromic, rechargeable Zn-ion battery based on actinia-like self-doped polyaniline cathode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(25)**: 12799–12809.
- [26] PEREIRA N M, PEREIRA C M, ARAÚJO J P, *et al.* Zinc electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic

- additives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, **801**: 545–551.
- [27] WANG N, WAN H, DUAN J, *et al.* A review of zinc-based battery from alkaline to acid. *Materials Today Advances*, 2021, **11**: 100149.
- [28] HEGNER F S, GALÁN-MASCARÓS J R, LOPEZ N. A database of the structural and electronic properties of Prussian blue, Prussian white, and Berlin green compounds through density functional theory. *Inorganic Chemistry*, 2016, **55(24)**: 12851–12862.
- [29] MA Q, ZHANG H, CHEN J, *et al.* Lithium-ion-assisted ultrafast charging double-electrode smart windows with energy storage and display applications. *ACS Central Science*, 2020, **6(12)**: 2209–2216.
- [30] LIAO H, LIAO T, CHEN W, *et al.* Molybdate hexacyanoferrate (MoOHCF) thin film: a brownish red Prussian blue analog for electrochromic window application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **145**: 8–15.
- [31] HEO J, CHAE M S, HYOUNG J, *et al.* Rhombohedral potassium-zinc hexacyanoferrate as a cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58(5)**: 3065–3072.
- [32] HUANG M, MENG J, HUANG Z, *et al.* Ultrafast cation insertion-selected zinc hexacyanoferrate for 1.9 V K-Zn hybrid aqueous batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(14)**: 6631–6637.
- [33] NIU L, CHEN L, ZHANG J, *et al.* Revisiting the open-framework zinc hexacyanoferrate: the role of ternary electrolyte and sodium-ion intercalation mechanism. *Journal of Power Sources*, 2018, **380**: S135–S141.
- [34] CHEN Y, BI Z, LI X, *et al.* High-coloration efficiency electrochromic device based on novel porous TiO₂@Prussian blue core-shell nanostructures. *Electrochimica Acta*, 2017, **224**: 534–540.
- [35] MAENG H, KIM D, KIM N, *et al.* Synthesis of spherical Prussian blue with high surface area using acid etching. *Current Applied Physics*, 2018, **18**: S21–S27.