

# 铈离子掺杂对 NiO 薄膜离子传输和电致变色性能的改善作用

许可俊, 汪刘应, 刘 顾, 葛超群, 王 龙, 王 滨, 李沐禾

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

**摘 要:** 电致变色材料在智能显示和军事伪装等领域具有非常重要的应用前景。为了改善 NiO 薄膜在碱性电解液中变色响应时间长和循环稳定性差的问题, 采用水热法制备了铈离子掺杂纳米片状 NiO 电致变色薄膜, 离子掺杂引起的晶格畸变与微纳结构的协同作用, 使 NiO 薄膜展现出了优异的电致变色性能。铈离子掺杂一方面改善了 NiO 薄膜的电化学特性, 从而缩短了电致变色响应时间(着色时间约为 4.5 s, 褪色时间约为 2.7 s), 提高了着色效率(CE, 85.2 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>)。另一方面为 NiO 晶体结构提供了支撑, 增强了电致变色过程中晶体结构的稳定性, 从而显著提升了薄膜的循环稳定性(循环次数超过了 10 000 次)。本研究结果对促进电致变色材料的工程化应用具有一定的借鉴和指导意义。

**关键词:** 铈掺杂; NiO 薄膜; 电致变色; 水热法

**中图分类号:** TB43

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)04-1163-07

电致变色材料能够在较低直流电压的刺激下做出稳定可逆的颜色变化响应, 且在撤销外部电压后具有较好的颜色记忆效应<sup>[1]</sup>。因其特殊的光学调制功能和低能耗等特点, 电致变色材料在智能窗户、节能显示器、军事伪装及航天器温控材料等方面具有非常重要的应用前景, 成为了节能智能显示领域的研究热点<sup>[2-4]</sup>。自 1969 年由 Deb 等人首次报道电致变色现象以来, 电致变色材料得到了广泛研究<sup>[5-7]</sup>。

典型的无机电致变色材料主要包括 NiO<sup>[8]</sup>, WO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[10]</sup>等。其中, NiO 作为一种非常重要的阳极电致变色材料, 通常与 WO<sub>3</sub> 等阴极电致变色薄膜组装电致变色器件<sup>[11]</sup>。但在实际应用中, NiO 薄膜仍存在变色响应时间长和循环稳定性差等缺点, 阻碍了其工程化应用进程。因此, 根据 NiO 的电致变色机理, 改善 NiO 薄膜的电化学性能, 是制备变色响应快, 光透过率调节范围大和循环稳定性好的电致变色薄膜的关键所在。

经过几十年的发展, 研究者们提出了几种改善薄膜电致变色性能的方法。首先, 为了增加薄膜与电解液的接触面积, 研究者们构建了微纳结构, 这种大比表面积能够使得电解液与薄膜充分接触, 提供更多的反应活性位点, 同时缩短了离子扩散距离, 有助于离子大规模快速传输, 提升了离子传输效率, 从而有效促进氧化还原反应过程, 进而改善了薄膜电致变色性能<sup>[12-14]</sup>。例如 Chen 等<sup>[15]</sup>在掺氟氧化铟锡 (FTO) 玻

璃上生长了 NiO 纳米薄片, Tian 等<sup>[16]</sup>制备了 NiO 纳米管阵列, 纳米片和纳米管均具有块体薄膜无法比拟的比表面积, 有效改善了 NiO 薄膜的电致变色性能。

但是, 薄膜电致变色性能的提升, 其根本在于改善材料自身的电化学特性。电化学性能决定着材料的离子传输效率和速率, 进而影响着材料变色深度、变色速度以及着色效率。元素掺杂产生的晶体结构变化能够有效降低薄膜的电荷转移阻力, 提高薄膜的电荷传输速率, 改善薄膜的电化学性能<sup>[17-19]</sup>。在改善材料自身特性之后, 再将其与微纳结构结合, 利用两者的协同效应, 能够进一步有效提升薄膜的电致变色特性。例如, Zhang 等课题组<sup>[20]</sup>研究了 Co 掺杂对纳米片阵列结构 NiO 薄膜电致变色性能的影响, 发现 1% Co 掺杂薄膜的响应速度、可逆性和循环耐久性改善效果较为明显。Yue 等人<sup>[21]</sup>和 Pan 等人<sup>[22]</sup>均制备了纳米片状 NiO 薄膜, 并在纳米片表面均匀沉积了普鲁士蓝 (PB) 粒子, 制备了 NiO/PB 复合纳米片。Ma 等人<sup>[23]</sup>在 NiO 纳米棒网络、纳米片或纳米板阵列上聚合了聚苯胺纳米短桩、纳米颗粒和纳米褶皱, 实现了金属氧化物与导电聚合物的纳米杂化。这种在精确设计了微纳结构的基础上进行元素掺杂或材料复合, 能够充分利用结构和材料之间的协同作用, 更好的发挥薄膜的电致变色性能。此类研究取得了丰硕成果, 有力推动了电致变色技术的快速发展<sup>[24]</sup>。

收稿日期: 2023-04-03

基金项目: 陕西省特支计划 (2020-44); 创新人才工程; 陕西高校青年创新团队 (2022-943)

作者简介: 许可俊, 男, 1992 年生, 博士, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, E-mail: 15991600997@163.com

在选择掺杂元素时,应充分考虑掺杂后材料的晶体结构变化对薄膜循环稳定性的影响。虽然 Li、Co 等离子掺杂后能够显著提升薄膜的离子传输性能,带来电致变色响应时间的大幅度改善,但是由于离子插层带来的晶体结构塌陷的原因,导致薄膜并不具备较好的循环稳定性<sup>[25]</sup>。

鉴于此,本实验选择比  $\text{Ni}^{2+}$  离子半径大的  $\text{Sr}^{2+}$  进行掺杂,在变色过程中,  $\text{Sr}^{2+}$  不参与氧化还原反应,可对 NiO 的晶体结构起到支撑作用,因此,不仅能够改善离子传输性能,同时也能大幅提升循环稳定性。采用水热法在 FTO 玻璃表面制备锶离子掺杂的纳米片状 NiO 薄膜,在 1 mol/L KOH 电解液中研究锶掺杂对氧化镍薄膜电化学和电致变色性能的影响。该研究结果对 NiO 薄膜的电致变色研究和工程化应用具有一定的参考意义。

## 1 实 验

所用化学药品均为分析纯,无需进一步纯化即可直接使用。六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 硝酸锶 ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), 六亚甲基四胺 ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) 均购买自阿拉丁商城。FTO 玻璃购自珠海凯为光电科技有限公司。

将 2.5 cm×5 cm 的 FTO 玻璃分别在丙酮,乙醇和去离子水中超声清洗 30 min,除去表面的油脂和杂质,烘干后备用。将 0.125 mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.125 mol  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  溶于 100 mL 去离子水中,磁力搅拌 1 h 使其充分溶解。将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  作为锶离子源,按照不同的锶离子比例(分别为 5%、10%和 15%)溶解在上述溶液中,形成前驱体溶液。将清洗干净的 FTO 玻璃倾斜放置在具有聚四氟乙烯内衬的高温反应釜中,导电面向下,然后将前驱体溶液转移至内衬中,密封后 130 °C 反应 4 h,自然冷却至室温后,取出 FTO 玻璃,并用去离子水充分洗涤,去除薄膜表面杂质,干燥后在氩

气气氛中 350 °C 热处理 3 h,得到了锶掺杂纳米片状 NiO 薄膜。所得样品根据 Sr 离子掺杂量不同,分别标记为 NiO,  $\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$ ,  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  和  $\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$ 。制备过程如图 1 所示。

采用 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了薄膜的微观形貌。采用 JEOL JEM-2010F 型场发射透射电子显微镜和 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试了薄膜的晶体结构,测量角度范围为 20°~90°,扫描速率为 2°/min。采用 ThermoFischer ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测试了样品所含元素及价态情况。

采用 CS310 型电化学工作站在三电极体系中测量了薄膜的电化学性能,氧化镍薄膜为工作电极,银/氯化银和石墨电极分别为参比电极和对电极,电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液。在测量循环伏安曲线 (CV) 过程中,扫描电压范围为 -1.2~1.2 V,扫描速率为 100 mV/s。薄膜在电解液中循环 20 次达到稳定状态后,进行电化学和电致变色性能测试。

采用日立 UH-4150 紫外可见分光光度计测量了薄膜在可见光波段内的透过率,将分光光度计与电化学工作站联用,在 650 nm 波长处原位测量了薄膜的电致变色响应时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂前后薄膜的微观形貌与物相结构

图 2a~2c 和 2d 分别是 NiO,  $\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$ ,  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  和  $\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$  薄膜的微观形貌,在 FTO 玻璃表面成功生长了纳米片状薄膜,纳米片较薄,具有一定倾斜角度,纳米片之间相互连接且存在空隙。可以看出锶离子掺杂并未改变薄膜的微观结构。

为了分析所制备薄膜的成分和晶体结构,对薄膜样品进行 XRD 测试,图 2e 是锶离子掺杂前后样品的

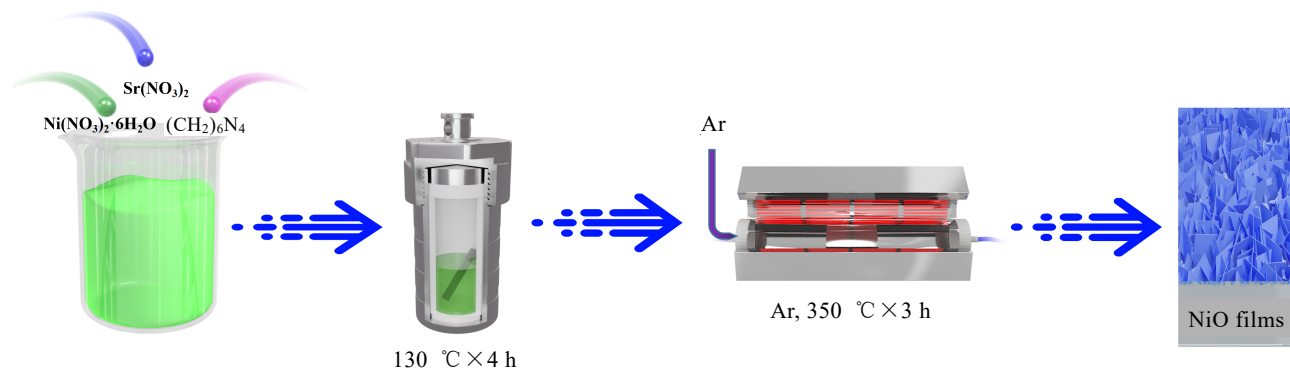


图 1 NiO 和锶离子掺杂 NiO 薄膜制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation for NiO and Sr-doped NiO films



XRD 图谱。掺杂前后的薄膜均在  $2\theta$  为  $37.3^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $62.9^\circ$ 、 $75.2^\circ$  和  $79.5^\circ$  处有明显的衍射峰, 对应立方晶相 NiO (PDF#47-1049) 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 且沿(200)晶面择优生长<sup>[26-27]</sup>。同时, 没有检测到其他杂质峰, 说明没有新物质生成。对 XRD 图谱进行局部放大后可以看出, 随着掺杂量的增加, NiO 的(111)和(200)晶面的衍射峰向小角度偏移, 这是因为  $\text{Sr}^{2+}$  半径(118 pm)大于  $\text{Ni}^{2+}$  的半径(69 pm),  $\text{Sr}^{2+}$  替换了晶格中的  $\text{Ni}^{2+}$  的位点或插入了 NiO 晶格间隙中, 导致 NiO 晶面间距变大。高分辨透射电镜结果如图 2f 和 2g 所示, 未掺杂的 NiO 薄膜晶面间距为 0.198 nm, 10% 锶掺杂后晶面间距变为 0.210 nm, 晶面间距显著变大, 这与 XRD 结果相一致<sup>[28]</sup>。鉴于 NiO 的立方晶相结构, 其离子传输性能差, 晶格畸变能够改善 NiO 薄膜的离子传输性能, 有益于提升 NiO 薄膜的电致变色响应速率和着色效率。

为了研究掺杂前后 NiO 薄膜的元素组成和价态变化, 对 NiO 和  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  样品进行了 XPS 测试。所得

数据均由  $\text{C } 1s=284.8 \text{ eV}$  进行校准。图 3a 和 3b 分别为样品的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{O } 1s$  的高分辨率图谱, 可以看出  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  均可分为 4 个峰, 其中, 在 854.2 和 856.3 eV 附近的两个峰分别归属于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  的特征峰, 另外 2 个峰为卫星峰。 $\text{O } 1s$  图谱可分为 3 个峰, 其中 529.7 和 531.3 eV 附近的 2 个峰分别归属于 Ni-O 和氧空位的特征峰, 另外 1 个峰为吸附氧的特征峰<sup>[29]</sup>。锶离子掺杂前后, 薄膜的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{O } 1s$  的特征峰没有发生明显变化, 表明锶离子掺杂没有对 Ni 和 O 元素的价态产生明显影响。XPS 结果符合 NiO 的特征峰, 结合 XRD 结果再次证明了所制备薄膜的主要成分为 NiO。

## 2.2 掺杂前后薄膜的电化学及电致变色性能

图 3c 为锶离子掺杂前后薄膜的 CV 曲线。在向正电压和负电压扫描的过程中, 分别出现了一对明显的氧化峰和还原峰。对应着  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  之间的氧化和还原过程, 同时伴随着薄膜在着色态和褪色态之间的转变<sup>[30]</sup>。锶离子掺杂后, 薄膜的 CV 曲线面积更大, 氧化峰和还原峰峰值电流密度和电位更高。说明掺杂

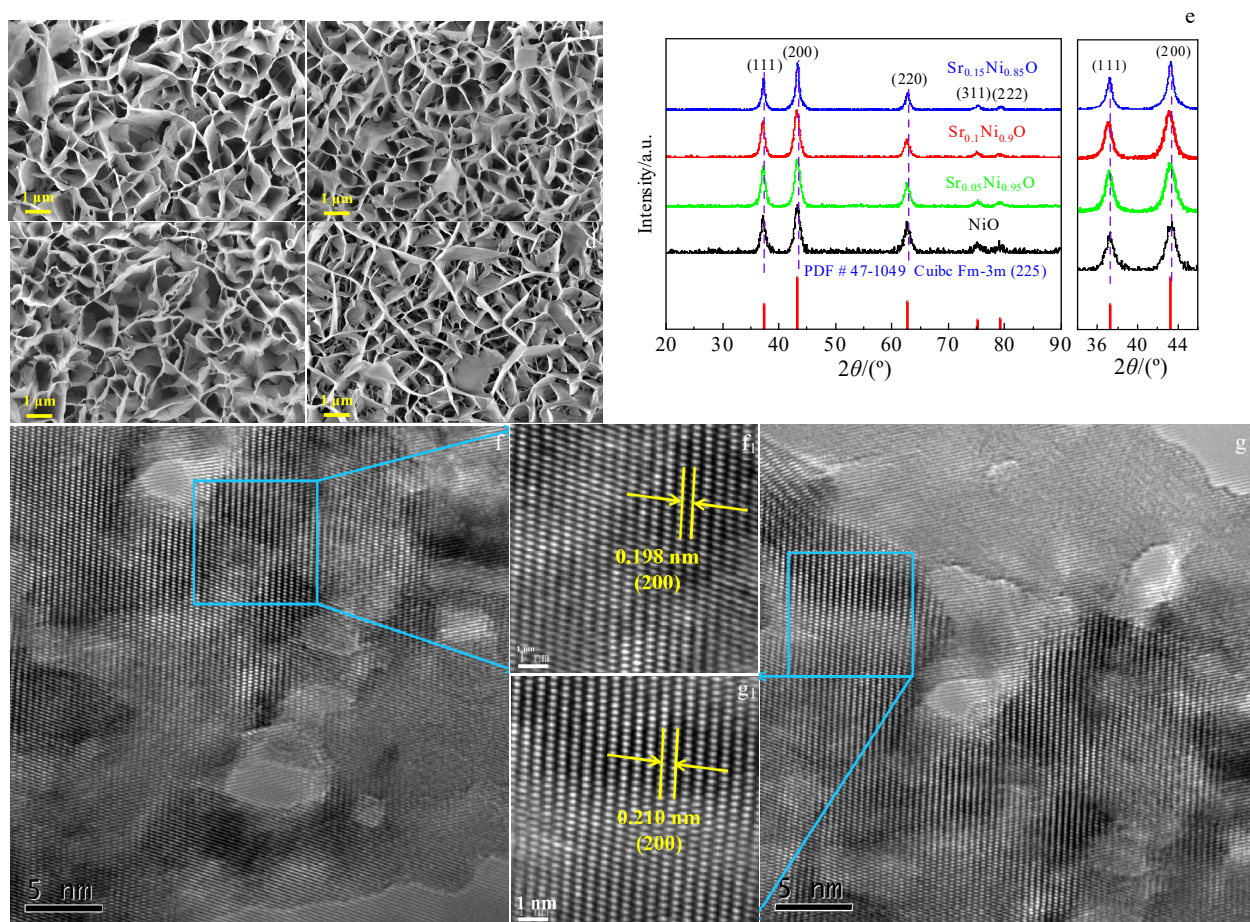


图2 掺杂前后薄膜样品的 SEM 照片, XRD 图谱及 HRTEM 照片

Fig.2 SEM images of NiO (a),  $\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  (b),  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  (c) and  $\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$  (d), XRD patterns (e) and HRTEM images of NiO (f, f<sub>1</sub>) and  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  (g, g<sub>1</sub>)

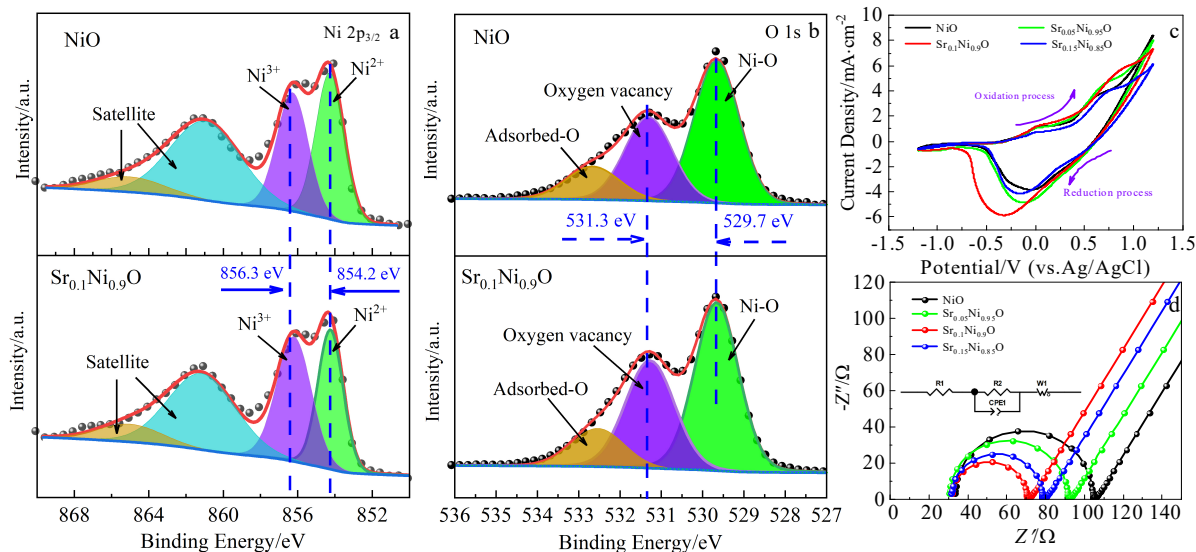


图 3 NiO 和  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 O 1s 的 XPS 能谱以及不同掺杂比例薄膜的 CV 曲线和 EIS 曲线

Fig.3 XPS spectra of Ni 2p<sub>3/2</sub> (a) and O 1s (b) of NiO and  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  films; CV (c) and EIS (d) curves of films with different doping ratios

提高了电极利用率,改善了反应动力学。10%掺杂量的氧化镍薄膜离子注入量最大,参与电致变色反应的活性物质最多,同时也能反映出电化学活性和反应动力学的最好。

电化学阻抗通常用于测定电极离子扩散和电荷转移特性。图 3d 显示了锂离子掺杂前后薄膜的 EIS 曲线。EIS 曲线中高频段的半圆表示电荷转移电阻,低频段的直线斜率代表着离子在电极与电解质之间扩散阻抗<sup>[31]</sup>。与未掺杂的薄膜相比,锂离子掺杂薄膜的 EIS 曲线半圆直径明显减小,其中  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜的半径最小, EIS 曲线表明锂离子掺杂降低了 NiO 薄膜的离子传输阻力,有效提升了其电化学反应活性。采用 Randles-Sevcik 方程结合 CV 曲线计算了 NiO 薄膜的锂离子扩散系数<sup>[32-33]</sup>:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n_{\text{Li}^+}^{3/2} A D_{\text{Li}^+}^{1/2} \Delta C_{\text{Li}^+} \nu^{1/2} \quad (1)$$

式中,  $I_p$  是峰值电流,单位为 A,  $n_{\text{Li}^+}$  为转移电子数(对于锂离子,  $n_{\text{Li}^+}=1$ );  $A$  为薄膜参与电化学反应的有效面积( $6 \text{ cm}^2$ ),  $D_{\text{Li}^+}$  为锂离子在薄膜中的化学扩散系数( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )。  $\Delta C_{\text{Li}^+}$  为反应前后锂离子浓度的变化(根据电流峰值积分的电量计算),  $\nu$  为扫描速率( $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ )。NiO 和  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜的锂离子扩散系数分别为  $1.25 \times 10^{-9}$  和  $2.56 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,可见 10%锂离子掺杂薄膜的锂离子扩散系数提升了 1 倍。EIS 曲线和锂离子扩散系数结果进一步表明锂离子掺杂降低了薄膜的离子扩散电阻,提升了离子扩散速率,改善了薄膜的电化学活性和反应动力学。

图 4a 为薄膜在不同状态下的数码照片,初始态的薄膜透过率良好,着色态时变为不透光的黑色,褪色态时又返回至透明状态,具有较高的透过率。薄膜着色态和褪色态的可见光透过率曲线如图 4b 所示,不同掺杂量的薄膜褪色态透过率均在 80% 左右,着色态透过率均在 5% 附近,光调制范围均达到了 70% 以上。薄膜在 650 nm 处的原位透过率变化曲线如图 4c 所示。通过原位测试透过率变化表征薄膜的电致变色响应时间。掺杂前 NiO 薄膜的着褪色时间约为 6.5 和 4.3 s,掺杂后变色响应时间有了明显提升,随着掺杂量的增加,着褪色时间持续缩短。 $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜的着褪色时间约为 4.5 和 2.7 s,  $\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$  薄膜的着褪色时间最短,约为 4 和 2.5 s。循环稳定性是电致变色薄膜工程化应用最关键的参数。不同掺杂量薄膜的循环次数曲线如图 4d~4g 所示,以薄膜光调制范围保持 80% 为依据,未掺杂的 NiO 薄膜仅循环了 2800 次,虽然  $\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$  薄膜的着褪色时间最短,但其循环次数也仅为 2850 次,这可能是由于过量的离子替换后反而引起了 NiO 晶体结构的过度畸变,从而严重影响了其变色循环稳定性。而  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜循环次数达到了 10 120 次, NiO 薄膜的循环稳定性得到了大幅提升。表 1 对比了本研究与文献报道的 NiO 薄膜的电致变色性能,可以看出锂离子掺杂对 NiO 晶体结构的支撑在改善薄膜循环稳定性方面发挥了重要作用。

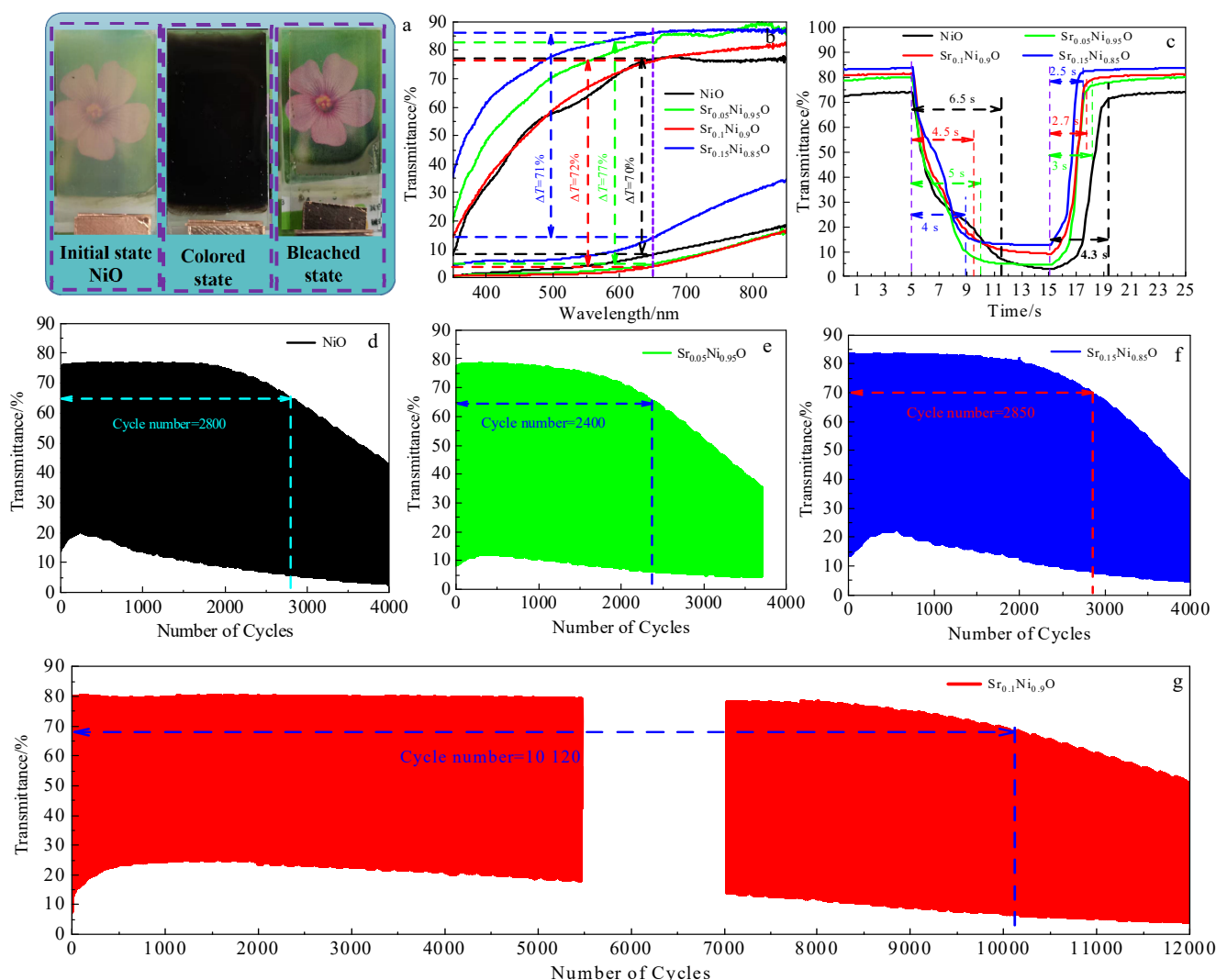


图4 薄膜在不同状态下的照片和电致变色性能

Fig.4 Digital photos of the film in different states (a), optical transmittance spectra (b), color change in-situ transmittance curve (c), and light transmittance versus cycle number of the films (d-g)

表1 NiO 薄膜电致变色性能对比

Table 1 Comparisons of electrochromic properties of NiO

films			
NiO films	$t_c/s$	$t_b/s$	Cycle number
Porous Co-NiO <sup>[34]</sup>	7.1	5.9	2000
SnO <sub>2</sub> @NiO core/shell nanoflake array <sup>[35]</sup>	1.7	2.6	2200
NiO nanotube arrays <sup>[16]</sup>	3.92	3.43	1000
Nanoflakes Sr-NiO (This work)	4.5	2.7	10 120

着色效率(CE)用以评价薄膜的电致变色综合性能, CE 指单位电荷量注入/抽出所引起的光学性能的变化, 其可由下式计算<sup>[36]</sup>:

$$CE = \frac{\lg(T_b/T_c)}{\Delta Q} \quad (2)$$

式中,  $T_b$  和  $T_c$  分别表示薄膜在指定波长处完全褪色和着色状态下的光学透过率值,  $\Delta Q$  为着色期间单位面积电荷量。电致变色材料的制备应该最大限度地提升其着色效率, 由较少量的电荷达到最大的光学透过率调制。掺杂前 NiO 薄膜的着色效率为  $46.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ , 10% 锶离子掺杂后  $\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  薄膜的 CE 提升至  $85.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

### 3 结 论

1) 通过水热法在 FTO 玻璃上生长了锶离子掺杂的纳米片状 NiO 薄膜。

2) 锶离子掺杂使 NiO 晶格发生畸变, 这有助于降低 NiO 薄膜的离子传输电阻, 提升其离子传输性能, 结合纳米片状结构提供的较大的比表面积和更多的反应活性位点, 两者的协同作用有助于促进离子在薄膜



内的大规模快速传输,从而有效地改善了薄膜的电化学性能,使其表现出更快的变色响应时间和更高的显色效率。

3) 锂离子掺杂为 NiO 晶体结构提供了支撑,保持了 NiO 薄膜在变色过程中晶体结构的稳定性,这也是薄膜循环次数超过 10 000 次的根本原因。这种快速电致变色响应和超长循环稳定性能够有效促进 NiO 基电致变色薄膜的商业化应用发展。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Y Y, Wang S, Wang X J *et al. Nature Materials*[J], 2019, 18(12): 1335
- [2] Yang G J, Zhang Y M, Cai Y R *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(23): 8687
- [3] Zhong X L, Liu X Q, Diao X G. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2021, 36(2): 128
- [4] Jia H X, Jin P. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2020, 35(5): 511
- [5] Deb S K. *Applied Optics*[J], 1969, 8(S1): 192
- [6] Deb S K, Chopoorian J A. *Journal of Applied Physics*[J], 1966, 37(13): 4818
- [7] Deb S K. *Philosophical Magazine*[J], 1973, 27(4): 801
- [8] Li R, Li K R, Wang G *et al. ACS Nano*[J], 2018, 12(4): 3759
- [9] Wang Z, Wang X Y, Cong S *et al. Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1
- [10] Mjejri I, Duttine M, Buffière S *et al. Inorganic Chemistry* [J], 2022, 61(46): 18496
- [11] Xia X H, Ku Z L, Zhou D *et al. Materials Horizons*[J], 2016, 3(6): 588
- [12] Liang H, Li R, Li C *et al. Materials Horizons*[J], 2019, 6(3): 571
- [13] Xu Kejun(许可俊), Wang Liuying(汪刘应), Liu Gu(刘 顾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1840
- [14] Wang Meihan(王美涵), Chen Yun(陈 明), Wang Guanjie(王冠杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 2732
- [15] Chen Y L, Wang Y, Sun P *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(41): 20614
- [16] Tian Y L, Li Z Y, Dou S L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 337: 63
- [17] Dong D M, Wang W W, Barnabé A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 263: 277
- [18] Shi Tian, Liong Jingsong, Li Xuewu *et al. Polymers*[J], 2022, 14(21): 4509
- [19] Li Xuewu, Gao Rui, Huang Yanfei *et al. Integrated Ferroelectrics*[J], 2023, 232: 114
- [20] Zhang J H, Cai G F, Zhou D *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(34): 7013
- [21] Yue Yanfang, Li Haizeng, Li Kerui *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2017, 32(9): 949
- [22] Pan J B, Zheng R Z, Wang Y *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2020, 207: 110337
- [23] Ma D Y, Shi G Y, Wang H Z *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(33): 13541
- [24] Wang J K, Huo X T, Guo M *et al. Journal of Energy Storage*[J], 2022, 47: 103597
- [25] Xu K J, Wang L Y, Liu G *et al. Energy & Environmental Materials*[J], 2023, 6(3): e12362
- [26] Jung H K, Lee S J, Han D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 330: 135203
- [27] He Y C, Li T Z, Zhong X L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 316: 143
- [28] Wen R, Niklasson G A, Granqvist C G. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(18): 9319
- [29] Chen S C, Kuo T Y, Lin H C *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 508: 145106
- [30] Dong D, Djaoued H, Vienneau G *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 335: 135648
- [31] Firat Y E, Peksoz A. *Electrochimica Acta*[J], 2019, 295: 645
- [32] Teo L P, Buraidah M H, Arof A K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*[J], 2019, 694(1): 117
- [33] Tutel Y, Durukan M B, Koc S *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2021, 168(10): 106511
- [34] Xue J Y, Li W J, Song Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 857: 158087
- [35] Zhang J H, Tu J P, Zhou D *et al. Journal of Materials Chemistry C* [J], 2014, 2(48): 10409
- [36] Wu C, Shao Z E, Zhai W B *et al. ACS Nano*[J], 2022, 16(2): 2621

## Effect of Sr Ion Doping on Ion Transport and Electrochromic Properties of NiO Films

Xu Kejun, Wang Liuying, Liu Gu, Ge Chaoqun, Wang Long, Wang Bin, Li Muhe

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Electrochromic materials have very important application prospects in the fields of intelligent display and military camouflage. In order to improve the long response time and poor cycling stability of NiO film in alkaline electrolyte, strontium doped nano-sheet NiO electrochromic films were prepared by hydrothermal method. The lattice distortion caused by ion doping and the synergy of micro-nano structure make NiO thin films exhibit excellent electrochromic properties. Strontium ion doping improves the electrochemical characteristics of NiO film, thus improving the electrochromic response time (coloring time is about 4.5 s, bleaching time is about 2.7 s) and the coloration efficiency (CE,  $85.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ). On the other hand, it provides support for the NiO crystal structure, strengthens the stability of the crystal structure in the electrochromic process, and significantly improves the cycle stability of the film (the cycle number exceeds 10 000). The research results have certain reference and guiding significance to promote the engineering application of electrochromic materials.

**Key words:** strontium doping; NiO films; electrochromism; hydrothermal method

---

Corresponding author: Wang Liuying, Ph. D., Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, E-mail: lywangxa@163.com