

# 多孔 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜的直接水热生长及其电致变色性能

牛海滨, 黄佳慧, 李倩文, 马董云, 王金敏

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

**摘要:** 钼酸镍(NiMoO<sub>4</sub>)是一种在储能和催化领域具有优异性能的材料,但在电致变色领域还缺乏深入探索研究。本研究未使用晶种层,采用水热法在透明导电玻璃基底上生长了多孔 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜。采用掠入射 X 射线衍射仪(GIXRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜样品的晶相和微观形貌进行了表征,并研究了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电化学性能和电致变色性能。结果表明: NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜具有多孔结构,能够为离子迁移提供充足的通道和反应活性位点。因此, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜表现出优异的电致变色性能,其光调制幅度达到 79.6%,着色效率为 86.2 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>,着色和褪色时间分别为 9.5 和 12.7 s(在褪色过程存在一个快速和一个慢速步骤),经过 100 次着色和褪色循环后光调制幅度仍可以保持最大光调制幅度的 99.7%。此外,该薄膜在 0.3 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下的面积比电容高达 49.59 mF·cm<sup>-2</sup>。上述优异的性能使 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜有望在高性能电致变色器件中得到重要应用。在器件的组装过程中,探索合适的电解质以及与 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜相匹配的对电极将是下一步研究工作的重点。

**关键词:** NiMoO<sub>4</sub>; 电致变色; 纳米片; 水热法

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Directly Hydrothermal Growth and Electrochromic Properties of Porous NiMoO<sub>4</sub> Nanosheet Films

NIU Haibin, HUANG Jiahui, LI Qianwen, MA Dongyun, WANG Jinmin

(University of Shanghai for Science and Technology, School of Materials and Chemistry, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Nickel molybdate (NiMoO<sub>4</sub>) is a material with excellent performance in the field of energy storage and catalysis, but lacking of further explorations in the field of electrochromism. In this work, porous NiMoO<sub>4</sub> films were grown on transparent conductive glasses by hydrothermal method without using seed layer. Crystalline phase and micromorphology of NiMoO<sub>4</sub> nanosheet films were characterized by grazing incidence X-ray diffractometer (GIXRD) and field-emission scanning electron microscope (FESEM), and the electrochromic and electrochemical properties were also investigated by using a UV-Vis-NIR spectrophotometer and an electrochemical workstation. The results show that the NiMoO<sub>4</sub> electrochromic films have a porous structure, which can provide sufficient channels for ion migration and reactive sites for the dynamic process of ion intercalation/deintercalation into NiMoO<sub>4</sub> film. Therefore, the NiMoO<sub>4</sub> films exhibit excellent electrochromic performance, including large optical modulation of 79.6% at 480 nm

收稿日期: 2023-03-20; 收到修改稿日期: 2023-04-04; 网络出版日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(62275154) National Natural Science Foundation of China (62275154)

作者简介: 牛海滨(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 202242296@st.usst.edu.cn

NIU Haibin (1995-), male, Master candidate. E-mail: 202242296@st.usst.edu.cn

通信作者: 王金敏, 教授. E-mail: jmwang@usst.edu.cn; 马董云, 讲师. E-mail: dyma@usst.edu.cn

WANG Jinmin, professor. E-mail: jmwang@usst.edu.cn; MA Dongyun, lecturer. E-mail: dyma@usst.edu.cn

and high coloring efficiency of  $86.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ . Meanwhile, the coloration and bleaching response time of the  $\text{NiMoO}_4$  films are 9.5 and 12.7 s, respectively. Interestingly, there is a two-step process in the bleached process of  $\text{NiMoO}_4$  electrochromic films, including a fast process and a slow process. And the optical modulation can still be maintained at 99.7% of the maximum optical modulation after 100 cycles. In addition, the  $\text{NiMoO}_4$  films exhibit a large area specific capacitance of  $49.59 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  at  $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . These excellent properties support  $\text{NiMoO}_4$  nanosheet films with promising application in high-performance electrochromic devices. And the next step is to focus on finding the suitable electrolyte and matched counter electrodes in the device assembly.

**Key words:**  $\text{NiMoO}_4$ ; electrochromic; nanosheet; hydrothermal method

电致变色现象是指通过施加一定的外界电压,引起材料光学性质(包括透过率、反射率、吸光度)的可逆变化<sup>[1-2]</sup>。电致变色技术已经广泛应用于智能窗、显示器、生物传感器、“隐形”功能材料、电子纸等领域<sup>[3-4]</sup>。

自从 Platt<sup>[5]</sup>发现电致变色现象以来,电致变色材料作为电致变色智能窗的重要组成部分,备受全世界电致变色研究工作者的关注<sup>[6]</sup>。一些单金属氧化物比如  $\text{WO}_3$ <sup>[7-9]</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[1,12]</sup>、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[13-14]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[4,15]</sup>, 由于具有良好的电化学活性和电致变色性能而被广泛研究<sup>[16-18]</sup>。然而,棕色系着色的电致变色材料的色中性不够好,单金属氧化物电致变色材料并不能表现出优异的电致变色性能,限制了其进一步发展和应用。双金属氧化物可能是一种弥补上述缺陷极具应用前景的材料之一<sup>[19]</sup>。研究发现, $\text{NiMoO}_4$ <sup>[20]</sup>、 $\text{NiCoO}_2$ <sup>[19]</sup>和  $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ <sup>[21]</sup>等双金属氧化物均存在一个共同的特点,由于过渡金属的中心离子具有不同的价态,不仅可以进行各种可逆的氧化还原反应,而且增强了充电和放电过程中过渡金属氧化物的导电性,从而极大地提高了材料本身的性能<sup>[22-23]</sup>。

$\text{NiMoO}_4$  双金属氧化物比镍或钼的单金属氧化物具有更优越的电导率和电化学活性。Chavan 等<sup>[20]</sup>报道了一种使用连续离子层吸附和反应(SILAR)技术合成的纳米片状  $\text{NiMoO}_4$  薄膜电极,  $\text{NiMoO}_4$  薄膜电极表面形貌不均匀,同时电致变色性能仍有较大提升空间,其中光调制幅度仅有 57%,着色效率仅有  $31.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。该方法所制备的  $\text{NiMoO}_4$  薄膜在充电(着色)状态下为深棕色,在放电(褪色)状态下变为无色。 $\text{NiMoO}_4$  纳米片虽然满足了中性色着色的条件,但其光调制幅度和着色效率并不能满足大规模应用的需求。本工作采用水热法在氟掺杂氧化锡(FTO)透明导电玻璃上直接生长出多孔  $\text{NiMoO}_4$  纳米片薄膜,多孔结构提供了更多的离子嵌入和脱嵌薄膜的通道以及更丰富的反应活性位点<sup>[24]</sup>,极大

促进了电解质和薄膜之间的电子电荷转移,明显提高了  $\text{NiMoO}_4$  纳米片薄膜的电致变色性能。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与原料

主要试剂和原料包括:无水乙醇、二水合醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、二水合钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),以上试剂和原料均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司,且使用前未经任何处理。实验中所使用 FTO 透明导电玻璃购自珠海凯为光电科技有限公司,实验中所用水均为超纯水,电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.2 $\text{NiMoO}_4$ 薄膜的制备

取  $0.5 \text{ mmol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $0.5 \text{ mmol Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分别溶解于  $20 \text{ mL}$  超纯水中,磁力搅拌至固体完全溶解。随后将两种澄清溶液混合,得到浅绿色溶液,搅拌  $2 \text{ min}$ ,得到水热反应前驱体溶液。然后将经过洗洁精、乙醇、超纯水洁净处理的 FTO 导电玻璃倾斜放入容积为  $50 \text{ mL}$  的聚四氟乙烯水热釜内衬中,保证 FTO 玻璃导电面倾斜朝下。将前驱体溶液转移到水热釜内衬中,保证溶液浸过 FTO 导电玻璃。再将内衬放入不锈钢反应釜中,置于  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中反应  $6 \text{ h}$ 。反应结束后,自然冷却至室温。取出 FTO 导电玻璃,用水和无水乙醇依次清洗,自然干燥后即可得到  $\text{NiMoO}_4$  纳米片薄膜。

### 1.3 测试与表征

采用德国 BRUKER AXS 公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪的 GIXRD 模式分析产物的晶体结构,扫描速度为  $5 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $20^\circ \sim 90^\circ$ 。采用德国 ZEISS 公司的 Gemini SEM 500 场发射扫描电子显微镜表征  $\text{NiMoO}_4$  薄膜的微观形貌。采用上海辰华公司的 CHI 760E 电化学工作站以及日本 HITACHI 公司的 UH5700 紫外-可见-近红外分光光度计测试薄膜的电化学性能和电致变色性能。采用

三电极体系测试性能, 对电极为铂片, 参比电极为 Hg/HgO 电极, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜为工作电极, 电解液为 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的物相结构与形貌分析

#### 2.1.1 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的物相结构分析

图 1 为 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的 GIXRD 谱图, 其中 SnO<sub>2</sub> 衍射峰来自 FTO 导电玻璃基底。去除 FTO 导电玻璃的衍射峰后, 在  $2\theta=40.34^\circ$ 、 $53.92^\circ$ 、 $59.12^\circ$ 、 $73.96^\circ$ 、 $77.98^\circ$  和  $83.65^\circ$  处与标准卡片中 NiMoO<sub>4</sub>(JCPDS 45-0142) 的特征衍射峰相吻合, 说明本研究通过水热法在透明导电玻璃上直接生长出了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜。

#### 2.1.2 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的形貌分析

图 2 为 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的 FESEM 照片。从图 2(a) 可以看出 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜由均匀的纳米片阵列构成, 纳米片的厚度约为 15 nm。同时, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜具有多孔的结构(图 2(b)), 可以增大薄膜与电解液的接触面积, 提供更多的反应活性位点, 加快离子在电致变色薄膜的嵌入和脱嵌, 进而提高 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电化学性能以及电致变色性能。

### 2.2 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电化学性能

#### 2.2.1 循环伏安(CV)曲线

图 3(a) 为在 0~0.7 V 电压窗口范围内, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜在 5 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速率下的 CV 曲线。从图中可以看出, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜具有一对明显的氧化还原峰, 说明 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料具有典型的赝电容性质。图 3(b) 为对 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜施加 0~0.7 V 的电压, 分别在 5、10、15、20 和 30 mV·s<sup>-1</sup> 的扫描速率下得到的相应 CV 曲线。随着扫描速率增大, 薄膜极化电流密度逐渐增大, 同时, 还原峰峰值电流密度发生蓝移, 氧

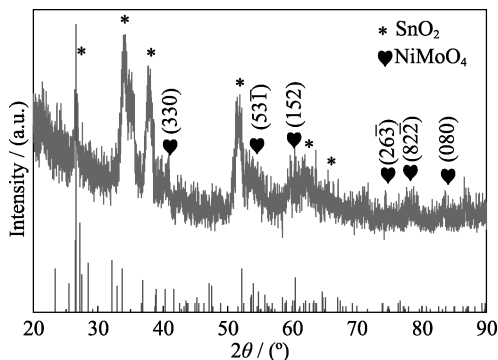


图 1 所生长的 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的 GIXRD 谱图

Fig. 1 GIXRD pattern of the as-grown NiMoO<sub>4</sub> film

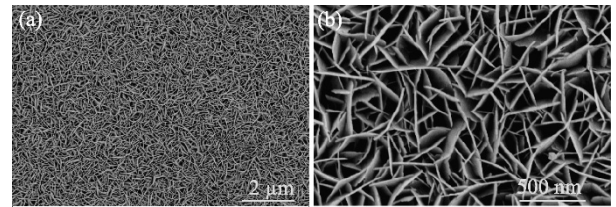


图 2 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of the as-grown NiMoO<sub>4</sub> films

(a) Low magnification; (b) Higher magnification

化峰峰值电流密度发生红移, 这种位移由薄膜内部电阻引起<sup>[20]</sup>。此外, 随着扫描速率的增大, 还原峰形状保持基本一致; 但氧化峰形状发生一定程度的变形, 这可能是在较高的扫描速度下 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜中电化学反应未能及时进行完全而导致的<sup>[25]</sup>。

#### 2.2.2 恒电流充放电(GCD)曲线

图 3(c) 为 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜在 0~0.7 V 的电压窗口范围内, 分别在 0.3、0.5、0.7、0.8、0.9 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下得到的 GCD 曲线。曲线的非线性和对称行为表明 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料的赝电容性质。利用下列公式计算比电容<sup>[26]</sup>:

$$C_s = I\Delta t / S\Delta V \quad (1)$$

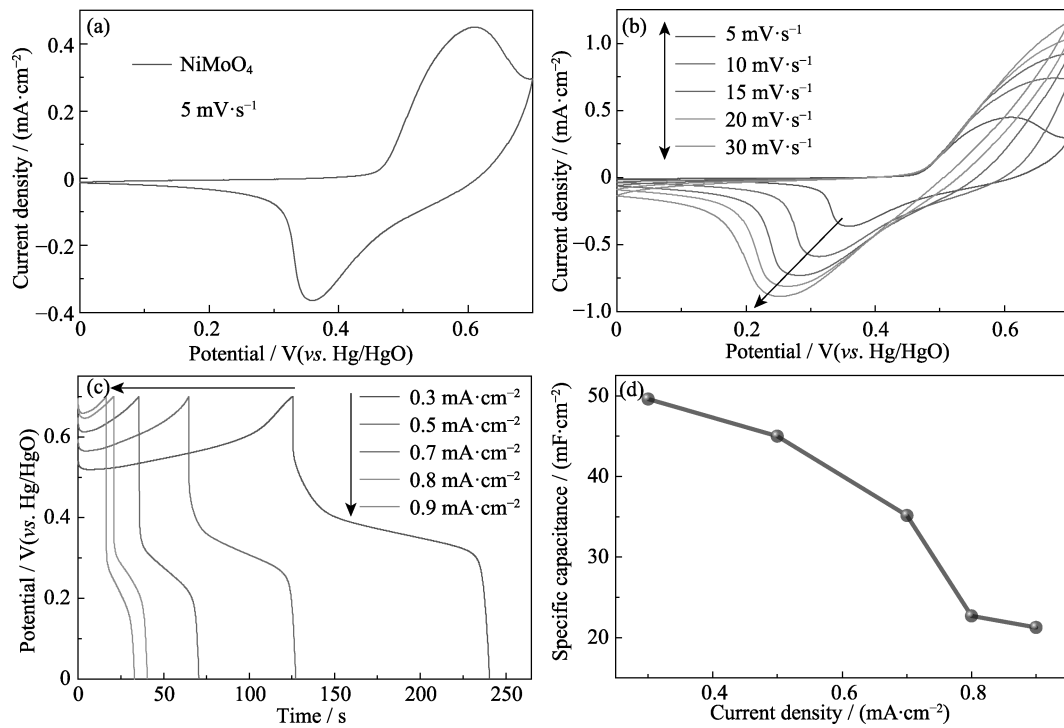
其中,  $C_s$  是比电容;  $I$  和  $S$  分别表示放电电流和薄膜材料的面积;  $\Delta t$  和  $\Delta V$  分别为总放电时间和电位窗口。

经过计算得到在 0.3、0.5、0.7、0.8、0.9 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下比电容分别为: 49.59、44.98、35.12、22.71、21.24 mF·cm<sup>-2</sup>(如图 3(d)所示)。可以发现, 随着充放电电流密度增大, 比电容逐渐减小, 这与离子在电解质中扩散与向活性材料迁移有关。同时, 在较高的充放电电流密度下(0.8 mA·cm<sup>-2</sup>), NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料的比电容在下降的同时产生一个明显的拐点。产生这一现象的主要原因是较高充电电流密度下, 电解质溶液与 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜界面处的 OH<sup>-</sup> 离子快速嵌入薄膜发生反应, 但是电解质溶液中的 OH<sup>-</sup> 离子不能及时迁移到界面处进行补充; 同理, 在较高放电电流密度下, 嵌入 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜内部的 OH<sup>-</sup> 离子不能及时发生脱嵌, 最终导致 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜中电化学反应并未充分进行。

### 2.3 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电致变色性能

#### 2.3.1 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电致变色行为

将制备的 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜作为工作电极, 铂片和 Hg/HgO 分别作为对电极和参比电极, 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 KOH 溶液作为电解液, 施加不同电压观察 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的颜色变化。从图 4 可以看出, 当施加电压为 1.5 V 时薄膜呈现棕黑色; 当施加电压为 -1.5 V 时薄膜呈现无色透明状态, 表明薄膜具有非常明显

图 3 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电化学性能Fig. 3 Electrochemical properties of the as-grown NiMoO<sub>4</sub> film

(a) CV curve at 5 mV·s<sup>-1</sup>; (b) CV curves at different scanning rates; (c) GCD curves at different current densities; (d) Specific capacitance variations with respect to the current density of the NiMoO<sub>4</sub> film

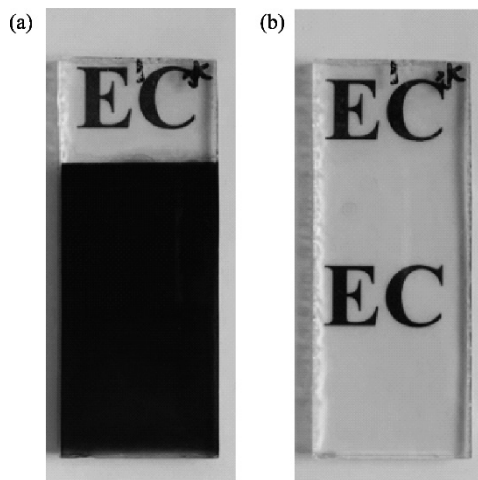


图 4 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜在着色态(a)和褪色态(b)的数码照片  
Fig. 4 Digital photos of the colored (a) and bleached (b) states of the NiMoO<sub>4</sub> film

的电致变色行为。

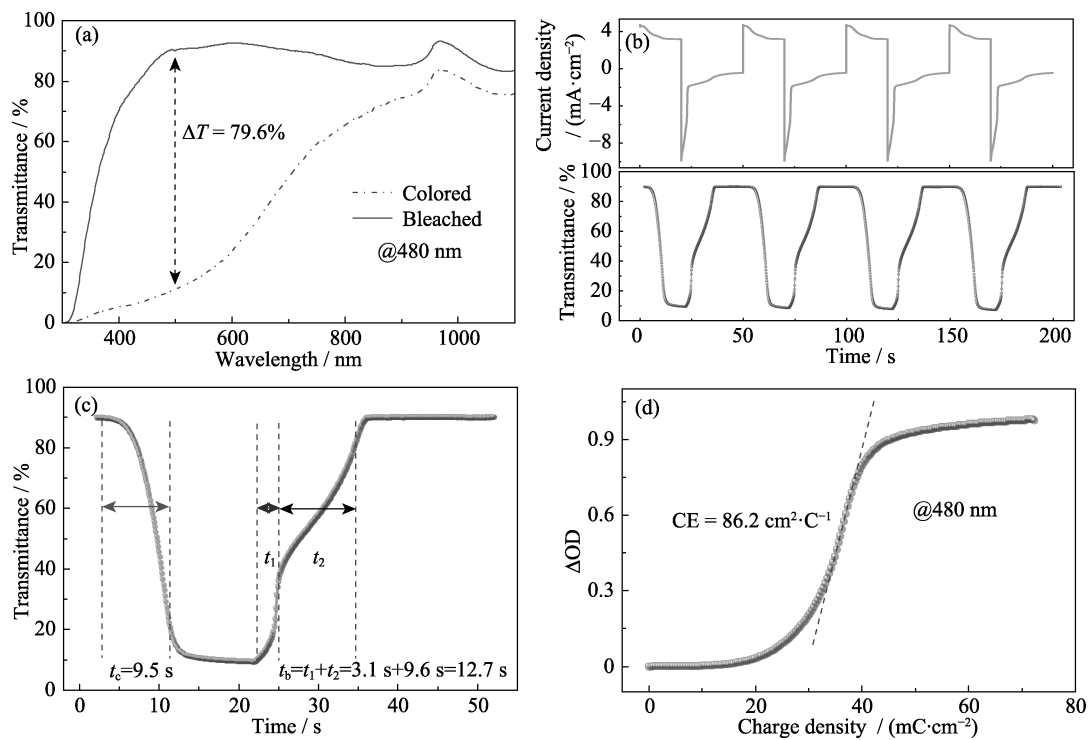
根据以前的研究报道, 由于 Mo 元素的高导电性和 Ni 元素的高化学活性, NiMoO<sub>4</sub> 材料具备优异的导电性和显著的电化学储能性能。Mo 元素的高导电性归因于其具有多种价态, 可以进行多种可逆的氧化还原反应。Mo 元素的可变价态增强了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料在充放电过程中的导电性, 极大地改善了材料的电化学性能<sup>[27-30]</sup>。由于 NiMoO<sub>4</sub> 薄

膜中 Mo 元素已经是最高价态+6 价, 在 OH<sup>-</sup>离子嵌入时不会发生任何化学反应和电荷转移, NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的棕黑色着色状态(充电过程)以及无色褪色状态(放电过程)的变化与 OH<sup>-</sup>离子在 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜中的嵌入/脱嵌和电子在 Ni<sup>2+</sup>与 Ni<sup>3+</sup>之间的传输过程有关。如化学反应方程式(2)所示<sup>[20,31-32]</sup>:



### 2.3.2 光调制幅度

光调制幅度是评价电致变色材料性能的一个重要指标, 可通过计算 NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜在着色状态和褪色状态的透过率差值得到。图 5(a)为所制备 NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜在着色状态和褪色状态的透过率曲线, 从图中可看出, 薄膜在 400~700 nm 的波长范围内具有较大的光调制幅度, 其中在 480 nm 处的光调制幅度可以达到 79.6%, 明显高于文献报道的 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜的光调制幅度(57%)<sup>[20]</sup>和 NiO 薄膜的光调制幅度(50.7%)<sup>[33]</sup>。结合所制备 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的 FESEM 照片, 均匀分布的纳米片阵列形成多孔结构, 为 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜充分接触 KOH 电解液创造了良好的条件, 同时也为 OH<sup>-</sup>离子提供丰富的反应活性位点。因此, 在充电状态时, 更多的 OH<sup>-</sup>离子参与反应, 从而导致所制备的 NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜具有更深的着色状态。

图 5 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电致变色性能Fig. 5 Electrochromic properties of the as-grown NiMoO<sub>4</sub> film

(a) Transmittance spectra at the colored and bleached states; (b) Diagram of current density and *in-situ* transmittance curve at 480 nm obtained by applying square wave potentials of 1.5 V for 20 s and -1.5 V for 30 s; (c) Response time; (d) Optical density variations with respect to the charge density at 480 nm of the NiMoO<sub>4</sub> film

### 2.3.3 响应时间

响应时间也是评价电致变色材料性能的一个重要参数, 被定义为着色以及褪色过程中达到最大光调制幅度 90%所需要的时间, 分为着色时间( $t_c$ )和褪色时间( $t_b$ )<sup>[34]</sup>。为了定量评价 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的响应时间, 在 480 nm 处分别施加 1.5 V 持续 20 s 和 -1.5 V 持续 30 s 的方波电压, 得到薄膜的电流密度和透过率随时间的变化曲线(图 5(b)), 可以发现 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜可以随着交替变化的电流密度实现可逆的透光率变化。图 5(c)为 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的响应时间示意图, 从图中清晰地看到, NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜的褪色过程中存在两个过程, 包括一个快速过程( $t_1$ )和一个慢速过程( $t_2$ ), 经过计算得到 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的着色时间  $t_c = 9.5$  s, 褪色时间  $t_b = t_1 + t_2 = 3.1$  s + 9.6 s = 12.7 s, 相对较慢的响应时间与 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜多孔纳米片阵列结构以及良好的储能性能有很大的关系。

### 2.3.4 着色效率

着色效率(CE)是评价电致变色材料的另一个重要参数, 被定义为薄膜在颜色转换过程中嵌入或脱嵌的单位电荷密度( $Q/A$ )引起的光密度( $\Delta OD$ )的变化值, 计算公式可以表示为<sup>[4, 35]</sup>:

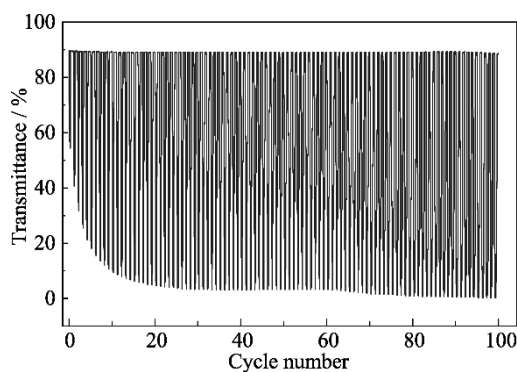
$$CE = \Delta OD / (Q/A) = \lg(T_b/T_c) / (Q/A) \quad (3)$$

其中  $T_b$  和  $T_c$  分别表示薄膜在某一波长的褪色状态和着色状态的透过率。

图 5(d)是将电化学工作站和紫外-可见分光光度计联用测得的 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜在 480 nm 处的光密度随着电荷密度的变化曲线。根据公式(3)计算得到薄膜的着色效率为 86.2 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>, 明显高于以前文献报道的 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜的着色效率(31.44 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup> 和 NiO 薄膜的着色效率(71.4 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>)<sup>[33]</sup>。这主要归因于 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的多孔纳米片阵列结构为 OH<sup>-</sup> 离子提供丰富的反应活性位点和充足的 OH<sup>-</sup> 离子嵌入和脱嵌的通道, 使得薄膜发生明显的颜色变化。

### 2.3.5 循环稳定性

在 480 nm 处分别施加 1.5 V 持续 20 s 和 -1.5 V 持续 50 s 的方波电压测试了 NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜的循环性能, 如图 6 所示, 经过 100 次着色和褪色循环后 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的光调制幅度仍可以保持最大光调制幅度的 99.7%, 显示出较好的循环稳定性。而在循环后期, NiMoO<sub>4</sub> 电致变色薄膜性能下降的主要原因可能与 OH<sup>-</sup> 离子在着色以及褪色过程中不断地嵌入和脱嵌 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜而造成薄膜发生体积膨胀和不可逆溶解现象有关<sup>[24]</sup>。

图 6 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的循环稳定性Fig. 6 Cycling performance of the NiMoO<sub>4</sub> film

### 3 结论

通过水热法在 FTO 导电玻璃上直接生长了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜, 薄膜表面由交错生长的 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片组成, 呈现均匀的多孔结构, 这种结构有利于电致变色过程中电解液中离子的迁移, 多孔的纳米片结构也提供了充足的离子通道以及丰富的化学反应活性位点。对 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜的电化学和电致变色性能测试结果表明, 作为一种双金属氧化物的 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜, 高价态的过渡金属钼元素提高了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料的导电性, 双金属之间的协同效应增强了 NiMoO<sub>4</sub> 薄膜材料的电化学性能和电致变色性能。其中薄膜在 0.3 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下的面积比电容高达 49.59 mF·cm<sup>-2</sup>, 在 480 nm 处的光调制幅度达到 79.6%, 着色和褪色时间分别为 9.5 和 12.7 s, 着色效率达到 86.2 cm<sup>2</sup>·C<sup>-1</sup>, 并且经过 100 次着色和褪色循环后光调制幅度仍可以保持初始值的 99.7%。这些优异的性能使 NiMoO<sub>4</sub> 纳米片薄膜有望作为氧化钨等电致变色薄膜的对电极在高性能电致变色器件中得到重要应用。

### 参考文献:

[1] ZHAO W X, WANG J Y, TAM B, *et al.* Macroporous vanadium oxide ion storage films enable fast switching speed and high cycling stability of electrochromic devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(26): 30021.

[2] HALDER S, BEHERE R P, GUPTA N, *et al.* Enhancement of the electrochemical performance of a cathodically coloured organic electrochromic material through the formation of hydrogen bonded supramolecular polymer assembly. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **245**: 111858.

[3] LI F, MA D Y, QIAN J H, *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.

[4] MA D Y, EH A L S, CAO S, *et al.* Wide-spectrum modulated electrochromic smart windows based on MnO<sub>2</sub>/PB films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(1): 1443.

[5] YANG B, MA D Y, ZHENG E M, *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **192**: 1.

[6] RAI V, SINGH R S, BLACKWOOD D J, *et al.* A review on recent advances in electrochromic devices: a material approach. *Advanced Engineering Materials*, 2020, **22**(8): 2000082.

[7] JO M H, KIM K H, AHN H J. P-doped carbon quantum dot graft-functionalized amorphous WO<sub>3</sub> for stable and flexible electrochromic energy-storage devices. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **445**: 136826.

[8] WANG S, XU H B, HAO T T, *et al.* 3D conifer-like WO<sub>3</sub> branched nanowire arrays electrode for boosting electrochromic-supercapacitor performance. *Applied Surface Science*, 2022, **577**: 151889.

[9] WU Q, CONG S, ZHAO Z. Infrared electrochromic property of the colorful tungsten oxide films. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(5): 485.

[10] PHAN G T, VAN PHAM D, PATIL R A, *et al.* Fast-switching electrochromic smart windows based on NiO-nanorods counter electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **231**: 111306.

[11] XUE J Y, LI W J, SONG Y, *et al.* Visualization electrochromic-supercapacitor device based on porous Co doped NiO films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **857**: 158087.

[12] PRASAD A K, PARK J Y, KANG S H, *et al.* Electrochemically co-deposited WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites for electrochromic energy storage applications. *Electrochimica Acta*, 2022, **422**: 140340.

[13] AKKURT N, PAT S, MOHAMMADIGHAREHBAGH R, *et al.* Electrochromic properties of graphene doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, **9**(12): 125004.

[14] OZGUR N A, PAT S, MOHAMMADIGHAREHBAGH R, *et al.* Substrate effect on electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films deposited by thermionic vacuum arc. *Vacuum*, 2022, **202**: 111186.

[15] NAKAYAMA M, KASHIWA Y, SUZUKI K. Electrochromic properties of MnO<sub>2</sub>-based layered polymer nanocomposite. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(4): D125.

[16] DI Y F, XIANG J, BU N, *et al.* Sophisticated structural tuning of NiMoO<sub>4</sub>@MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials for high performance hybrid capacitors. *Nanomaterials*, 2022, **12**(10): 1674.

[17] WANG L W, WEI Y M, XU J R, *et al.* NiMoO<sub>4</sub>-coated NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotip arrays on carbon cloth as flexible and effective electrodes for glu detection. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4**(11): 11582.

[18] RAO T K, ZHOU Y L, JIANG J, *et al.* Low dimensional transition metal oxide towards advanced electrochromic devices. *Nano Energy*, 2022, **100**: 107479.

[19] LEI P Y, WANG J H, ZHANG P, *et al.* Growth of a porous NiCoO<sub>2</sub> nanowire network for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9**(40): 14378.

[20] CHAVAN H S, HOU B, AHMED A T, *et al.* Nanoflake NiMoO<sub>4</sub> based smart supercapacitor for intelligent power balance monitoring. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **185**: 166.

[21] CAI G F, ZHU R, LIU S Y, *et al.* Tunable intracrystal cavity in tungsten bronze-like bimetallic oxides for electrochromic energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(5): 2103106.

[22] WANG B, LI S M, WU X Y, *et al.* Hierarchical NiMoO<sub>4</sub> nanowire arrays supported on macroporous graphene foam as binder-free 3D anodes for high-performance lithium storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(2): 908.

[23] ZHANG Y, GAO H L, JIA X D, *et al.* NiMoO<sub>4</sub> nanorods supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2018,

- 10(5):** 054101.
- [24] CUI S Z, HU Q Z, SUN K J, *et al.* Nickel-cobalt-layered double hydroxide nanosheets supported on NiMoO<sub>4</sub> nanorods with enhanced stability for asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, **5(5):** 6181.
- [25] WANG T, WANG M, HUANG Q, *et al.* Preparation of lithium titanate thin film for electrochromic smart window by Sol-Gel spin coating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5):** 471.
- [26] MURUGAN E, GOVINDARAJU S, SANTHOSH KUMAR S. Hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical behavior of NiMoO<sub>4</sub> nanoflower and NiMoO<sub>4</sub>/rGO nanocomposite for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2021, **392:** 138973.
- [27] ZHANG Y, CHANG C R, GAO H L, *et al.* High-performance supercapacitor electrodes based on NiMoO<sub>4</sub> nanorods. *Journal of Materials Research*, 2019, **34(14):** 2435.
- [28] CAO M L, BU Y, LV X W, *et al.* Three-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowire@NiMoO<sub>4</sub> ultrathin nanosheet core-shell arrays for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 2018, **435:** 641.
- [29] CHEN C, YAN D, LUO X, *et al.* Construction of core-shell NiMoO<sub>4</sub>@Ni-Co-S nanorods as advanced electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(5):** 4662.
- [30] XIAO K, XIA L, LIU G X, *et al.* Honeycomb-like NiMoO<sub>4</sub> ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(11):** 6128.
- [31] SONAVANE A C, INAMDAR A I, SHINDE P S, *et al.* Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **489(2):** 667.
- [32] SUN J Q, LI W Y, ZHANG B J, *et al.* 3D core/shell hierarchies of MnOOH ultrathin nanosheets grown on NiO nanosheet arrays for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2014, **4:** 56.
- [33] ZHOU K L, QI Z C, ZHAO B W, *et al.* The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 2017, **6:** 91.
- [34] ZHANG X, LIU Y, LI R, *et al.* Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> film-based ionic-liquid electrochromic electrode. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(8):** 883.
- [35] WANG J M, ZHANG L, YU L, *et al.* A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 2014, **5:** 4921.