

梯度沉积时间及热处理温度对于氧化镍电致变色性能的影响

蔡婧怡^{1,2}, 邓一诺¹, 刘童心¹, 黄科凡¹, 孟 陈¹, 糕红优¹, 赵炯博¹, 颜 硕³, 赵梦恬¹, 宋武奇¹, 王庆平^{1,2*}

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²安徽理工大学安徽省煤基固废新材料产业共性技术研究中心, 安徽 淮南

³中国电子科技集团公司第八研究所, 安徽 合肥

收稿日期: 2025年9月29日; 录用日期: 2025年10月22日; 发布日期: 2025年10月29日

摘 要

本研究采用化学浴沉积法在FTO导电玻璃基底上制备氧化镍薄膜, 通过控制沉积时间(8~14 min), 探究沉积时间对氧化镍薄膜电致变色性能的影响规律。实验结果表明, 沉积时间为10 min时, 氧化镍(NiO)薄膜展现出优异的电致变色性能, 高光学对比度(532 nm处为68.7%)、高着色效率(52.6 cm²/C)、快速响应速度(着色时间1.6 s、褪色时间2.8 s)、电荷转移电阻低(20.58 Ω), 电致变色关键性能在各沉积时间样品中最优。在此基础上, 固定沉积时间为10 min, 只改变退火温度, 实验结果表明, 当退火温度为350℃时, NiO薄膜电致变色活性最高, 但是其在2000圈循环后对比度降低了36.2%。而当退火温度为550℃时, NiO薄膜电致变色活性有所降低, 但是在2000圈循环后对比度仅降低了17.3%, 显示出较强的循环稳定性。

关键词

氧化镍, 化学浴沉积法, 沉积时间, 退火温度, 电致变色

Influence of Gradient Deposition Time and Heat Treatment Temperature on the Electrochromic Properties of Nickel Oxide

Jingyi Cai^{1,2}, Yinuo Deng¹, Tongxin Liu¹, Kefan Huang¹, Chen Meng¹, Hongyou Zhuo¹, Jiongbo Zhao¹, Shuo Yan³, Mengtian Zhao¹, Wuqi Song¹, Qingping Wang^{1,2*}

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Anhui Industrial Generic Technology Research Center for New Materials from Coal-Based Solid Wastes,

*通讯作者。

文章引用: 蔡婧怡, 邓一诺, 刘童心, 黄科凡, 孟陈, 糕红优, 赵炯博, 颜硕, 赵梦恬, 宋武奇, 王庆平. 梯度沉积时间及热处理温度对于氧化镍电致变色性能的影响[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(4): 433-446.

DOI: 10.12677/amc.2025.134045

Abstract

This study employed the chemical bath deposition method to fabricate nickel oxide thin films on FTO conductive glass substrates. By controlling the deposition time (8~14 minutes), the influence of deposition duration on the electrochromic properties of nickel oxide films was systematically investigated. Experimental results demonstrate that the nickel oxide (NiO) film deposited for 10 minutes exhibits superior electrochromic performance, characterized by high optical contrast (68.7% at 532 nm), excellent coloration efficiency (52.6 cm²/C), rapid response time (coloration time of 1.6 s and bleaching time of 2.8 s), and low charge transfer resistance (20.58 Ω), representing optimal electrochromic properties among all deposition time samples. Subsequently, with the deposition time fixed at 10 minutes, the annealing temperature was varied. Experimental findings reveal that the NiO film annealed at 350°C demonstrates the highest electrochromic activity, although its optical contrast decreases by 36.2% after 2000 cycles. In contrast, the NiO film annealed at 550°C shows slightly reduced electrochromic activity but maintains better cycling stability, with only a 17.3% decrease in optical contrast after 2000 cycles.

Keywords

Nickel Oxide, Chemical Bath Deposition, Deposition Time, Annealing Temperature, Electrochromism

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在全球能源危机与“双碳”目标的双重挑战下，实现碳中和需要减少建筑运行的直接碳排放[1]。作为建筑能耗控制关键突破口的门窗，其节能技术的创新显得尤为重要。电致变色技术凭借材料在外加电场作用下的可逆光学调控特性，能够动态调节室内光热环境，被视作智能建筑门窗的核心技术之一。

氧化镍(NiO)作为典型的阳极电致变色材料，因具备成本低廉、稳定性良好以及与阴极材料兼容性强等优势，成为电致变色器件(ECD)对电极的理想之选，在智能窗[2]、汽车后视镜[3]、电子显示屏[4]等多个领域展现出广阔的应用前景。传统玻璃门窗由于无法根据环境变化动态调节透光率，导致空调和照明能耗一直处于较高水平。氧化镍电致变色薄膜能够在透明态和着色态之间进行可逆切换，实现对可见光(400~700 nm)的选择性调控。就氧化镍薄膜的制备方法来说，现今已经开发出了多种制备方法，如溶胶-凝胶[5]、电子束蒸发法[6]、磁控溅射法[7]、化学浴沉积法[8]等。相较于其他方法，化学浴沉积法具有设备简单、成本低廉，无需真空环境，可在较低温度下在衬底上大面积均匀成膜[9]等优点。

本次研究实验方法采用化学浴沉积法在 FTO 导电玻璃基底上制备氧化镍薄膜，通过控制沉积时间，测试薄膜光学对比度、着色效率等电致变色关键性能指标，以探究沉积时间对氧化镍薄膜电致变色性能的影响规律。并且在沉积时间电致变色性能最优的一组中，改变退火温度，探究其对氧化镍薄膜电致变色性能的影响规律，为优化制备工艺提供依据。

2. 实验部分

2.1. NiO 电致变色薄膜的制备

NiO 薄膜是通过化学浴沉积法在 FTO 基底上直接合成的, 制备过程如图 1 所示。首先, 将 FTO 涂层玻璃依次将其置于丙酮、乙醇以及去离子水中, 分别进行超声清洗 30 min, 随后在干燥箱中干燥。其次, 称取 0.5 g NiSO_4 、2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 量取 60 ml 的去离子水, 在 100 ml 的烧杯中制成前驱体溶液, 并在搅拌器保温搅拌 5 min 后, 并在恒温 30℃ 下匀速滴加 6.6 ml 的氨水后, 将预处理后的 FTO 玻璃导电面朝下, 倾斜 45° 放入烧杯中, 维持 8 min、10 min、12 min、14 min 的沉积时间, 沉积结束后将样品取出, 用去离子水冲洗, 随后在 80℃ 下烘干 12 h。最后将烘干后样品置于氮气流中 350℃ 退火, 保温 2 h 后随炉冷却至室温, 在 FTO 玻璃上制得 NiO 电致变色薄膜, 记为 NiO-8 min、NiO-10 min、NiO-12 min、NiO-14 min。固定沉积时间为 10 min, 通过改变退火温度(350℃、450℃、550℃)所制得的 NiO 电致变色薄膜记为 NiO-350℃、NiO-450℃、NiO-550℃。

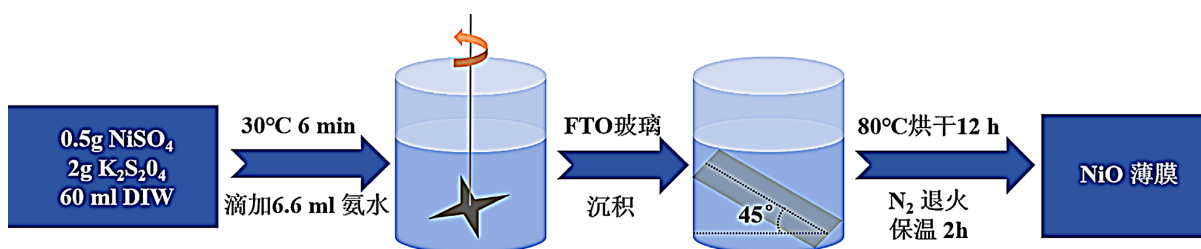


Figure 1. The process of chemical bath deposition experiment

图 1. 化学浴沉积实验过程

2.2. 结构表征、电化学和电致变色性能的测试

本实验中, 氧化镍的结构表征依靠 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), 该仪器通过对 FTO 玻璃以及在其上制备得到的 NiO 薄膜进行 X 射线衍射, 获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态信息。电化学测试是在三电极体系中, 以 NiO 薄膜为工作电极, Ag/AgCl 电极和 Pt 丝分别作为参比电极与对电极, 采用 1 mol/L 的氢氧化钾溶液作为电解液, 开展包括循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)、电化学容量(CP)和电化学阻抗(EIS)在内的电化学测试, 在室温下使用电化学工作站进行测量。CV 测量在±1.0 V 范围内以 2.5~100 mV/s 进行。CA 的测量时采用 20 s 的脉冲宽度, 采样间隔为 0.2 s, 步数为 100。CP 测量时分别在 0.14 mA/cm²、0.28 mA/cm²、0.42 mA/cm²、0.56 mA/cm²、0.7 mA/cm² 的电流密度下, 以正电压为初始电压进行两段扫描。在 0.1~10⁶ Hz 的频率范围内以 5 mV 的 AC 振幅进行电化学阻抗谱(EIS)。利用紫外-可见分光光度计与电化学工作站组成原位测试光学性能, 在电化学工作站进行计时电流测量时, 通过紫外-可见分光光度计记录样品透光率的变化情况进行进一步分析。

3. 结构与讨论

将氧化镍薄膜制备过程中生成的氧化镍进行离心和干燥, 后将干燥后得到的氧化镍在 350℃ 下退火, 然后使用 XRD 对其进行结构测试, 在这个测试中, 当一束具有固定波长的 X 射线照射到晶体样品时, 晶体中按周期性排列的原子会对 X 射线产生散射, 其中满足布拉格方程的散射波会发生相干叠加, 形成高强度的衍射信号[10]。根据图 2, 在 Jade 中与标准卡片进行比对, 可以推断出该样品的原子排列方式、晶面间距、物相组成等结构参数。该样品的 XRD 图谱呈现出了多个尖锐且对称性良好的衍射峰, 处在 12.68° 的峰是 NiOOH(JCPDS No.06-0075)的(003)晶面衍射峰。36.16°、43.1°、60.44° 是 NiO 的衍射峰(JCPDS

No.47-1049), 分别对应的是(111)、(200)、(220)晶面, 该衍射图谱中峰的位置与标准图谱相比, 几乎完全一致, 不存在明显偏移现象, 表明晶体结构完整且结晶性良好[11][12]。

3.1. 沉积时间对结构及 NiO 电致变色性能的影响

3.1.1. X 射线衍射分析

将氧化镍薄膜制备过程中生成的氧化镍进行离心和干燥, 后将干燥后得到的氧化镍在 350℃ 下退火, 然后使用 XRD 对其进行结构测试, 在这个测试中, 当一束具有固定波长的 X 射线照射到晶体样品时, 晶体中按周期性排列的原子会对 X 射线产生散射, 其中满足布拉格方程的散射波会发生相干叠加, 形成高强度的衍射信号[10]。根据图 2, 在 Jade 中与标准卡片进行比对, 可以推断出该样品的原子排列方式、晶面间距、物相组成等结构参数。该样品的 XRD 图谱呈现出了多个尖锐且对称性良好的衍射峰, 处在 12.68° 的峰是 NiOOH (JCPDS No.06-0075) 的(003)晶面衍射峰。36.16°、43.1°、60.44° 是 NiO 的衍射峰(JCPDS No.47-1049), 分别对应的是(111)、(200)、(220)晶面, 该衍射图谱中峰的位置与标准图谱相比, 几乎完全一致, 不存在明显偏移现象, 表明晶体结构完整且结晶性良好[11][12]。

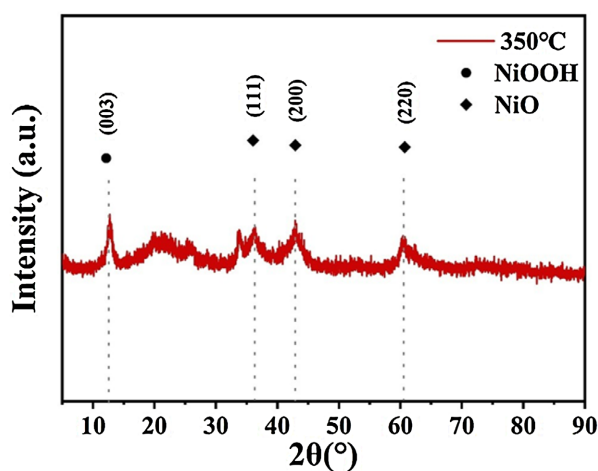


Figure 2. XRD pattern of the NiO powder sample
图 2. NiO 粉末样品的 XRD 图谱

3.1.2. NiO 薄膜的电致变色性能测试

图 3(a) 是退火温度为 350℃ 时不同沉积时间下制备出的氧化镍薄膜以氢氧化钾作为电解液测试的 CV 曲线对比图, 电压的范围是 -1 V~+1 V, 扫速 50 mV/s。图中所示的氧化还原峰分别对应氧化镍薄膜中离子的脱出/嵌入过程。NiO-8 min、NiO-10 min、NiO-12 min、NiO-14 min 的 CV 曲线均呈现典型的阳极电致变色特征, 其氧化还原峰对应的是 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 价态转变的电荷转移过程。从图像可以看出, 在 NiO-10 min 的 CV 曲线体现出在该沉积时间下薄膜表现出最佳的峰对称性和最大的峰面积, 这说明 NiO-10 min 上的氧化镍薄膜具有更多的电致变色活性位点和均匀的多孔结构, 从而对离子电子的均匀传输起着促进作用[13]。

为了进一步运用循环伏安法探究所制备的 NiO 薄膜在电致变色过程中的电化学机制, 在 -1 V~+1 V 的电压范围内, 采取不同扫速 (2.5 mV/s~50 mV/s) 对样品进行循环伏安测试, 通过 CV 曲线中获得的阳极峰值电流 (I_p) 和 Randles-Sevcik 方程评估活性位点与离子传输效率, 方程如下:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{\frac{3}{2}} C_0 D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} = k v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, I_p 、 n 、 A 、 C_0 、 v 分别表示表峰值电流密度(mA)、电子转移数、工作电极的面积(cm^2)、扩散系数($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、活性离子的浓度($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) [14]、扫速($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。

从 I_p 和 $v^{1/2}$ 之间的关系(图 3(b))分析, I_p 与扫描速率平方根呈线性关系, 其中 NiO-10 min 样品的线性斜率最大, 具有最高的扩散系数, 厚度增加虽然会导致活性表面积扩大, 而随着沉积时间的继续增加, I_p 的回落归因于薄膜过厚导致密度过高而孔隙率下降, 离子扩散路径延长至超出有效深度[15]。

图 3(c)是在 $0.42\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下不同沉积时间 NiO 薄膜的恒流充放电(CP)曲线, 恒流充放电曲线显示了氧化镍薄膜作为电容器在恒定电位下的行为, 将电荷存储能力与离子的嵌入和脱出的动力学过程联系起来。此图像可以明显看出 NiO-10 min 薄膜比其他膜显示出更长的放电时间。电导率和反应电荷量的增加是改善性能的关键因素。从微观机制看, 沉积时间通过调控孔隙率、结晶度和厚度协同影响电容性能[16]。NiO-8 min 的沉积时间较短, 形成的薄膜较薄且疏松多孔, 离子仅在表面浅层快速吸附和脱附, 导致 CP 曲线呈现低电流峰值和快速衰减特征, 总电荷容量较低。NiO-10 min 的沉积时间较长, 与 NiO-8 min 相比, 薄膜厚度更均匀、孔隙率更高, 内部活性位点大量增加, 其 CP 曲线的电流峰值升高, 平台期延长, 电荷容量显著增加。NiO-12 min、NiO-14 min 时, 氧化镍薄膜过厚, 团聚导致内部致密度过高, 离子扩散路径延长, 电荷容量降低。这表明就氧化镍薄膜的厚度来说, 存在适中的薄膜厚度, 通过优化沉积时间及沉积工艺能更有效构建贯通的离子传输通道, 从而实现电导率和反应电荷量的增加, 能够进一步改善性能[17]。

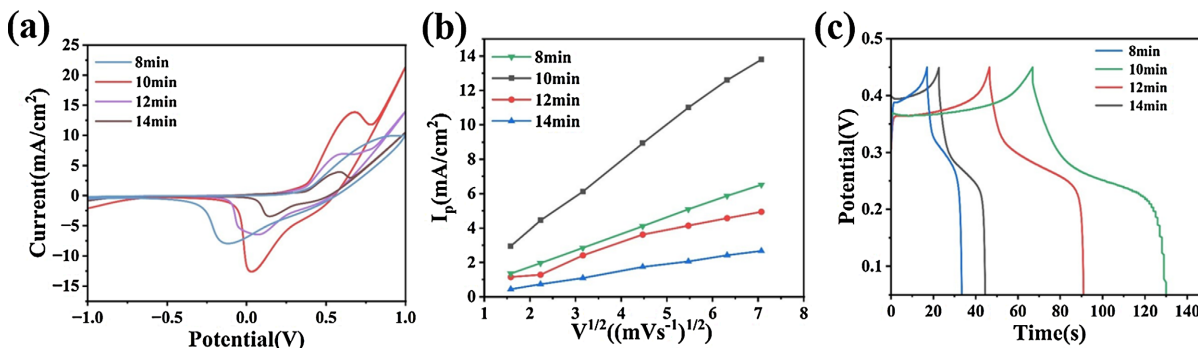


Figure 3. At different deposition times: (a) Cyclic voltammetry curves at a scan rate of 50 mV/s; (b) Relationship between I_p and $v^{1/2}$ from the CV curves of nickel oxide thin films; (c) CP curves at a current density of $0.14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 3. 不同沉积时间下: (a) 50 mV/s 扫速下的循环伏安曲线; (b) 根据氧化镍薄膜的 CV 曲线计算的 I_p 和 $v^{1/2}$ 之间的关系; (c) $0.42\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的 CP 曲线

图 4 为 ZView 拟合后的阻抗曲线, 表 1 为 ZView 拟合得到的 R_s (电解质溶液电阻)与 R_{CT} (电荷转移电阻)值。不同沉积时间制备的 NiO 薄膜均表现出较低的 R_s 与 R_{CT} 值, 表明 NiO 薄膜与 FTO 衬底界面接触良好, 且电解质可有效渗透至薄膜内部, 有利于促进界面氧化还原反应, 提升薄膜响应速度[18]。氧化镍薄膜的阻抗特性与其沉积时间有很大的关联性, 不同的沉积时间会影响薄膜厚度、孔隙率、结晶度等微观结构, 这些微观结构的改变会影响电荷转移电阻与离子扩散效率。样品 NiO-8 min 空隙与缺陷会导致电荷转移电阻增加, 此时电荷转移的电阻较低, 离子扩散路径短, 电化学反应动力学较快; 随着沉积时间延长至 10 min, 薄膜结构趋于更优的状态, 厚度增加不明显且孔隙率降幅小, 这时的电荷转移电阻最小, 离子扩散效率较高。当沉积时间进一步延长至 12 min, 薄膜的致密度随之提高, 虽然结构稳定性有所提升, 但孔隙减少导致电解液渗透阻力增大, 电荷转移电阻显著升高, 离子扩散路径延长; 当沉积时间再次延长至 14 min, 可能因为膜层过厚而出现团聚, 内部形成扩散壁垒, 电荷转移电阻显著增大, 离子扩散效率大幅降低, 电致变色性能明显衰退, 表现为响应迟缓且光学调制幅度下降, 这将会在后续

分析中有所体现。整体而言,随沉积时间增长, R_{CT} 值呈现轻微上升趋势,其中 NiO-10 min 的 R_{CT} 最低,表明该沉积时间实现了薄膜厚度与界面电荷传输效率的优化平衡。较低的 R_s 与 R_{CT} 值共同证实了 NiO/FTO 界面的优异兼容性及其离子传输能力[19]。

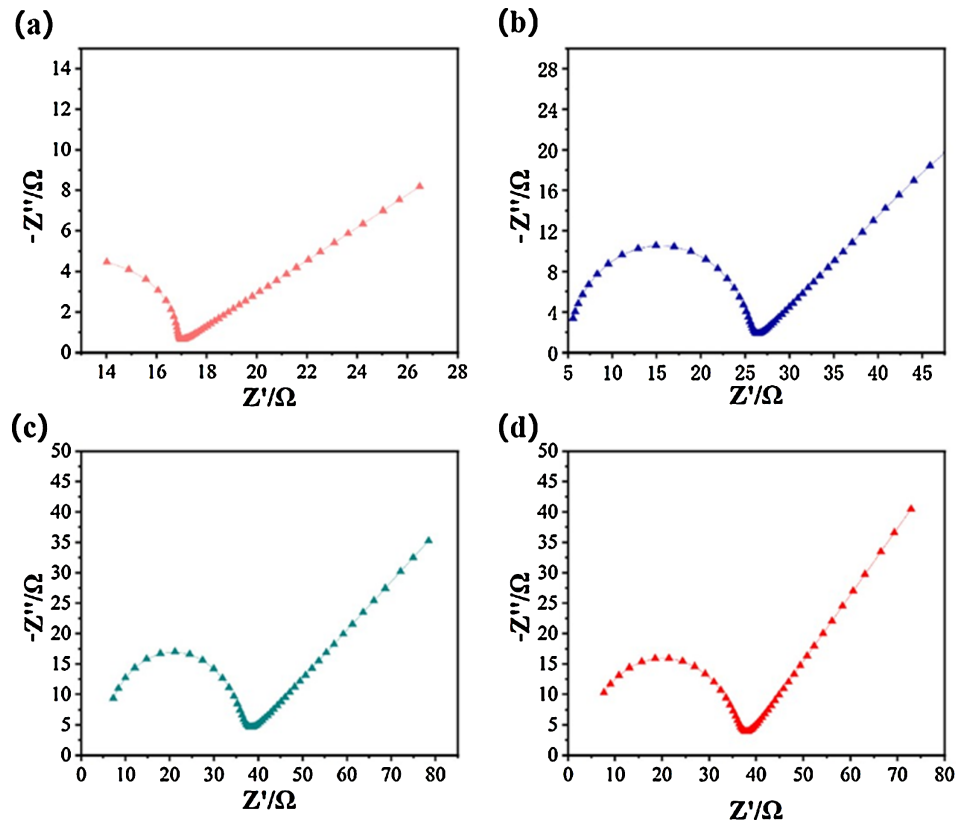


Figure 4. Post-fitting impedance curves for ZView: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min
图 4. ZView 拟合后的阻抗曲线: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min

Table 1. EIS data obtained by fitting software ZView for NiO thin film samples under different deposition times
表 1. 不同沉积时间下的 NiO 薄膜样品通过拟合软件 ZView 计算拟合得到的 EIS 数据

沉积时间	R_s/Ω	R_{CT}/Ω
8 min	8.217	27.83
10 min	3.945	20.58
12 min	4.459	29.73
14 min	5.715	24.97

如图 5, 532 nm 处 NiO-8 min、NiO-10 min、NiO-12 min、NiO-14 min 薄膜的光学调制幅度分别为 60.8%、68.7%、47.1%、38.9%, 其中 NiO-10 min 呈现出最优的光学调制幅度, 核心在于薄膜厚度与微观结构的协同适配。该适配性为离子嵌入/脱出提供了理想动力学条件: 薄膜厚度处于特定区间既保证充足活性位点参与化学反应, 又避免离子扩散路径过长; 适宜的微观结构(如均匀孔隙、晶界间隙)形成低阻力的离子传输通道, 促进氧化还原反应充分进行。具体而言, 当薄膜处于着色态时, 大量离子的嵌入会显著改变其电子能带结构, 增强对特定波长光的吸收能力, 导致透过率大幅下降; 而在褪色态时, 离子的脱出使薄膜恢复高透过率状态, 两者之间的透过率差值因离子嵌入脱出的充分性而达到最大值, 从而形

成显著的光学调制效果[14][17][20]。相比之下, NiO-12 min 薄膜因制备时间延长导致孔隙率降低、晶粒排布致密化, 虽厚度增加提供更多活性位点, 但离子迁移阻力增大, 嵌入/脱出过程不充分, 致使着色态光吸收增量与褪色态透过率提升幅度均受限, 光学调制幅度下降。NiO-14 min 薄膜的过度致密结构形成离子扩散物理屏障, 仅表层少量区域参与反应, 着色态与褪色态透过率差异进一步缩小。可见, 只有厚度与结构共同满足离子高效迁移条件时, 才能实现最优光学调制性能。

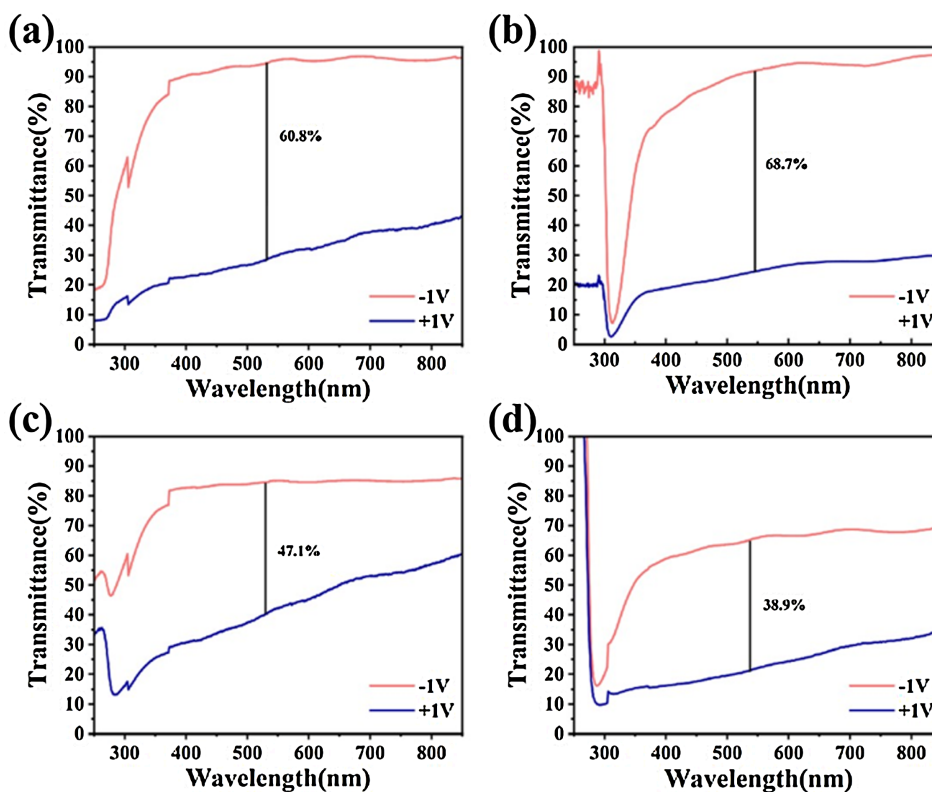


Figure 5. Optical modulation amplitude spectra: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min
图 5. 光学调制幅度图谱: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min

据图 6 分析显示, 沉积时间对 NiO 薄膜的着褪色时间及微观结构影响显著: 8 min 时薄膜较薄、孔径较大, 着褪色时间较短(2.6 s、3.2 s), 但非晶相可能导致离子不可逆捕获; 10 min 时薄膜厚度适中、孔径均匀、结晶度适宜, 离子扩散路径最优, 着褪色时间最短(1.6 s、2.8 s), 实现了结构与离子传输效率的平衡; 12 min 时薄膜较厚, 晶粒团聚、孔隙率降低, 着褪色时间延长(3.8 s、3.4 s); 14 min 时薄膜过厚且过度致密, 着褪色时间最长(7.2 s、5.1 s)。可见, 过厚或过薄的薄膜均不利于电致变色性能, 10 min 为最佳沉积时间。

计时电流曲线显示出 8 min 时薄膜较薄、孔隙发育不足, 活性位点与传输通道有限, 电流密度较低; 而 10 min 时薄膜厚度与孔隙率适配, 活性位点充足, 离子与电子传输顺畅, 电流密度最高; 12 min 和 14 min 时, 薄膜因过度生长导致结构致密化或颗粒团聚, 孔隙率下降, 离子扩散阻力增大, 电流密度随沉积时间延长逐渐降低。

着色效率表示变色过程中光密度(OD)变化值与单位电荷量(Q)的比值, 计算式如下[16]:

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

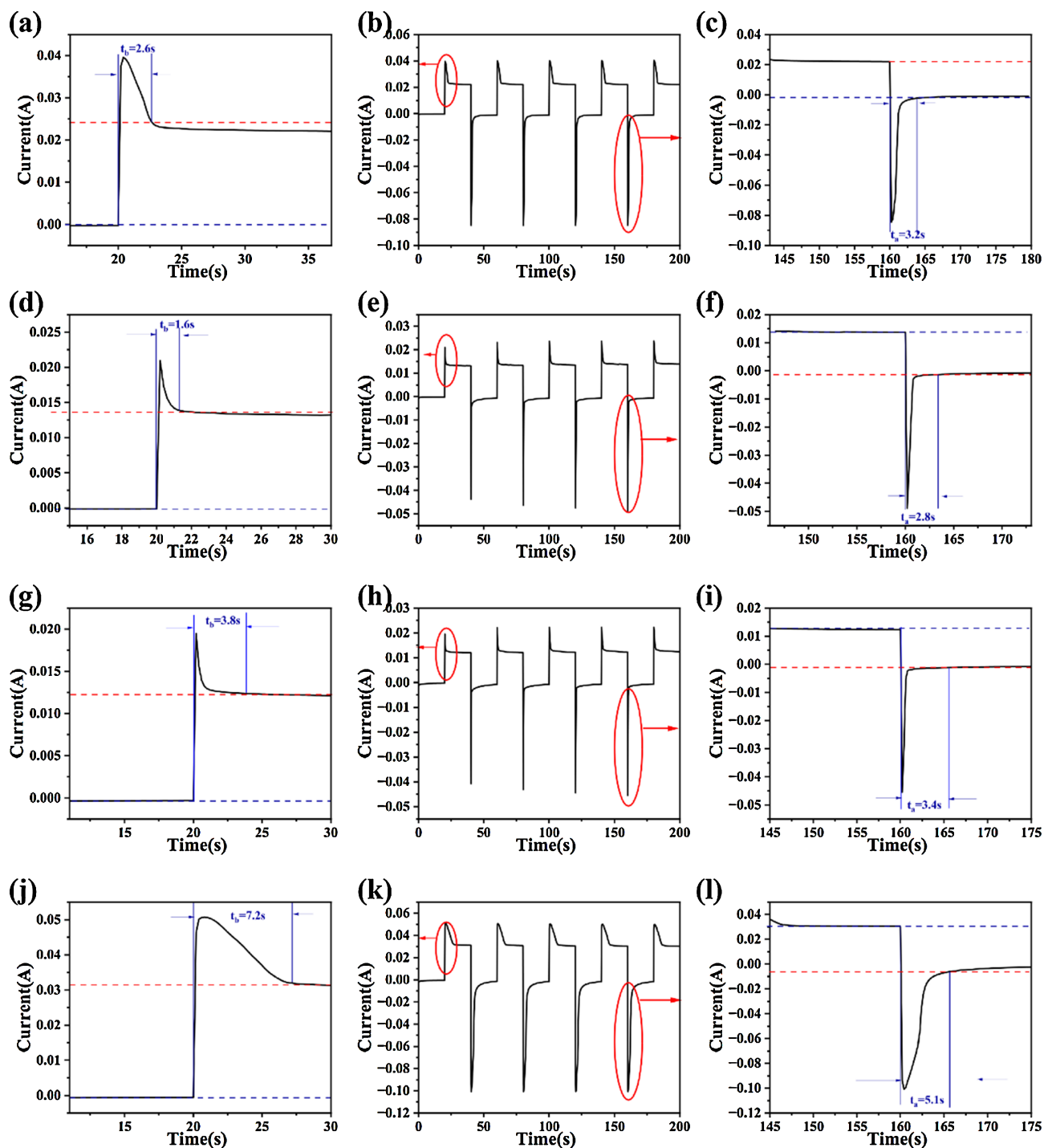


Figure 6. Time-current curves: (a)~(c) NiO-8 min; (d)~(f) NiO-10 min; (g)~(i) NiO-12 min; (j)~(l) NiO-14 min

图 6. 计时电流曲线: (a)~(c) NiO-8 min; (d)~(f) NiO-10 min; (g)~(i) NiO-12 min; (j)~(l) NiO-14 min

式(2)中, T_b 和 T_c 分别为褪色和着色状态下器件的透过率, Q 为器件变色所需单位电荷量。

据图 7, NiO-10 min 薄膜的着色效率最优, 源于其最佳的微观结构: 适中的厚度既保证充足活性位点, 又避免离子传输路径过长; 内部孔隙均匀丰富, 为离子快速迁移提供高效通道, 使单位电荷量引发的光学密度变化更大, 从而着色效率较高。NiO-10 min 薄膜具有适中的厚度, 不会过薄导致活性位点不

足,也不会过厚使得离子传输路径过长。其内部孔隙结构均匀且丰富,为离子的快速嵌入与脱出提供了高效的通道,单位电荷量的注入或抽出能够引发较大的光学密度变化,使该样品具有了较高的着色效率。对于 NiO-12 min 薄膜,延长了沉积时间,但结晶度的提升导致部分孔隙结构被填充或堵塞,离子扩散的阻力有所增加。更厚的薄膜整体意味着活性物质的增多,可是离子传输效率的下降,导致了单位电荷引发的光学密度变化减小,着色效率发生了一定程度的下降。NiO-14 min 薄膜过度生长,结构变得更加致密。这种致密的结构严重阻碍了离子的扩散,大量离子难以顺利地嵌入或脱出薄膜,电荷注入与抽出的效率大幅降低。因为这个原因, NiO-14 min 薄膜的着色效率明显低于 NiO-10 min 薄膜。

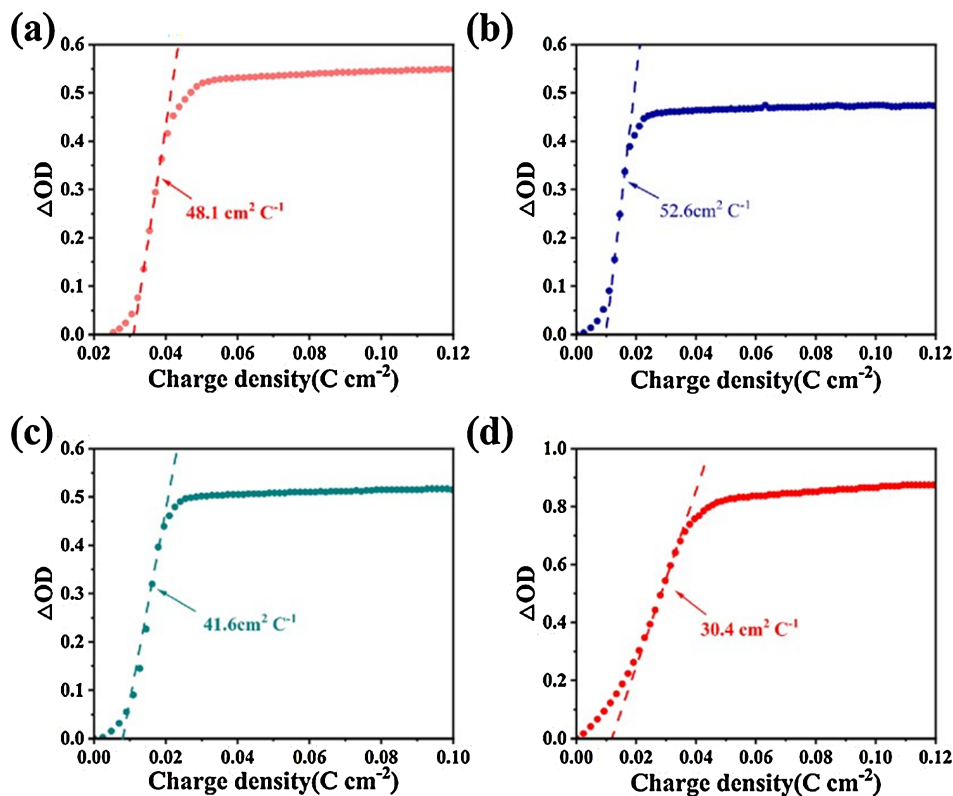


Figure 7. Coloration efficiency spectra: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min

图 7. 着色效率图谱: (a) NiO-8 min; (b) NiO-10 min; (c) NiO-12 min; (d) NiO-14 min

3.2. 退火温度对 NiO 电致变色性能的影响

3.2.1. X 射线衍射分析

在氧化镍薄膜的制备过程中,对生成的氧化镍进行离心分离与干燥处理。随后,将干燥所得的氧化镍分别在 350℃、450℃、550℃ 的温度条件下进行退火。

如图 8,对比 NiO-350℃、NiO-450℃、NiO-550℃ 的图像,可以发现,随着退火温度的升高,(003)、(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰强度和尖锐程度均增强,这表明结晶度的提高,晶粒生长更加完整。结构决定性质,因此晶体结构的改变必然会引发其电致变色性能的改变。

3.2.2. NiO 薄膜的电致变色性能测试

图 9(a)展现了 NiO-350℃、NiO-450℃、NiO-550℃ 的循环伏安曲线,在 350℃ 下退火时,氧化镍薄膜形成了适度结晶的纳米结构,既避免了无定形结构的低导电性,又没有因为温度过高而使晶粒过度生长,

为离子提供了丰富的活性位点。结晶度较低会导致晶格结构不致密,电致变色反应活性位点增多,有利于电解液渗透,缩短了离子扩散路径,从而提高了电荷传输效率[21][22]。

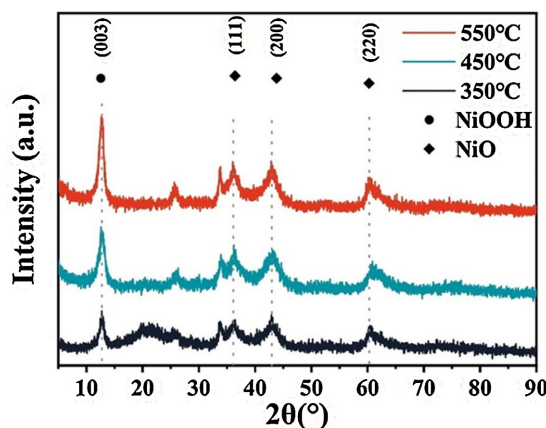


Figure 8. XRD patterns of NiO powder samples at different annealing temperatures

图 8. 不同退火温度下 NiO 粉末样品的 XRD 图谱

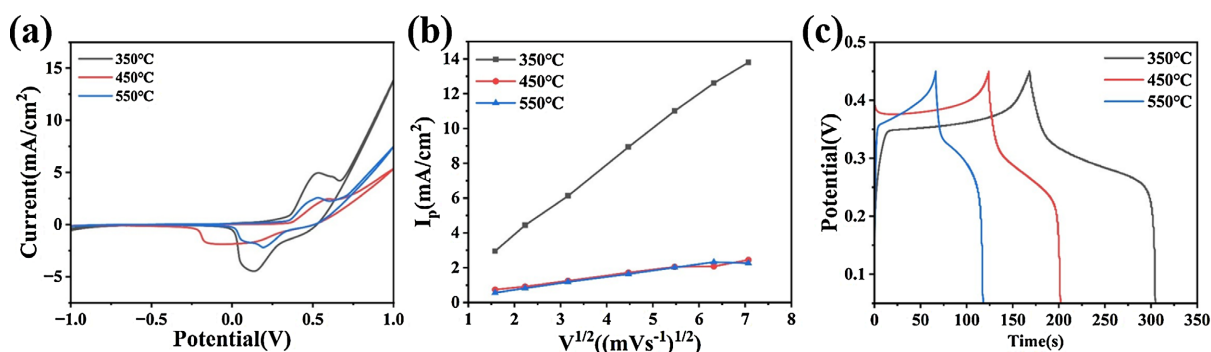


Figure 9. At different annealing temperatures: (a) Cyclic voltammetry curves at a scan rate of 50 mV/s; (b) Relationship between I_p and $v^{1/2}$ from the CV curves of nickel oxide thin films; (c) Galvanostatic charge-discharge curves at a current density of $0.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 9. 不同退火温度下: (a) 50 mV/s 扫速循环伏安曲线, (b) 根据氧化镍薄膜的 CV 曲线计算的 I_p 和 $v^{1/2}$ 之间的关系, (c) $0.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下的恒流充放电曲线

当退火温度升高至 450°C 和 550°C 时,材料内部热力学驱动力增强,致使晶界处原子剧烈迁移,晶粒吞并周围小晶粒而显著长大,晶界数量锐减,进而导致比表面积下降,活性位点大幅减少;同时,高温使孔隙壁热应力累积,引发孔隙坍塌或闭合,阻碍电解液渗透,延长离子扩散路径,降低离子扩散效率,减少电荷注入和脱出量,最终在 CV 曲线中表现为其围成面积显著缩小,直观反映出材料电化学性能的衰退。

不同扫速对样品进行循环伏安测试 I_p 和 $v^{1/2}$ 之间的关系(图 9(b)),在各样本中, NiO- 350°C 样本的线性拟合斜率为最大值,表明其拥有最高的扩散系数。随着退火温度的增加,结晶度的提升会使得活性位点暴露面积减小,过高的结晶度还会促使内部致密度显著提升,同时孔隙率降低,致使离子迁移路径过长。这就导致氧化电流峰值(I_p)呈现下降趋势。

图 9(c)展现了在 $0.42 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下 NiO- 350°C 、NiO- 450°C 、NiO- 550°C 的恒流充放电曲线,从初始放电容量来看, 350°C 时薄膜的首次放电比容量最高,明显高于 450°C 和 550°C 的薄膜。这一优势表明在 350°C 退火条件下,薄膜内部的活性位点得到了充分暴露,为锂离子的嵌入和脱出提供了更多的反应场所,有利于电化学反应的进行。从电压平台和极化特性分析, 350°C 退火的薄膜在充放电过程中,电压平台更为

平坦且宽度更宽。这一特性反映出该薄膜在电化学反应中的极化现象较小，离子扩散阻力低，使得电荷转移过程更加顺畅，从结构与机理角度分析，350℃退火温度有助于形成适宜的晶体结构，原子在该温度下可形成结晶度适中且孔径分布均匀的多孔结构，避免因结晶度过高导致晶界过度减少或晶粒异常长大。这种结构特性优化了电化学性能，确保活性位点与电解液充分接触，通过缩短离子在孔道内的传输路径，显著提高离子迁移速率，从而在循环伏安测试中表现为更宽的电位窗口和更大的曲线面积，反映出更优异的电荷存储与传输能力[23]，相比之下，450℃和 550℃退火的薄膜电压平台波动较大，充电平台电压更高，表明其极化程度较大，电荷转移电阻增加，不利于电化学反应的进行。

图 10 是 NiO-350℃、NiO-450℃、NiO-550℃的阻抗图，表 2 为不同退火温度下 NiO 薄膜经 ZView 拟合得到的 R_s 与 R_{CT} 值。阻抗谱特征显示，NiO-350℃薄膜高频区半圆直径最小，表明其 R_{CT} 最低，有利于电子在薄膜与电解质界面的顺畅传输，为离子快速嵌入/脱出提供便利；低频区直线斜率接近理想 Warburg 阻抗，说明离子在薄膜内部扩散通畅。这是由于 350℃退火形成的均匀多孔结构(孔径适宜、孔隙率适中)，既保证较大比表面积，又便于电解液渗透，增加离子传输通道，有效降低扩散阻力。相比之下，450℃退火薄膜出现轻微团聚，孔径减小、孔隙率降低，导致离子扩散路径延长、阻抗增大；550℃退火薄膜团聚严重，孔径进一步缩小且部分孔隙闭合，形成致密结构，显著增加离子与电子传输阻力。同时，高温退火可能促进氧空位复合、降低载流子浓度，使得电荷转移电阻随退火温度升高呈增长趋势[24] [25]。

因而 350℃退火的 NiO 薄膜因微观结构优势表现出优异的阻抗特性，电致变色性能最佳，而 450℃和 550℃等高退火温度会增大阻抗，降低电致变色性能。

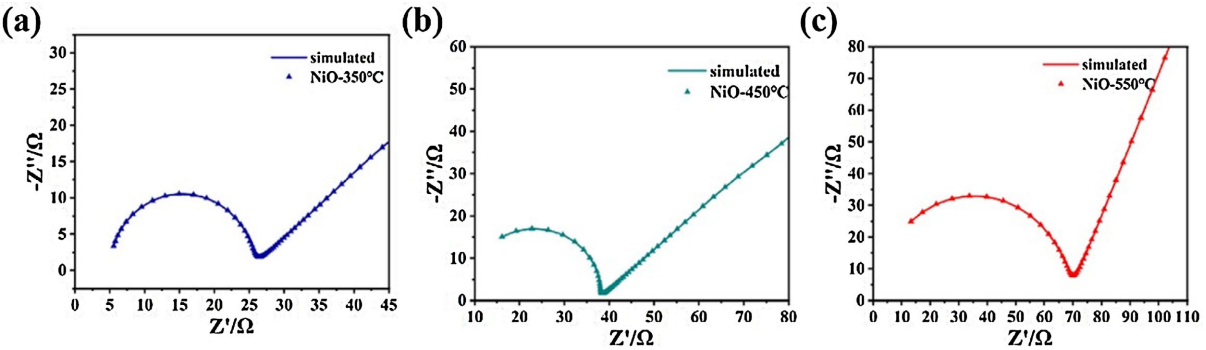


Figure 10. Post-fitting impedance curves for ZView: (a) NiO at 350℃; (b) NiO at 450℃; (c) NiO at 550℃
图 10. ZView 拟合后的阻抗曲线: (a) NiO-350℃; (b) NiO-450℃; (c) NiO-550℃

Table 2. EIS data obtained by fitting software ZView for NiO thin film samples under different annealing temperatures
表 2. 不同退火温度下的 NiO 薄膜样品通过拟合软件 ZView 计算拟合得到的 EIS 数据

退火温度	R_s/Ω	R_{CT}/Ω
350℃	3.945	20.58
450℃	7.105	28.27
550℃	8.905	67.21

从图 11 来看，350℃、450℃、550℃三种温度条件下的电流密度表现差异显著，其中 350℃条件下的电化学活性最优。350℃时制备的薄膜提供了丰富的离子传输通道和较大的电解液接触面积，形成高浓度的氧化还原活性位点，从而提升了电子转移和离子吸附和脱附效率，使得电流密度峰值达到最高，且响

应时间最短。随着温度升高至 450℃, 薄膜结晶度虽有所提升, 但晶粒长大导致部分离子通道堵塞, 离子扩散速率减慢, 电流密度峰值较 350℃组有所下降。尽管较高的温度可能增强薄膜与基底的结合力, 但电化学活性位点的减少使得其整体电流密度和响应速度不及 NiO-350℃。当温度进一步升高至 550℃时, 薄膜结构因高温而致密化, 孔隙结构大量消失, 离子嵌入和脱出路径严重受阻, 电流密度峰值显著降低。同时, 使得薄膜在电致变色过程中响应滞后。

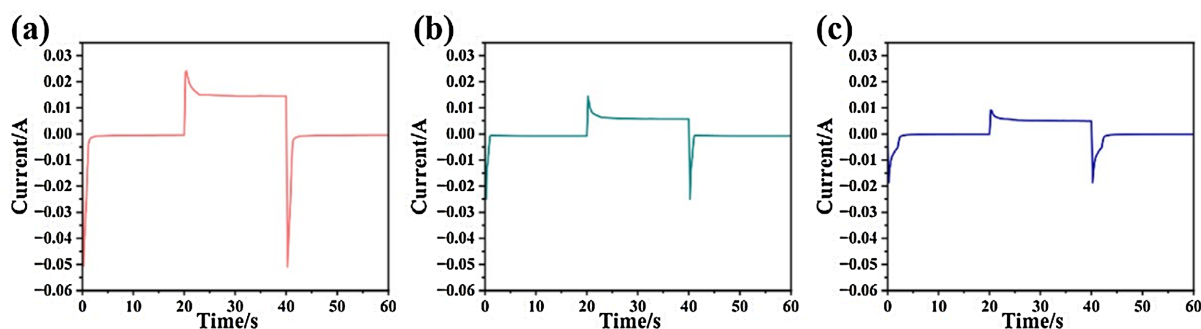


Figure 11. Time-current curves: (a) NiO at 350°C; (b) NiO at 450°C; (c) NiO at 550°C

图 11. 计时电流曲线: (a) NiO-350℃; (b) NiO-450℃; (c) NiO-550℃

在不同温度下对制备的薄膜进行了 2000 次循环。由图 12 可以看出, 350℃时薄膜的调制幅度较大, 即褪色态和着色态之间的光学差异在增大, 意味着在该温度下制备的薄膜在电致变色过程中, 其褪色态和着色态之间的光学透过率差异较为显著, 能实现较好的光调制效果。然而, 其循环稳定性较差, 在多次循环后, 薄膜的性能出现明显的衰减, 如光学调制幅度下降、离子嵌入和脱出效率降低等问题, 这极有可能是由于较低温度下制备的薄膜结构不够稳定, 在循环过程中容易受到离子的反复嵌入和脱出的影响, 导致结构逐渐破坏, 2000 次循环后光学调制幅度下降了 36.2%。随着温度升高到 450℃和 550℃, 虽然薄膜的调制幅度逐渐变小, 光调制效果不如 350℃时明显, 但稳定性却更为优良。在较高温度下, 薄膜的结构更加致密、有序, 缺陷减少, 使得薄膜在多次电致变色循环中能够更好地保持其性能, 离子的嵌入和脱出过程更加稳定, 减少了因结构变化导致的性能衰减, 但是在 2000 圈循环后对比度仅降低了 17.3%, 显示出较强的循环稳定性。这种温度对薄膜调制幅度和循环稳定性的影响, 在实际应用中具有重要意义。

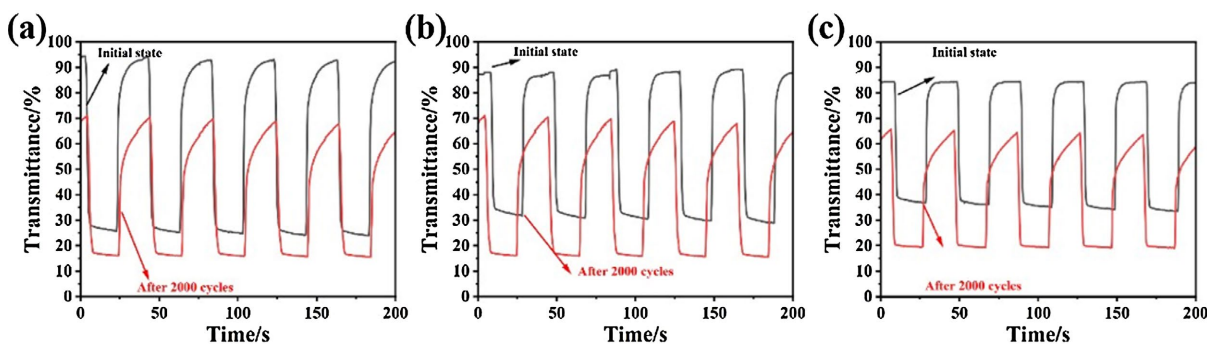


Figure 12. Transmittance comparison graphs before and after the cycling test: (a) NiO at 350°C; (b) NiO at 450°C; (c) NiO at 550°C

图 12. 透过率循环前后对照图谱: (a) NiO-350℃; (b) NiO-450℃; (c) NiO-550℃

4. 结论

本文通过探究不同沉积时间下制备的 NiO 电致变色薄膜, 探究沉积时间对 NiO 薄膜结构以及电致变

色性能的影响规律。实验结果表明,当沉积时间为 10 min 时,所制得的 NiO 薄膜展现出了优异的电致变色性能,高光学对比度(532 nm 处为 68.7%)、高着色效率($52.6 \text{ cm}^2/\text{C}$)、快速响应速度(着色时间 1.6 s、褪色时间 2.8 s)、电荷转移电阻低(20.58Ω),实现了薄膜厚度与微观孔隙结构的优化匹配,从而在电学活性、光学调制能力及循环稳定性之间达到最佳平衡状态。在此基础上,固定沉积时间为 10 min,只改变退火温度,实验结果表明,当退火温度为 350°C 时, NiO 薄膜电致变色活性最高,但是其在 2000 圈循环后对比度降低了 36.2%。而当退火温度为 550°C 时, NiO 薄膜电致变色活性虽有所降低,但在 2000 圈循环后对比度仅降低了 17.3%,显示出较强的循环稳定性,为优化工艺参数、提升薄膜性能及推动实际应用提供了理论支撑。

基金项目

安徽理工大学高层次引进人才科研启动基金资助(2023yjrc101);安徽高校协同创新项目(GXXT-2022-083, GXXT-2023-019);安徽理工大学 2025 年度校级质量工程教育教学改革研究重点项目(xjjyxm2025160);安徽理工大学国家级大学生创新创业训练计划项目资助(202410361009);安徽理工大学省级大学生创新创业训练计划项目资助(S202410361037);安徽理工大学 2024 年大学生创业基金扶持项目(项目名称:淮南砭创智造科技有限公司);国家重大科研仪器研制项目(部门推荐)(项目号:52227901)。

参考文献

- [1] 甄敬怡. 超低能耗建筑如何助力“双碳”目标[N]. 中国经济导报, 2022-06-28(002).
- [2] Usha, K.S. and Lee, S.Y. (2024) Fast-Switching Electrochromic Smart Windows Based on WO_3 Doped NiO Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **1009**, Article ID: 176774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176774>
- [3] Ranney, T.A., Simmons, L.A. and Masalonis, A.J. (2000) The Immediate Effects of Glare and Electrochromic Glare-Reducing Mirrors in Simulated Truck Driving. *Human Factors: The Journal of the Human Factors and Ergonomics Society*, **42**, 337-347. <https://doi.org/10.1518/001872000779656453>
- [4] Brooke, R., Petsagkourakis, I., Wijeratne, K. and Andersson Ersman, P. (2022) Electrochromic Displays Manufactured by a Combination of Vapor Phase Polymerization and Screen Printing. *Advanced Materials Technologies*, **7**, Article ID: 2200054. <https://doi.org/10.1002/admt.202200054>
- [5] Park, S.H., Lim, J.W., Yoo, S.J., Cha, I.Y. and Sung, Y. (2012) The Improving Electrochromic Performance of Nickel Oxide Film Using Aqueous N, N-Dimethylaminoethanol Solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **99**, 31-37. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.023>
- [6] Sahu, D.R., Wu, T., Wang, S. and Huang, J. (2017) Electrochromic Behavior of Nio Film Prepared by E-Beam Evaporation. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2**, 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.05.001>
- [7] Zhao, Y., Zhang, X., Chen, X., Li, W., Wang, L., Li, Z., et al. (2021) Preparation of Sn-NiO Films and All-Solid-State Devices with Enhanced Electrochromic Properties by Magnetron Sputtering Method. *Electrochimica Acta*, **367**, Article ID: 137457. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137457>
- [8] Yang, H., Yu, J., Seo, H.J., Jeong, R.H. and Boo, J. (2018) Improved Electrochromic Properties of Nanoporous NiO Film by NiO Flake with Thickness Controlled by Aluminum. *Applied Surface Science*, **461**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.231>
- [9] Pawar, S.M., Pawar, B.S., Kim, J.H., Joo, O. and Lokhande, C.D. (2011) Recent Status of Chemical Bath Deposited Metal Chalcogenide and Metal Oxide Thin Films. *Current Applied Physics*, **11**, 117-161. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.007>
- [10] Chen, C., Wang, M., Zhu, M., Zhao, F., Yu, B., Pan, Q., et al. (2025) Electrochromic Pressure-Sensitive Device for *in Situ* and Instantaneous Pressure Visualization. *Nano Letters*, **25**, 4154-4162. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c05064>
- [11] Hu, L., Wang, L., Liu, G., Xu, K., Ge, C., Wang, L., et al. (2025) Crystal Face-Induced and Defect-Optimized V_2O_5 Thin Films: Boosting Multicolor Dual-Band Electrochromism. *Chemical Engineering Journal*, **507**, Article ID: 160361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160361>
- [12] 徐加焕, 盖志强. 基于 Zview 和 Origin 软件的交流阻抗谱的实验数据处理[J]. 大学物理实验, 2018, 31(3): 90-96.
- [13] 江莉琪, 危科, 王浪, 等. WO_3/PANI 核壳结构反蛋白石薄膜的电致变色性能[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(9): 2996-3004.

- [14] 张炯, 李睿聪, 蔡晓佳, 等. 致密/疏松/致密叠层氧化钨电致变色薄膜设计与制备[J]. 武汉理工大学学报, 2024, 46(12): 16-23.
- [15] 陈秀红, 胡六永, 乔文强, 等. 基于吡咯并吡咯二酮和苯并噻二唑聚合物的合成及其近红外电致变色性能[J]. 应用化学, 2018, 35(2): 165-173.
- [16] 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(S1): 284-288, 292.
- [17] 晁叶焱, 徐晓波, 安昱澎, 等. 纤维素基导电凝胶的制备及其在电致变色器件中的应用[J]. 塑料工业, 2023, 51(10): 63-68.
- [18] 蒋何鹏, 胡敏, 涂虎, 等. 电致变色纤维材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(2): 11-15.
- [19] Li, S., Chen, Y., Wang, Z., Wang, M., Guo, X., Tang, X., *et al.* (2025) Electrochromism via Reversible Electrodeposition of Solid Iodine. *Nature Communications*, **16**, Article No. 724. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-55348-x>
- [20] 钟晓岚, 刘雪晴, 刁训刚. 基于氧化钨和氧化镍的电致变色器件研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(2): 128-139.
- [21] Shen, L., Hao, X., Peng, J., Ma, S., Liu, D., Yan, B., *et al.* (2025) Remarkable Near-Infrared Electrochromism of ITO@WO₃ with Long-Term Stability Prepared by a Facile Method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **288**, Article ID: 113649. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113649>
- [22] Li, T., Li, J., Xu, Z., Li, J., Liao, T., Du, J., *et al.* (2025) Intelligent Electric Energy Driven Ultrathin Graphene-Based Janus Films: Pioneering Design for Dynamic Electrochromism and Superior Microwave Absorption. *Chemical Engineering Journal*, **506**, Article ID: 160008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160008>
- [23] 梁旭, 刘红英, 姜涛, 等. 双极性电致变色特性 V₂O₅ 材料在智能窗中的应用研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2022(8): 121-123.
- [24] Xie, Y., Li, M., Chen, J., Cao, N., Gu, G., Liu, X., *et al.* (2025) Electrochromic Smart Window Supercapacitor Based on a Hyperbranched Electroactive Polyamide for Sustainable Buildings. *Journal of Colloid and Interface Science*, **693**, Article ID: 137592. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137592>
- [25] 吴欢. 锡掺杂对氧化镍薄膜电致变色性能的影响[J]. 辽宁化工, 2022, 51(11): 1520-1522.