

铜掺杂氧化镍电致变色薄膜的制备及性能

赵莉丽 苏 革 曹立新 柳 伟 王 景 董 征 宋美芹

(中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100)

摘要 通过电化学沉积法从 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中制备出铜掺杂氧化镍电致变色薄膜,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见分光光度计(UV-vis)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、计时阶跃曲线(CA)和循环伏安曲线(CV)对所制备的薄膜进行了形貌、结构、光学以及电化学性能的观测和表征。通过对不同掺杂原子数分数、沉积电位以及沉积时间下所制备薄膜的光学性能的研究,得到了薄膜制备的优化工艺条件。结果表明,在室温下,当掺杂原子数分数比例为 1:8、沉积电压为 3.5 V 和沉积时间为 15 min 时,薄膜具有最佳的电致变色性能,透射率差值最大可达到 78.7%;Cu 掺杂产生了具有纳米棒状结构的物质,经 XRD 证实为面心立方型 $Ni_xCu_{1-x}O$;电化学测试结果显示薄膜的响应时间较短,且具有较好的循环寿命。

关键词 薄膜;电致变色;铜掺杂氧化镍薄膜;电化学沉积;透射率

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0431001

Fabrication and Properties of Cu-Doped NiO Electrochromic Thin Films

Zhao Lili Su Ge Cao Lixin Liu Wei Wang Jing Dong Zheng Song Meiqin

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qindao, Shandong 266100, China)

Abstract Cu-doped nickel oxide (NiO) thin films are prepared by electrochemical deposition technique from N, N-dimethylformamide (DMF) solutions. Morphology, structure, optical and electrochromic properties of the Cu-doped NiO films are investigated by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis), Fourier-transform infrared spectrometer(FTIR) and cyclic voltammetry (CV), respectively. Studies on the effects of Cu doping concentration, deposition potential and deposition time on the transmission properties of both the bleached state and colored state show that when $Cu:Ni = 1:8$, the film deposited under 3.5 V for 15 min exhibits the optimum electrochromic behavior with a max variation of transmittance ($\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$) up to 78.7%. SEM images indicate the formation of nanorods. The films are formed with amorphous or short-range ordered NiO grains and a trace of face-centered cubic $Ni_xCu_{1-x}O$ confirmed by XRD. Cu-doped NiO film also exhibits the fast response time as well as long cycle life.

Key words thin films; electrochromism; Cu-doped NiO film; electrochemical deposition; transmittance

OCIS codes 310.1860; 160.2100; 160.6990; 240.0310

1 引 言

电致变色(EC)是指材料的光学性能在外加电场的作用下产生稳定的可逆的变化,在外观上表现为颜色及透明度的可逆变化^[1,2]。电致变色材料的工作电压低,能耗小,记忆能力好,在建筑节能、军事防伪、隐身和信息显示等领域都有十分诱人的应用前景^[3,4]。其中 NiO 在光学上属中性色调,对透射光无附加颜色效应,是目前研究得最多的阳极电致

变色材料^[5,6]。随着人们对电致变色材料使用性能要求的提高,如何改善 NiO 薄膜的电致变色率,提高循环寿命,已成为当今研究的热点。研究表明,通过对薄膜的合理掺杂,可使薄膜的结构和性能得到进一步改善。例如,Co 和 Ta 的掺杂可提高循环寿命^[7];Mg,Al 掺杂可提高光学性能和稳定性^[8,9];Cu,Ag,Au 掺杂可提高薄膜的光谱响应等^[10]。目前,对铜镍氧化物作为催化剂材料的研究较多,而对

收稿日期: 2010-10-21; 收到修改稿日期: 2010-11-29

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2010EM027)资助课题。

作者简介: 赵莉丽(1987—),女,硕士研究生,主要从事功能材料方面的研究。E-mail: zhaolili871113@yahoo.com.cn

导师简介: 苏 革(1968—),女,博士,副教授,主要从事功能材料方面的研究。E-mail: gesu@ouc.edu.cn(通信联系人)

其电致变色性能的研究较少^[11],而且有关 Cu 掺杂 NiO 的研究基本上是在水体系中进行的,本文则针对 Cu 掺杂 NiO 薄膜在有机溶剂中的制备、结构及电致变色性能进行了系统的研究。

薄膜的制备大多采用电子束蒸发^[12]、磁控溅射^[13]和脉冲激光沉积^[14]等方法,这些方法要求的工艺条件高,设备成本昂贵,限制了材料的应用。比较而言,电化学沉积技术具有对设备要求低,操作简单,成本低廉,无污染,室温下可进行大面积制备,制备的薄膜具有优良的电致变色性能、响应时间短和无需活化等优点^[15],因而在当今所倡导的节能减排的形势下显示出其独特的优越性。本文采用电化学沉积法,以 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, NiCl₂ 为主盐, LiClO₄ 为支持电解质, CuCl₂ 为掺杂剂制备出铜掺杂氧化镍电致变色薄膜,并得到了制备薄膜的优化工艺参数。

2 实 验

首先,采用活化的 4×10^{-10} m 分子筛将 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)干燥 48 h,再经过减压蒸馏除去杂质。NiCl₂·6 H₂O(AR), LiClO₄·3 H₂O(AR) 和 CuCl₂·2 H₂O(AR) 经真空干燥处理至完全脱去结晶水。基底 FTO 导电玻璃(10 mm×30 mm, 16 Ω/□, □为方块电阻)依次在无水乙醇-丙酮-无水乙醇中超声清洗 15 min,最后用去离子水冲洗后室温下干燥备用。

然后,称取一定量的 NiCl₂, LiClO₄ 和 CuCl₂ 溶于 DMF 溶液中,在 50 ℃下搅拌至澄清,陈化 24 h 待用。

电化学沉积采用三电极体系,FTO 导电玻璃为工作电极,铂电极为对电极(1 mm×2 mm),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。约 30 ℃室温下,在直流电源下通电一定时间制得铜掺杂氧化镍薄膜。

电致变色实验在 0.5 mol/L 的 KOH 溶液中进行,两电极之间施加 2.5 V 的电压,通过改变电压的极性控制薄膜的着色与消色。

采用 Hitachi-3010 型(日立,日本)紫外-可见分光光度计和 Nicolet FT-IR-380 型(Thermo Electron Corporation,美国)傅里叶变换红外光谱仪来表征薄膜的光学性能;采用 JSM-6700 F 型(JEOL,日本)扫描电子显微镜来观察薄膜的形貌;采用 D8 ADVANCE X-Ray 衍射分析仪(Bruker,德国)检测薄膜的成分和结构;采用型号为 LK9805Z 的电化学工作站和自制的循环寿命测试仪来进行计时阶跃(CA)和循环伏安(CV)测试分析

薄膜的电化学性能。

3 结果与讨论

3.1 Cu 掺杂量对薄膜电致变色性能的影响

表 1 中, A 代表一组在相同的沉积电压(3.5 V)和沉积时间(15 min)条件下,不同 Cu 掺杂浓度下制备的薄膜样品。电致变色后测得该组样品着色态与消色态的透射光谱如图 1 所示, A_n 和 A'_n 分别代表各样品在着色态和消色态时的透射率, n=1, 2, 3, 4。由于人眼对 560 nm 处的光最敏感,因此这里主要讨论薄膜在 560 nm 处的透射率变化。

表 1 不同掺杂浓度下沉积的薄膜样品

Table 1 Film samples prepared in different doping concentration

A	1	2	3	4
Cu: Ni	0	1:12	1:8	1:4
$\Delta T_{\lambda=560 \text{ nm}} / \%$	69.5	65.9	78.7	55.1

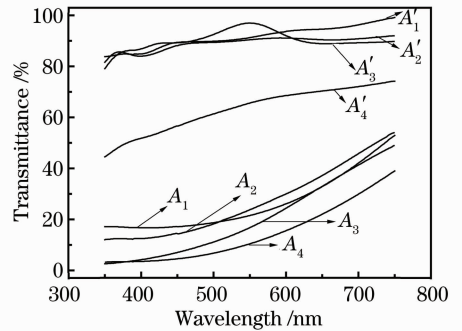


图 1 不同 Cu 掺杂量下所制备薄膜的消色态与着色态的透射率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of bleached and colored states of Cu-doped NiO films with different Cu concentration

由图 1 可见,随着 Cu 的掺入,薄膜着色态和消色态的透射率都有不同程度的降低,且铜掺杂量对着色态的透射率影响较大。A₂ 薄膜消色态具有较高的透射率,着色效果相对于 A₁ 薄膜变化不大; A₃ 薄膜消色态仍保持较高的透射率,但着色态的透射率下降明显,在 350~600 nm 范围内都低于 20%, $\Delta T_{\lambda=560 \text{ nm}}$ 可达到 78.7%, 掺杂效果好;而相对掺杂量最多的 A₄ 薄膜,消色态与着色态的透射率都很低,掺杂效果最差。比较可知,要获得最好的掺杂效果,相对掺杂量存在一个最佳值。在本实验条件下,当 Cu: Ni 原子数分数之比为 1:8 时,薄膜的电致变色性能最佳。

3.2 沉积电位对薄膜电致变色性能的影响

表 2 中, B 代表一组在相同的掺杂比(1:8)和沉积时间(15 min)条件下,在不同沉积电压下制备的薄膜样品。电致变色反应后薄膜在着色态和消色态

的透射率曲线如图 2 所示,其中 B_n 和 B'_n 分别代表样品在着色态和消色态时的透射率, $n=1,2,3,4$ 。

表 2 不同沉积电位下制备的薄膜样品
Table 2 Film samples prepared in different deposition voltages

B	1	2	3	4
Deposition voltage /V	3.0	3.3	3.5	3.8
$\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}/\%$	36.1	60.2	78.7	77.5

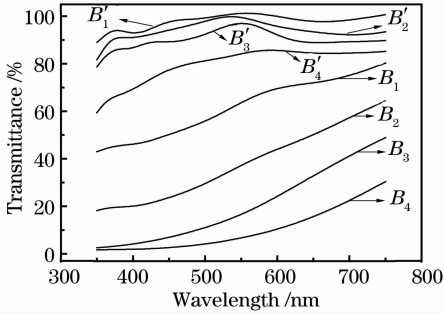


图 2 不同沉积电压下所制备薄膜的消色态与着色态的透射率曲线

Fig. 2 Transmittance curve of bleached and colored states of Cu-doped NiO films deposited in different diposition voltages

由图 2 可见,随着沉积电位的增大,薄膜着色态的透射率有明显的下降。 B_1 薄膜的 $\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$ 为 36.1%;随着沉积电位的增大, $\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$ 逐渐增大, B_3 薄膜的 $\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$ 达到最大值 78.7%;电位继续增大, $\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$ 又开始降低。由于沉积电位对不同离子的沉积速率有影响,因此改变沉积电位会改变薄膜的组成和结构,从而影响薄膜的电致变色性能^[9]。 Cu^{2+} 的沉积电位高于 Ni^{2+} ,当沉积电压较低时有利于 Ni^{2+} 沉积,薄膜中 Ni 含量随电压增大而增多, ΔT_{max} 也逐渐增大,并在 3.5 V 时达到最大值;当电压继续增大, Cu^{2+} 的还原速率加快,薄膜中 Cu: Ni 增大,由于 Cu 本身带有颜色,从而影响了薄膜消色态的透光性,使得 $\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}$ 有所下降。因此,当沉积电位为 3.5 V 时,薄膜电致变色效果最明显。

3.3 沉积时间对薄膜电致变色性能的影响

表 3 中, C 代表一组在相同的掺杂比 (Cu: Ni = 1:8) 和沉积电位 (3.5 V) 下,不同沉积时间所制备的薄膜样品。电致变色后薄膜在着色态和消色态的透射率曲线如图 3 所示,其中 C_n 和 C'_n 分别代表各样品在着色态和消色态时的透射率, $n=1,2,3,4$ 。

表 3 不同沉积时间下制备的薄膜样品

C	1	2	3	4
Deposition time /min	5	15	25	35
$\Delta T_{\lambda=560\text{ nm}}/\%$	50.6	78.7	67.7	43.7

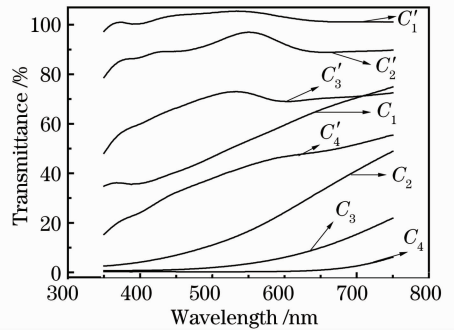


图 3 不同沉积时间下薄膜消色态与着色态的透射率曲线
Fig. 3 Transmittance spectra of bleached and colored states of Cu-doped NiO films deposited with different deposition time

沉积时间会影响薄膜的厚度,进而会改变薄膜的微观结构和性能。由图 3 可见,薄膜着色态的透射率随着沉积时间的增加明显下降。由于随着沉积时间的延长,薄膜的厚度增加,这相当于增加了薄膜的体积,薄膜中含有的 NiO 分子总数增加,在进行电致变色反应的时候,可与更多的 OH^- 发生反应,薄膜对离子的储存能力增强,故着色态透射率降低^[16]。但是,当沉积时间过长时,薄膜中的 Cu 含量也随之增大,影响了薄膜消色态的透射率。当沉积时间为 15 min 时,薄膜着色态和消色态的透射率差值达到最大值,电致变色性能最佳。

3.4 薄膜的形貌与结构

根据以上讨论,在约 30 °C 和掺杂比为 1:8 的条件下,当沉积电位为 3.5 V、沉积时间为 15 min 时,铜掺杂氧化镍薄膜具有最佳的电致变色性能。图 4(a), (b) 分别为在该优化工艺条件下制备的薄膜的表面形貌及横截面图。由图 4(a) 可见,薄膜由大小均匀的纳米颗粒堆积组成,薄膜表面还分布有较多棒状结构的物质,许多棒的一部分埋在了薄膜里面(图中箭头所指处),说明纳米棒不只是附着在表面,而是伴随着薄膜的沉积而一起生长出来的。此外,薄膜还呈现

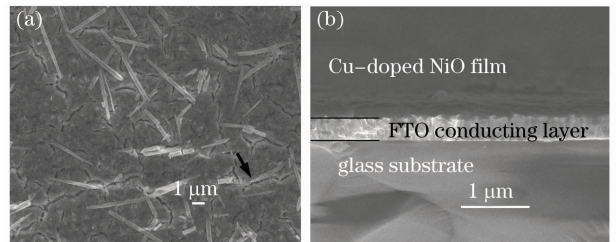


图 4 铜掺杂氧化镍电致变色薄膜的 SEM 照片。

(a) 表面, (b) 截面

Fig. 4 SEM images of Cu-doped electrochromic NiO film. (a) top view image, (b) cross sectional image

轻微的开裂现象。从图 4(b)中可观察到明显的 3 层结构,其中最上面一层为铜掺杂氧化镍薄膜,厚度大约为 200 nm。

图 5 为图 4 样品的 XRD 图谱。图中出现 6 个明显的衍射峰(用 * 标注),归属于基体中 FTO 导电层中的 SnO₂。由于 SnO₂ 中掺杂了 F 元素,引起了晶格畸变,相比于纯的 SnO₂,峰位向左偏移了大约 0.4°。此外还可以观察到 3 个强度较微弱的衍射峰(用 ▼ 标注),经检测为面心立方型 Ni_xCu_{1-x}O,这与图 4(a)中出现的棒状结构是一致的。而在图 5 中未检测到图 4(a)中的纳米颗粒的成分,表明这些纳米颗粒应为无定形结构或晶粒细小的多晶结构。

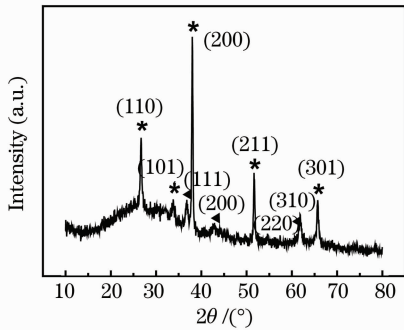


图 5 铜掺杂氧化镍薄膜的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of Cu-doped NiO thin film

3.5 薄膜的 FTIR 测试

图 6 为图 4 样品在波数为 400~4000 cm⁻¹ 范围内的傅里叶变换红外光谱图。如图 6 所示,在 3452,1539,1938,1095,667 和 452 cm⁻¹ 处出现了 6 个明显的峰。其中在 3452 cm⁻¹ 处的较宽峰归属于吸附水和自由水中 O-H 的伸缩振动;1539 cm⁻¹ 处的峰由 H-O-H 的弯曲振动引起。O-H 和 H-O-H 的存在,一种可能是尽管进行了干燥处理,但镀液中仍有水分子的残留,在薄膜的沉积过程

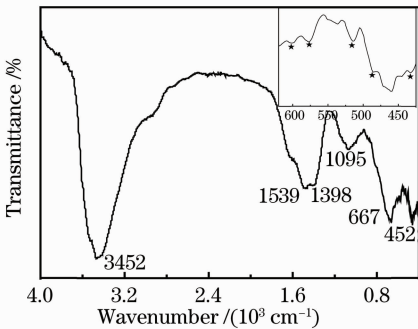


图 6 铜掺杂氧化镍薄膜的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectrum of Cu-doped NiO film recorded in wave number of 400~4000 cm⁻¹

中进入了薄膜的内部;也可能是测试过程中薄膜吸附了空气中的水分子所引起。667 cm⁻¹ 处的峰说明了薄膜中含有氢氧化物,452 cm⁻¹ 处的峰是由 Ni-O 键的伸缩振动引起^[17,18]。图 6 中的插图为波数 420~620 cm⁻¹ 之间谱图的放大部分,用 ★ 标出的 430,480,530,580 和 605 cm⁻¹ 处的峰为典型的 Cu-O 键的伸缩振动^[19],同样证明了薄膜中 Ni_xCu_{1-x}O 物质的存在。

3.6 铜掺杂氧化镍薄膜的电化学特性

3.6.1 薄膜的响应时间

响应时间是评价薄膜电致变色性能的一个重要参数。当施加电压为 ±1.0 V (相对于 SEC),图 4 样品在 0.5 mol/L KOH 溶液中的响应时间如图 7 所示。薄膜的着色时间约为 3.5 s,消色时间为 2.5 s,说明薄膜光谱响应性能较好。NiO 电致变色的本质是 OH⁻ 的注入与抽出,其机理如下^[20]:

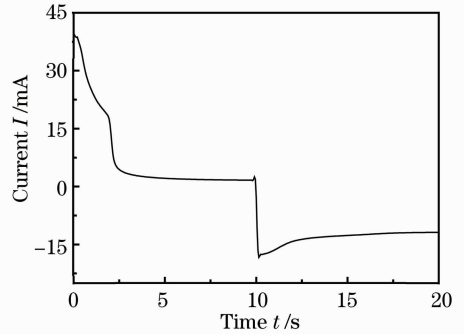
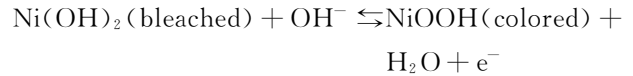


图 7 铜掺杂氧化镍薄膜的双电位阶跃 I-t 曲线
Fig. 7 I-t curve of Cu-doped NiO film by double potential step technique

薄膜具有较短的响应时间,这是由于电沉积法制备的薄膜较薄,晶粒细小^[15,21],从而对 OH⁻ 注入和抽出的阻力较小,有利于电致变色反应的进行。同时,薄膜的消色时间又短于着色时间,这说明着色/消色过程虽具有可逆性,但在动力学上是不对称的。OH⁻ 在注入薄膜时会受到电色电极和电解质界面势垒的限制,而抽出时又会受到电色电极内空间电荷层的限制,由于受到的限制不一样,薄膜的着色/消色响应时间就会有差异^[22]。

3.6.2 薄膜的循环寿命

图 8 为自制的循环寿命测试装置。施加变色电压 2.5 V 后,由自动电极更换器每隔一定的时间(5 s)更换电源极性,更换次数在计数器上显示,该数值的一半即为循环次数。

图 9 为图 4 样品分别在第 10, 1000, 2000, 4000 和 6000 次变色循环时的循环伏安曲线。随着循环次数的增加, CV 曲线中阳极峰和阴极峰包围的图形的面积逐渐减小, 即阳极和阴极在电致变色反应中注入和抽出的电荷逐渐减少。这说明, 随着循环次数的增加, 薄膜有一部分失去电致变色活性, 这一部分物质可能是 NiOOH 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。当薄膜循环到 6000 次时, 有部分薄膜从基体上脱落, 说明经过长时间的循环, 薄膜与基体的结合力下降。这个结果与未掺杂 NiO 薄膜的循环寿命^[23]基本一致。

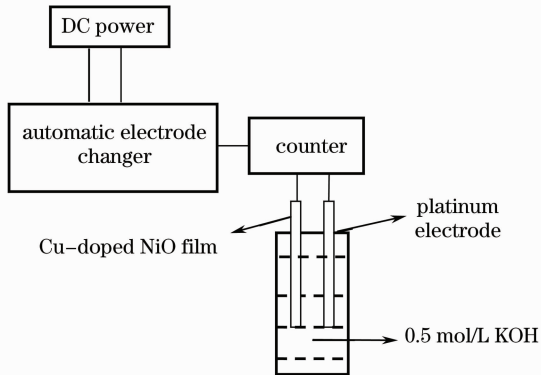


图 8 自制循环寿命测试仪

Fig. 8 Home-made measurement instrument of cycle life

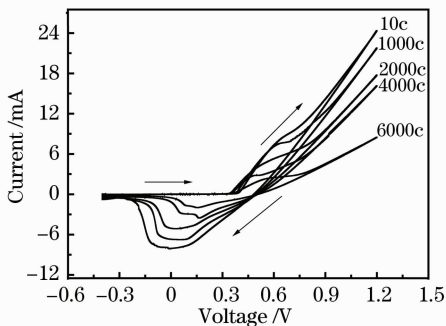


图 9 铜掺杂氧化镍薄膜的循环伏安曲线

Fig. 9 Cyclic voltammograms of Cu-doped NiO film at different cycles

4 结 论

本文采用电化学沉积法, 以 DMF 为溶剂, NiCl_2 为主盐, LiClO_4 为支持电解质, CuCl_2 为掺杂剂, 制备出在碱性溶液中具有良好的电致变色性能的铜掺杂氧化镍功能薄膜。结果表明, 在室温下, 当掺杂原子数分数之比为 1:8、沉积电压为 3.5 V、沉积时间为 15 min 时, 薄膜具有最佳的电致变色性能, 透射率差值最大可达到 78.7%; 掺杂 Cu 后, NiO 薄膜中产生了纳米棒状结构的物质, 经 XRD 证实为 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$; 电化学测试结果显示薄膜具有

较短的响应时间, 循环寿命较好。

参 考 文 献

- 1 Wu Yonggang, Wu Guangming, Ni Xingyuan. Review of the study of electrochromic NiO_x thin film [J]. *Optoelectronic Technology*, 1998, **18**(3): 203~210
吴永刚, 吴广明, 倪星元. 电致变色 NiO_x 薄膜及其研究现状 [J]. 光电子技术, 1998, **18**(3): 203~210
- 2 Shen Qingyue, Lu Chunhua, Xu Zhongzi. Color-changing mechanism of electrochromic materials and their research progress [J]. *Materials Review*, 2007, **21**(8): 284~289
沈庆月, 陆春华, 许仲梓. 电致变色材料的变色机理及其研究进展 [J]. 材料导报, 2007, **21**(8): 284~289
- 3 Weng Jianxin, Huang Tingting, Lan Xinren. Preparation of electrochromic materials by electrodeposition [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2005, **26**(3): 382~385
翁建新, 黄婷婷, 蓝心仁. 电沉积法制备电致变色材料 [J]. 太阳能学报, 2005, **26**(3): 382~385
- 4 Lou Xianchun, Zhao Xiujian, Xiong Yuli. Research progress of nickel oxide electrochromic films [J]. *Materials World*, 2009, **30**(5): 1~3
楼贤春, 赵修建, 熊玉立. NiO 电致变色薄膜的研究进展 [J]. 建材世界, 2009, **30**(5): 1~3
- 5 Li Zhen, Jiao Zheng, Wu Minghong *et al.*. NiO film fabricated by sol-gel method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, **33**(3): 108~110
李珍, 焦正, 吴明红等. 溶胶-凝胶法制备 NiO 薄膜 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, **33**(3): 108~110
- 6 Zhang Xuping, Chen Guoping. XPS investigation of electrochromic nickel oxide films [J]. *J. Southeast University*, 1997, **27**(1): 72~77
张旭萍, 陈国平. 氧化镍电致变色薄膜的 XPS 研究 [J]. 东南大学学报, 1997, **27**(1): 72~77
- 7 Y. Makimura, A. Rougier, J. M. Tarascon. Cobalt and tantalum additions for enhanced electrochromic performances of nickel-based oxide thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2006, **252**(13): 4593~4598
- 8 E. Avendano, A. Azens, G. A. Niklasson. Electrochromism in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **84**(1-4): 337~350
- 9 Sun Wuzhu, Su Ge, Cao Lixin *et al.*. Mg-Ni electrochromics functional films fabricated by electrodeposition and their properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **39**(9): 1483~1486
孙武珠, 苏革, 曹立新等. 镁镍功能薄膜的制备及电致变色性能的研究 [J]. 功能材料, 2008, **39**(9): 1483~1486
- 10 F. F. Ferreira, M. C. A. Fantini. Theoretical optical properties of composite metal- NiO films [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**(19): 2386~2392
- 11 Zuopeng He, Zhenguo Ji, Shichao Zhao. Characterization and electrochromic properties of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ films prepared by sol-gel dip-coating [J]. *Solar Energy*, 2006, **80**(2): 226~230
- 12 Zhou Zhiyang, Shi Yueyan. Studies of electrochromic property of NiO_xH_y thin film [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1998, **19**(3): 243~247
周志扬, 史月艳. NiO_xH_y 薄膜电致变色性能的研究 [J]. 太阳能学报, 1998, **19**(3): 243~247
- 13 Yin Zhiqiang, Annie, Krause. Studies of electrochromic NiO_xH_y thin films [J]. *Acta Electronica Sinica*, 1994, **22**(8): 77~81
殷志强, 安妮, 克劳斯. NiO_xH_y 薄膜电致变色研究 [J]. 电子学报, 1994, **22**(8): 77~81
- 14 Liu Huaran, Sheng Yingzhuo, Song Yu *et al.*. Influence of

- oxygen partial pressure on the surface morphology, electrical and optical properties of NiO_x [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **39**(8): 1246~1248
- 刘化然, 盛英卓, 宋宇等. 氧分压对氧化镍薄膜表面形貌和光电性能的影响[J]. *功能材料*, 2008, **39**(8): 1246~1248
- 15 Xu Yanzhong, Qiu Muqin, Li Naiping *et al.*. The electrochromic property of NiO_xH_y energy window film [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1996, **17**(2): 141~146
- 徐彦忠, 丘睦钦, 李乃平等. NiO_xH_y 能效窗口薄膜的电致变色性[J]. *太阳能学报*, 1996, **17**(2): 141~146
- 16 Li Xiaolin, Ren Hao. The electrochromic properties of the NiO films with different thickness [J]. *Optoelectronic Technology*, 2003, **23**(3): 191~194
- 李晓玲, 任豪. 不同膜厚的 NiO 薄膜电致变色特性的研究[J]. *光电技术*, 2003, **23**(3): 191~194
- 17 A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2010, **489**(2): 667~673
- 18 K. K. Purushothaman, G. Muralidharan. The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**(8): 1195~1201
- 19 Ibrahim Y. Erdogan, O. Gullu. Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2010, **492**(1,2): 378~383
- 20 K. Provazi, M. J. Giz, L. H. Dall'Antonia *et al.*. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior [J]. *J. Power Sources*, 2001, **102**(1-2): 224~232
- 21 Sun Wuzhu, Su Ge, Cao Lixin *et al.*. Fabrication of NiO electrochromics films by electrodeposition and their properties [J]. *Science and Technology Review*, 2009, **27**(18): 66~70
- 孙武珠, 苏革, 曹立新等. NiO 电致变色薄膜的电化学制备和性能 [J]. *科技导报*, 2009, **27**(18): 66~70
- 22 He Zuopeng. The Preparation of NiO-Based Semiconductor Optical Thin Film and Their Property Studies [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005
- 何作鹏. NiO 基半导体光电薄膜的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005
- 23 Sun Wuzhu. Mg-Ni Electrochromics Functional Films Fabricated by Electrodeposition and Their Properties [D]. Qingdao: University of Ocean China, 2009
- 孙武珠. 镁-镍系电致变色薄膜的电化学制备及性能 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009