

多孔 NiMn-LDH 纳米片薄膜的溶剂热生长及其电致变色性能

冯星哲, 马董云, 王金敏

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 具有动态变色和调光特性的电致变色材料在汽车防眩后视镜、智能窗、低功耗显示、电子纸等领域具有潜在的应用价值, 引起了人们的极大兴趣。NiO 和 MnO₂ 是为数不多的具有中性色调的阳极着色材料。然而, 单一的 NiO 和 MnO₂ 薄膜褪色态透过率较低, 导致其光调制幅度较小。本研究以 NiCl₂·6H₂O 作为镍源、MnSO₄·H₂O 作为锰源, 采用溶剂热法直接在氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃基底上生长多孔镍锰层状双氢氧化物(NiMn-LDH)电致变色薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征所制备的 NiMn-LDH 薄膜的晶相和微观形貌, 并用紫外-可见-近红外分光光度计和电化学工作站研究其电致变色和电化学性能。结果表明: 溶剂热法生长的薄膜是由 NiMn-LDH 纳米片组成, 表面呈多孔结构, 在 550 nm 处具有 61.9% 的光调制幅度, 着色时间和褪色时间分别为 15.8 和 13.2 s, 着色效率为 63.1 cm²·C⁻¹, 在 160 次着色和褪色循环后的光调制幅度仍可以保持初始值的 87.0%。此外, NiMn-LDH 薄膜在 0.1 mA·cm⁻² 电流密度下的面电容为 10.0 mF·cm⁻²。本研究制备的 NiMn-LDH 薄膜电极在电致变色和储能领域具有良好的应用前景。

关键词: NiMn-LDH; 电致变色; 纳米片; 溶剂热

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)12-1391-06

Porous NiMn-LDH Nanosheets Film: Solvothermal Growth and Electrochromic Properties

FENG Xingzhe, MA Dongyun, WANG Jinmin

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

Abstract: Electrochromic materials with dynamic color change and optical modulation have potential applications in the fields of automotive anti-glare mirror, smart window, low-power display, and electronic paper, attracting worldwide attention. NiO and MnO₂ are typical anodic coloration materials with a comfortable neutral tone. However, the low transmittance of single NiO or MnO₂ films in bleaching states leads to small optical modulation. Herein, a porous nickel-manganese layered double hydroxide (NiMn-LDH) film with neutral color for visible electrochromic application was prepared. The NiMn-LDH films were grown directly on fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass substrates by a one-step solvothermal method using NiCl₂·6H₂O and MnSO₄·H₂O as the raw materials. The crystalline phase and micromorphology of the as-grown NiMn-LDH films were characterized

收稿日期: 2024-03-21; 收到修改稿日期: 2024-05-09; 网络出版日期: 2024-05-31

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

作者简介: 冯星哲(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 212142384@st.usst.edu.cn

FENG Xingzhe (1999-), female, Master candidate. E-mail: 212142384@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 the electrochromic and electrochemical performances were also investigated. The results indicate that the film grown by solvothermal method is composed of NiMn-LDH nanosheets with porous surface morphology, leading to a large optical modulation of 61.9% at 550 nm. The coloration and bleaching time are calculated to be 15.8 and 13.2 s, respectively. A high coloration efficiency of $63.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ is also achieved for the as-grown NiMn-LDH nanosheet film. Meanwhile, the NiMn-LDH film electrode demonstrates good cycle stability, retaining 87.0% of its maximum optical modulation after 160 cycles. Furthermore, the NiMn-LDH film electrode delivers an area capacitance of $10.0 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. These results consolidate that the as-prepared NiMn-LDH film electrode is a promising candidate for both electrochromic and energy-storage applications.

Key words: NiMn-LDH; electrochromic; nanosheet; solvothermal

电致变色一般是指材料的表观颜色或光学特性在一定的外加电场作用下发生稳定、可逆变化的现象。由于能耗低、颜色变化可逆、智能可控等优点,电致变色智能窗在建筑节能以及电子科技等领域有着广泛的应用前景^[1-2]。

电致变色材料作为一种有前景的智能材料受到了广泛关注,包括过渡金属氧化物(如 WO_3 ^[3-4]、 MnO_2 ^[2, 5]、 MoO_3 ^[6-7]、 NiO ^[8]等)、导电聚合物^[9]、有机小分子^[10]、普鲁士蓝(PB)^[11-12]等。其中,过渡金属氧化物具有稳定的颜色变化及良好的电化学活性^[13]。 NiO 和 MnO_2 作为典型的阳极着色材料,是为数不多的具有中性色调的金属氧化物电致变色材料,可以在棕色和淡黄色之间可逆变化,其光调制幅度主要集中在可见光的短波区域^[14]。此波段为人眼比较敏感的区域,因此它们常作为对电极与 WO_3 组成互补型电致变色器件,从而实现可见光的全波段调控^[15]。然而,单一的 NiO 和 MnO_2 薄膜的色中性不够好,褪色态透过率较低,导致其光调制幅度较小,无法满足实际需求^[16-19]。层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类由两种或两种以上金属元素组成的金属氢氧化物,具有均匀的层间通道和丰富的羟基共价结合在二维(2D)宿主层内,使其在超级电容器、二次电池及电催化等能源转换和电化学储能等领域得到广泛的应用^[20]。其中,镍锰层状双金属氢氧化物(NiMn-LDH)比其他二元层状双金属氢氧化物具有更好的电化学特性^[21]。Guo 等^[22]通过一步湿化学法在泡沫镍上制备了多孔的 NiMn-LDH 纳米片薄膜,并通过改变 Ni/Mn 的摩尔比制备了一系列 NiMn-LDHs,其中 $\text{Ni}_3\text{Mn}_1\text{-LDH}$ 在 $2.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $1511 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容。Tang 等^[23]利用泡沫镍电沉积工艺快速简便地合成了花状 NiMn-LDH。氧空位丰富的 NiMn-LDH 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的最大比容量达到 $1183 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,即使在电流密度高达 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,也能保持 $835 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。

本工作通过一步溶剂热法直接在氟掺杂氧化锡(FTO)玻璃上生长了一种多孔的 NiMn-LDH 纳米片薄膜,该薄膜褪色态透过率较高,实现了棕黑色到几乎无色透明态的可逆变化,在 550 nm 处的光调制幅度可以达到 61.9%。此外,在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,所制备的 NiMn-LDH 薄膜电极的面电容为 $10.0 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该 NiMn-LDH 薄膜在电致变色储能器件中具有良好的应用前景。

1 实验方法

1.1 试剂与原料

制备 NiMn-LDH 薄膜所用的原料和试剂均为分析纯,包括乙二醇、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、尿素和氟化铵(NH_4F)。所用基底为 FTO 导电玻璃,其方阻小于 $15 \Omega \cdot \square^{-1}$,透过率大于 83%。

1.2 NiMn-LDH 薄膜的溶剂热法生长

首先,称取 0.04 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.18 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并将其依次溶解于体积比为 1:1 的去离子水(25 mL)和乙二醇(25 mL)的混合溶液中。然后加入 0.2 g 尿素和 0.18 g NH_4F ,搅拌至完全溶解后得到溶剂热反应的前驱体溶液。本实验所用的 FTO 玻璃尺寸为 $2.5 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$,用去离子水和乙醇超声清洗后在烘箱中干燥备用。将一块清洁后的 FTO 玻璃导电面朝下放入 50 mL 水热釜内衬中,加入前驱体溶液后在 160°C 烘箱中反应 4 h。冷却至室温后,取出 NiMn-LDH 薄膜,并用去离子水冲洗,自然干燥。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(GIXRD, D8 ADVANCE, BRUKER, 德国)和场发射扫描电镜(FESEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克)对 NiMn-LDH 薄膜的结

构与表面形貌进行表征。采用电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华公司, 中国)在三电极体系中测试 NiMn-LDH 薄膜的电化学性能, 其中, 以 NiMn-LDH 薄膜为工作电极, 铂片为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液。通过紫外-可见-近红外分光光度计(UH5700, HITACHI 公司, 日本)测试薄膜的电致变色性能。

2 结果与讨论

2.1 NiMn-LDH 薄膜的结构与形貌表征

图 1 为 NiMn-LDH 薄膜的 XRD 谱图。其中标记为“●”的衍射峰分别对应于 SnO_2 (JCPDS No.46-1088)的不同晶面, 即为 FTO 导电玻璃的特征衍射峰。除了这些 FTO 导电玻璃的衍射峰, 在 $2\theta=34.9^\circ$ 、 60.1° 、 61.2° 处的衍射峰分别对应于 NiMn-LDH 的 (012)、(110) 和 (113) 晶面, 这与文献中报道的结果一致^[24-25]。XRD 结果表明在 FTO 导电玻璃上成功生长了 NiMn-LDH 薄膜。

图 2 为 NiMn-LDH 薄膜的 FESEM 照片。从图 2(a)可以看出经溶剂热反应后, FTO 导电玻璃基底上生长了一层均匀一致的多孔 NiMn-LDH 薄膜, 且该多孔结构是由厚度约 20 nm 的超薄 NiMn-LDH 纳米片交错形成(图 2(b))。这种多孔结构具有较大的比表面积, 有利于 KOH 电解液和 NiMn-LDH 薄膜

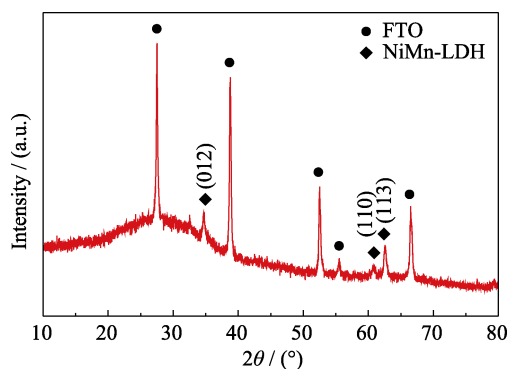


图 1 NiMn-LDH 薄膜 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the NiMn-LDH film

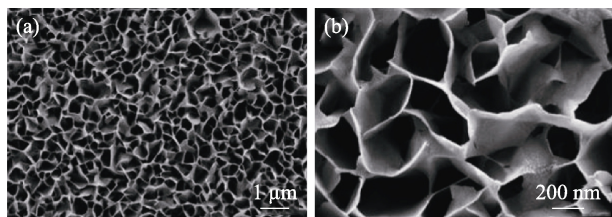


图 2 (a)高、(b)低分辨率下 NiMn-LDH 薄膜的 FESEM 照片
Fig. 2 FESEM images of as-grown NiMn-LDH film at (a) low- and (b) high-magnification

充分接触, 以提升其电化学性能和电致变色性能^[25]。

2.2 NiMn-LDH 薄膜的电化学性能

在三电极体系中, 对所制备的 NiMn-LDH 薄膜进行了循环伏安(CV)测试。图 3(a)是扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, NiMn-LDH 薄膜电极在 0~0.8 V 电压范围内的 CV 曲线, 图中有一个明显的还原峰(0.29 V)和一个宽的氧化峰(中心位置约在 0.58 V 处), 表明所制备的 NiMn-LDH 薄膜具有典型的赝电容性^[23]。为了进一步研究薄膜的电化学活性, 分别在 10、25、50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下测试了 NiMn-LDH 薄膜的 CV 曲线, 如图 3(b)所示。随着扫描速率增加, 所有 CV 曲线的形状基本保持不变, 但极化作用导致阳极峰值电流密度持续增大^[26]。这说明所制备的 NiMn-LDH 薄膜具有良好的电化学活性^[27]。

为了研究 NiMn-LDH 薄膜的电化学储能特性, 分别测试了其在不同电流密度下的恒电流充放电(GCD)曲线, 如图 3(c)所示。所得 GCD 曲线具有非线性行为, 但没有出现相对平坦的充电/放电平台, 这进一步证实了 NiMn-LDH 薄膜具有赝电容性, 即薄膜通过电极材料表面电子转移引起的法拉第氧化还原反应来储存能量^[21]。此外, 电极的 GCD 曲线轮廓随着电流密度的增大而趋向于直线, 这可能是在较高的充放电电流密度下, 离子迁移不够快且薄膜电极多孔结构利用率不足, 电化学动力学无法处理电势的快速变化, 从而导致电容下降^[23]。NiMn-LDH 薄膜的面电容可通过以下公式计算得到^[28]:

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

式中 C_s 为面电容, I 为放电电流, S 为制备薄膜的面积, Δt 和 ΔV 分别为放电时间和工作电压窗口。由公式(1)可计算出 NiMn-LDH 薄膜电极在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下所对应的面电容分别为 10.0、8.3、8.0、7.6、7.6 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 3(d))。从图 3(d)中还可以看出, 伴随电流密度的增加, NiMn-LDH 薄膜的面电容呈下降趋势。造成这一结果的原因可能是在比较高的充放电电流密度下, OH^- 离子在 NiMn-LDH 薄膜和电解质界面处的嵌入和脱嵌速度较快, 而在电解质中的迁移却较慢, 界面处的 OH^- 离子得不到及时补充^[29]。

2.3 NiMn-LDH 薄膜的电致变色性能

通过施加不同电压观察 NiMn-LDH 薄膜的颜色变化, 图 4 为 NiMn-LDH 薄膜在不同状态下的实物图片。溶剂热法所得到的 NiMn-LDH 薄膜呈现出淡黄色透明状态(在 -1.2 V 下褪色)和棕黑色状态(在 1.0 V 下着色)之间的可逆颜色变化, 这种中性色对人眼来说更舒适, 也更容易被肉眼识别。

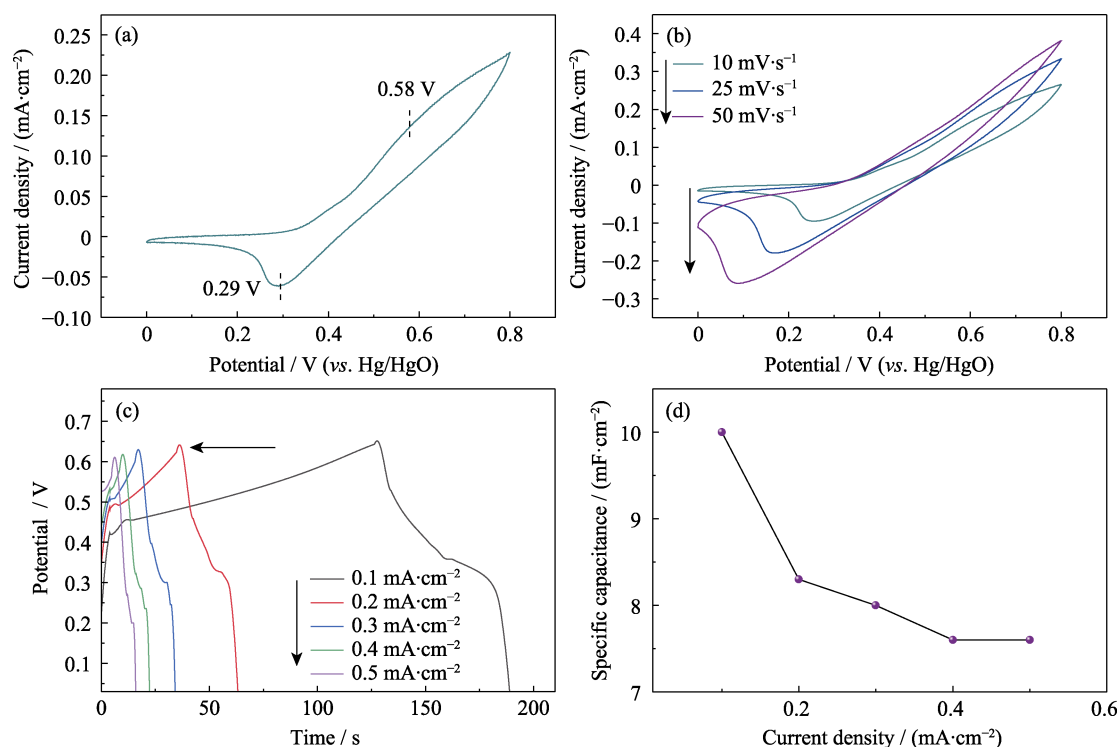


图 3 NiMn-LDH 薄膜的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical properties of the NiMn-LDH film

(a) CV curve scanned at $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) CV curves at different scanning rates; (c) GCD curves at different current densities; (d) Specific capacitance variations with respect to the current density

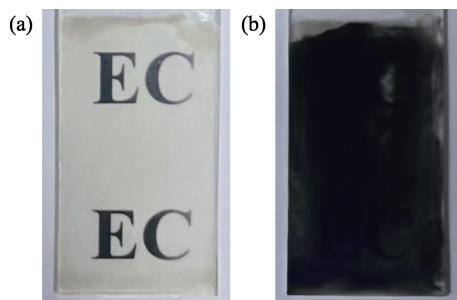


图 4 NiMn-LDH 薄膜的数码照片

Fig. 4 Digital photos of the NiMn-LDH film

(a) Bleached state; (b) Colored state

2.3.1 光调制幅度

光调制幅度(ΔT)是衡量电致变色性能的重要参数之一。图 5(a)为 NiMn-LDH 薄膜着色态和褪色态的透过率曲线,褪色态在 550 nm 处具有 81.4% 的高透过率,且其较大的光调制幅度主要集中在可见光短波区,而在可见光长波区及近红外区的光调制幅度都较小,这说明 NiMn-LDH 薄膜是一类典型的可见光电致变色材料。经计算, NiMn-LDH 薄膜电极在 550 nm 处的光调制幅度高达 61.9% (图 5(a)),远高于之前报道的 NiO (33.5%)^[30]和 MnO_2 (42.3%)^[31]薄膜。

2.3.2 响应时间

响应时间是指薄膜由一种状态转换到另一种状

态所需要的时间,包括褪色时间(t_b)与着色时间(t_c),通常为光调制幅度变化 90% 所需要的时间。NiMn-LDH 薄膜的响应时间是通过施加 1.0 V 、 25 s 和 -1.2 V 、 25 s 的方波电压,测试其在 550 nm 处的实时透过率曲线并计算得到的。在该条件下,电流密度的实时变化曲线如图 5(b)所示。图 5(c)显示了 NiMn-LDH 薄膜的透过率随时间变化的响应曲线。计算得到 NiMn-LDH 薄膜的着色时间为 15.8 s ,褪色时间为 13.2 s 。NiMn-LDH 薄膜的着色过程一开始较慢,然后加快;褪色过程则是一开始较快,然后变慢。因此, NiMn-LDH 薄膜的着色和褪色都经历了快速和慢速两个过程,这与文献报道的 NiMoO_4 薄膜类似^[29]。

2.3.3 着色效率

着色效率(Coloration Efficiency, CE)是指电致变色材料在着色过程中注入单位电荷所引起的光密度变化,其数值可以通过以下公式计算得到^[27]:

$$\text{CE} = \Delta \text{OD} / (Q/A) \quad (2)$$

$$\Delta \text{OD} = \lg(T_b/T_c) \quad (3)$$

其中, ΔOD 为光密度, Q/A 为单位面积所注入的电荷量, T_b 和 T_c 分别为某一波长下测得的薄膜褪色态和着色态的透过率。

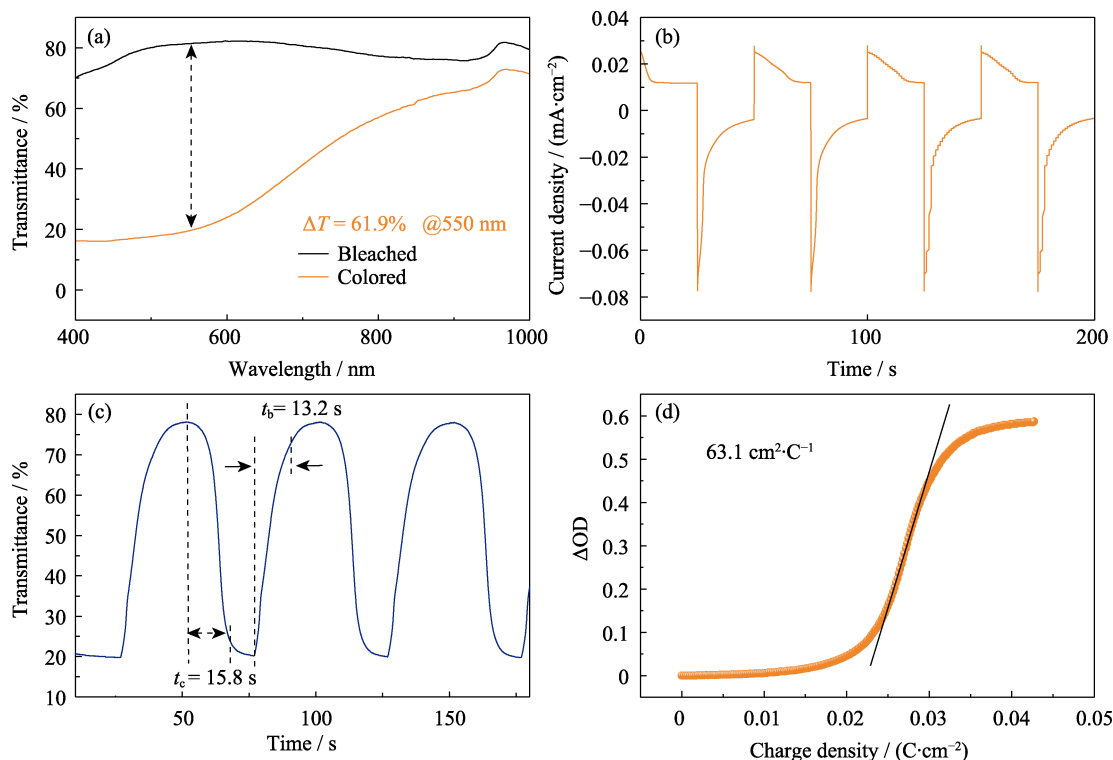


图 5 NiMn-LDH 薄膜的电致变色性能

Fig. 5 Electrochromic properties of the NiMn-LDH film

(a) Transmittance spectra in the colored and bleached states; (b) Time-current curve measured at -1.2 V for 25 s and 1.0 V for 25 s; (c) Real-time transmittance change; (d) Optical density variations with respect to the charge density at 550 nm

图 5(d)是在 550 nm 处测得的 NiMn-LDH 薄膜的 CE 曲线。结合公式(2, 3)计算得到 NiMn-LDH 薄膜在 550 nm 处的 CE 为 $63.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 远高于先前文献报道的 MnO_2 ($28 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)^[32]和 NiO ($16.95 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)^[33]薄膜。较高的 CE 表明该薄膜在较小的电荷注入下实现了较大的光调制幅度。NiMn-LDH 纳米片薄膜的多孔结构具有较大的比表面积, 能提供更多的电化学反应活性位点, 有利于 OH^- 离子的嵌入和脱嵌, 使得薄膜具有优异的 CE。

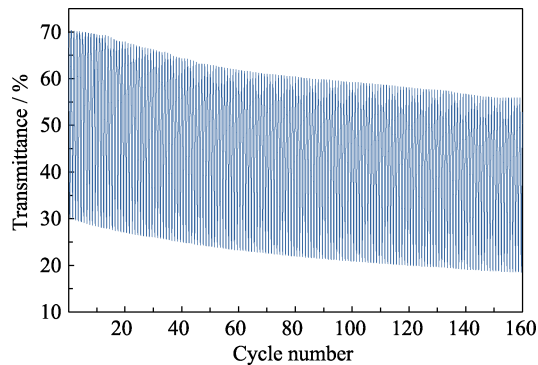


图 6 NiMn-LDH 薄膜在 550 nm 处的循环稳定性

Fig. 6 Cycle performance of the NiMn-LDH film recorded at a wavelength of 550 nm

2.3.4 循环稳定性

如图 6 所示, 通过分别施加 1.0 V 持续 25 s 和 -1.2 V 持续 25 s 的方波电压, 测试了 NiMn-LDH 电致变色薄膜在 550 nm 处透过率随循环次数的变化曲线。可以看出着色态和褪色态的透过率都在下降, 薄膜的光调制幅度逐渐减小。这是因为随着循环次数增加, 膜层结构中的离子不能完全注入或者抽出, 导致薄膜电致变色性能衰退。在经过 160 次循环后, NiMn-LDH 薄膜的光调制幅度仍可保持其初始值的 87.0%, 其循环稳定性较为优良, 这可能也归因于 NiMn-LDH 薄膜的多孔结构。

3 结论

通过溶剂热法在 FTO 导电玻璃上直接生长 NiMn-LDH 薄膜。电化学和电致变色性能测试结果表明, 所制备的 NiMn-LDH 薄膜是一类典型的可见光电致变色材料, 其光调制幅度主要集中在可见光短波区, 而在可见光长波区及近红外区的光调制幅度都较小。薄膜光调制幅度最高可以达到 61.9%, 着色时间和褪色时间分别为 15.8 和 13.2 s, 相应的着

色效率为 $63.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 并且经过 160 次着色和褪色循环后薄膜的光调制幅度没有很大的衰减, 保持了初始光调制幅度的 87.0%。此外, 该 NiMn-LDH 薄膜在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下具有 $10.0 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面电容, 表明溶剂热法所制备的 NiMn-LDH 薄膜电极在电致变色和储能领域具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG J L, SHENG S Z, HE Z, *et al.* Self-powered flexible electrochromic smart window. *Nano Letters*, 2021, **21**(23): 9976.
- [2] MA D Y, EH A L S, CAO S, *et al.* Wide-spectrum modulated electrochromic smart windows based on MnO_2/PB films. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, **14**(1): 1443.
- [3] CAI G F, WANG J X, LEE P S. Next-generation multifunctional electrochromic devices. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49**(8): 1469.
- [4] ZHOU K L, WANG H, ZHANG Q Q, *et al.* Dynamic process of ions transport and cyclic stability of WO_3 electrochromic film. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(2): 152.
- [5] WANG J M, YU H Y, MA D Y, *et al.* Progress in the preparation and application of nanostructured manganese dioxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(12): 1307.
- [6] TUTEL Y, DURUKAN M B, HACIOGLU S O, *et al.* Cobalt-doped MoO_3 thin films and dual-band electrochromic devices with excellent cyclic stability. *Applied Materials Today*, 2023, **35**: 101924.
- [7] GAO G, TAO X J, HE Y, *et al.* Electrochromic composites films composed of MoO_3 doped by tungsten atoms with remarkable response speed and color rendering efficiency via electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 2023, **640**(15): 158346.
- [8] HE Y C, LI T Z, ZHONG X L, *et al.* Lattice and electronic structure variations in critical lithium doped nickel oxide thin film for superior anode electrochromism. *Electrochimica Acta*, 2019, **316**(1): 143.
- [9] HU F, YAN B, SUN G, *et al.* Conductive polymer nanotubes for electrochromic applications. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(5): 3154.
- [10] FANG X J, WANG C W, TIAN Q Y, *et al.* Based on triphenylamine-imidazole skeleton electro-fluorochromic small organic molecules: synthesis and electrofluorochromic properties. *Materials Letters*, 2023, **333**(15): 133659.
- [11] QIU M J, ZHOU F W, SUN P, *et al.* Unveiling the electrochromic mechanism of Prussian blue by electronic transition analysis. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105148.
- [12] MA Q, CHEN J X, ZHANG H, *et al.* Dual-function self-powered electrochromic batteries with energy storage and display enabled by potential difference. *ACS Energy Letters*, 2022, **8**(1): 306.
- [13] RAO T K, ZHOU Y L, JIANG J, *et al.* Low dimensional transition metal oxide towards advanced electrochromic devices. *Nano Energy*, 2022, **100**: 107479.
- [14] GUO J J, WANG M, DONG G B, *et al.* Mechanistic insights into the coloration, evolution, and degradation of NiO_x electrochromic anodes. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(15): 8874.
- [15] KANDPAL S, BANSAL L, GHANGHASS A, *et al.* Bifunctional solid state electrochromic device using WO_3/WS_2 nanoflakes for charge storage and dual-band color modulation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(37): 12590.
- [16] DONG D M, DJAOUED H, VIENNEAU G, *et al.* Electrochromic and colorimetric properties of anodic NiO thin films: uncovering electrochromic mechanism of NiO. *Electrochimica Acta*, 2020, **335**(1): 35648.
- [17] YANG H, YU J H, SEO H J, *et al.* Improved electrochromic properties of nanoporous NiO film by NiO flake with thickness controlled by aluminum. *Applied Surface Science*, 2018, **461**(15): 88.
- [18] TIAN M H, LIU X Q, DIAO X G, *et al.* High performance PANI/ MnO_2 coral-like nanocomposite anode for flexible and robust electrochromic energy storage device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **253**: 112239.
- [19] WANG S M, JIN Y H, WANG T, *et al.* Polyoxometalate- MnO_2 film structure with bifunctional electrochromic and energy storage properties. *Journal of Materials*, 2023, **9**(2): 269.
- [20] HU J, TANG X M, DAI Q, *et al.* Layered double hydroxide membrane with high hydroxide conductivity and ion selectivity for energy storage device. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 3409.
- [21] KUMAR J, NEIBER R R, ABBAS Z, *et al.* Hierarchical NiMn-LDH hollow spheres as a promising pseudocapacitive electrode for supercapacitor application. *Micromachines*, 2023, **14**(2): 482.
- [22] GUO X L, LIU X Y, HAO X D, *et al.* Nickel-manganese layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2016, **194**(10): 179.
- [23] TANG Y Q, SHEN H M, CHENG J Q, *et al.* Fabrication of oxygen-vacancy abundant NiMn-layered double hydroxides for ultrahigh capacity supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(11): 1908223.
- [24] BAIG M M, GUL I H, AHMAD R, *et al.* One-step sonochemical synthesis of NiMn-LDH for supercapacitors and overall water splitting. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(33): 18636.
- [25] BAIG M M, MEHRAN M T, KHAN R, *et al.* Direct chemical synthesis of interlaced NiMn-LDH nanosheets on LSTN perovskite decorated Ni foam for high-performance supercapacitors. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **421**(15): 127455.
- [26] ZHANG B, YANG Y, CAI J L, *et al.* Mg doping of NiMn-LDH with a three-dimensional porous morphology for an efficient supercapacitor. *Dalton Transactions*, 2023, **52**(30): 10557.
- [27] SUN J W, WAN X Y, YANG T, *et al.* Preparation and electrochromic properties of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ films. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(12): 1434.
- [28] MURUGAN E, GOVINDARAJU S, SANTHOSHKUMAR S. Hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical behavior of NiMoO_4 nanoflower and $\text{NiMoO}_4/\text{rGO}$ nanocomposite for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2021, **392**(1): 138973.
- [29] NIU H B, HUANG J H, LI Q W, *et al.* Directly hydrothermal growth and electrochromic properties of porous NiMoO_4 nanosheet films. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(12): 1427.
- [30] REN Y, ZHOU X G, ZHANG H, *et al.* Preparation of a porous NiO array-patterned film and its enhanced electrochromic performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(18): 4952.
- [31] ZHAO L L, CHEN Z M, PENG Y Q, *et al.* High-performance complementary electrochromic energy storage device based on tungsten trioxide and manganese dioxide films. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, **32**: e00445.
- [32] ZHOU D, CHE B Y, LU X H. Rapid one-pot electrodeposition of polyaniline/manganese dioxide hybrids: a facile approach to stable high-performance anodic electrochromic materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(7): 1758.
- [33] CHAVAN H S, HOU B, JO Y, *et al.* Optimal rule-of-thumb design of nickel-vanadium oxides as an electrochromic electrode with ultrahigh capacity and ultrafast color tunability. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, **13**(48): 57403.