

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 2 月 8 日 (08.02.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/023883 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/102864
- (22) 国际申请日: 2016 年 10 月 21 日 (21.10.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2016106334999 2016年8月4日 (04.08.2016) CN
- (71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。
- (72) 发明人: 严辉(YAN, Hui); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 周

开岭(ZHOU, Kailing); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 汪浩(WANG, Hao); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 张永哲(ZHANG, Yongzhe); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SHTD IP AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR TESTING AND ANALYZING CYCLING STABILITY OF ELECTROCHROMIC MATERIAL BASED ON MULTI-CYCLE DOUBLE-STEP TIMING ANALYSIS TECHNOLOGY

(54) 发明名称: 一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试及分析方法

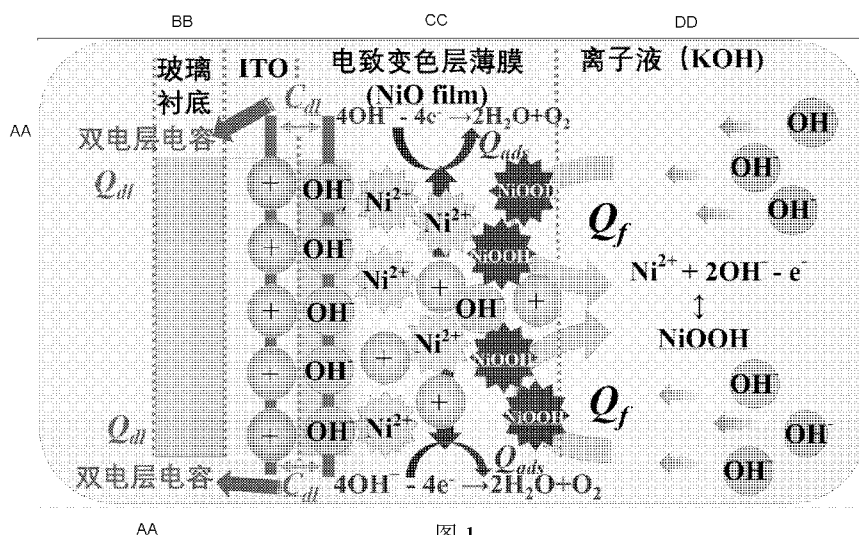


图 1

AA Electric double-layer capacitor
BB Glass substrate
CC Electrochromic film (NiO film)
DD Ionic liquid (KOH)

(57) Abstract: A method for testing and analyzing the cycling stability of an electrochromic material based on multi-cycle double-step timing analysis technology, relating to the technical field of test and analysis of functional materials. An electrochromic film is tested by multi-cycle double-step technology, a quantity of extracted charge Q_{ex} and a quantity of injected charge Q_{in} are respectively obtained by analysis, cycling reversibility value

LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

of the film, i.e., $R=Q_{ex}/Q_{in}$ can be directly obtained according to the ratio Q_{ex}/Q_{in} of the two quantities, and therefore, the requirement of researchers on the evaluation of the cycling performance of an electrochromic material can be met. According to the technology, a total response charge Q can be divided into three parts, i.e., Faraday charge Q_f , adsorption charge Q_{ads} , and electric double-layer charge Q_{dl} from the deep theoretical level. By comparing variations of Q_f and $Q_{dl}+nFAT$ in multi-cycle, the influence factors of transfer characteristics of ions and electrons in a reaction system and the cycling stability of a film are determined, so that the study and modification on the electrochromic performance and the cycling life of the film are facilitated.

(57) 摘要: 一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试及分析方法, 属于功能材料测试分析技术的领域。通过多循环双阶跃技术对电致变色薄膜进行测试, 经过分析分别得到抽出电荷量 Q_{ex} 与注入的电荷量 Q_{in} , 通过两者的比值 Q_{ex}/Q_{in} 能够直接得到薄膜循环的可逆性 $R=Q_{ex}/Q_{in}$ 值, 能够满足研究者对电致变色材料循环性能评估需求。该技术也可以从理论深层次水平将总响应电荷 Q 分成三个部分, 即拉第电荷 Q_f 、吸附电 Q_{ads} 与双电层电荷 Q_{dl} 。通过比较多循环下 Q_f 及 $Q_{dl}+nFAT$ 的变化情况, 判断出反应体系中离子、电子的传输特性及薄膜循环稳定性的影响因素, 便于对薄膜电致变色性能及循环寿命研究与改性。

一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试及分析方法

技术领域

本发明涉及一种用双阶跃计时分析技术来测试与分析电致变色材料变色机理的测试方法，属于功能材料测试分析技术的领域。

背景技术

随着工业的迅速发展,能源短缺和环境污染已成为人类社会急需解决的关键问题。发达国家将大量能源应用于建筑物的温度调节,其中空调能耗占首位。因此,采取各种措施降低能耗逐渐成为人们的共识,例如以节能和舒适要求来调节太阳光谱的智能窗,在未来建筑物中有广阔的应用前景,受到了人们的广泛关注。许多物质在受热、光照、外加电场等外界作用时,其颜色会发生变化,即产生致色现象。致变色材料是指在外界条件作用下,能连续可逆的调节太阳电磁辐射的材料,致变色可分为光致变色、热致变色、电致变色、气致变色以及光电致变色等,其中电致变色材料是近年来研究的热点之一。

电致变色是指材料在电场作用下颜色产生稳定可逆变化的现象。当材料在电化学作用下发生电子与离子的注入与抽出时,其价态和化学组分将发生变化,从而使材料的反射与透射性能改变,在外观性能上表现为颜色及透明度的可逆变化。其主要特点如下: (1) 电致变色材料中电荷的注入与抽出可以通过外界电压或电流的改变而方便地实现, 注入或抽出电荷的多少直接决定了材料的致色程度, 调节外界电压或电流可以控制电致变色材料的致色程度; (2) 通过改变电压

的极性可以方便地实现着色或消色；(3) 已着色的材料在切断电流而不发生氧化还原反应的情况下，可以保持着色状态，即具有记忆功能。电致变色薄膜的优异性能以及在节能方面的应用前景受到人们的普遍关注，符合未来智能材料的发展趋势。

电致变色材料在实际应用中应该满足以下技术要求：[1]良好的电化学氧化还原可逆性；[2]变色响应时间短；[3]变色灵敏度高；[4]循环寿命长；[5]开路记忆时间长；[6]化学稳定性好。然而当前的研究水平与实际需求仍然有很大的差距，这主要归结于电致变色薄膜在多次循环之后性能会发生严重衰减，循环次数对于电致变色材料的应用前景具有决定性的作用。众所周知，当前对于电致变色的表征技术主要是循环伏安法来观察和比较电致变色薄膜的循环性能，但是对于薄膜循环衰减性的机理分析少之又少，这主要归结于测试技术的局限性。。循环伏安法 CV 曲线能够满足研究者对于薄膜电荷存储能力，循环可逆性，电致变色效率（CE）的评估。但是，循环伏安技术无法提供关于电致变色过程电解液中薄膜所发生的变化机理等相关的信息。其次，通过对 CV 曲线求积分能够求出电致变色薄膜变色过程中所参与的电荷量。然而，根据电致变色电化学反应装置结构，电化学反应的响应电荷（Q）应该包括法拉第电荷（作用于薄膜电致变色所发生的氧化还原反应的过程）、双电层充电放电电荷（电极和电解液界面之间构成的双电层结构）、电解液中副反应过程的所消耗的电荷量。但是文献中通常将 CV 所得的电荷量完全归结于变色过程所消耗的电荷量，这对电致变色反应过程的机理产生了一种错误，错误的

根源来源于测试技术的局限性。因此，对测试技术的发展显得格外重要，这将帮助研究者正确的认识电致变色电化学反应过程中电荷反应情况，循环过程中薄膜衰减的根本原因，使得从机理入手，为提高电致变色薄膜的综合性能提供指导。

发明内容

本发明采用多循环双阶跃计时库伦法，对电致变色薄膜材料进行测试。该技术既能够满足研究者对电致变色材料循环性能量的评估需求，起到与循环伏安技术相同的评估效果。同时，该技术也可以从机理的深层次水平分别提供电致变色电化学反应过程中关于离子，电子传输属性及薄膜在循环过程中动态变化情况，便于对薄膜的电致变色性能进行研究与改性。

为实现这一目的，本发明采用电化学工作站通过多循环双阶跃计时库伦技术对电致变色薄膜进行测试得到 $Q-t$ 曲线。

一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试方法，其特征在于，通过多循环双阶跃技术对电致变色薄膜进行测试，分别计算或测得不同循环周期的抽出电荷量 Q_{ex} 与注入的电荷量 Q_{in} ，通过两者的比值 Q_{ex}/Q_{in} 能够直接得到薄膜循环的可逆性 R 值 $R=Q_{ex}/Q_{in}$ ，能够满足研究者对电致变色材料循环性能评估需求。从而可以在不需要 CV 的氧化还原峰的情况下对薄膜的可逆性进行直观的判断。

一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试分析方法，其特征在于，通过多循环双阶跃技术对电致变色薄

膜进行测试，将某一个周期之内着色或褪色时间总响应电荷 Q 分成三个部分，即法拉第电荷 Q_f 、吸附电 Q_{ads} 与双电层电荷 Q_{dl} 。通过比较多循环下 Q_f 及 $Q_{dl} + nF\Delta\Gamma$ 的变化情况，判断出反应体系中离子、电子的传输特性及薄膜循环稳定性的影响因素，便于对薄膜的电致变色性能及循环寿命进行研究与改性。

为了进一步对探究电致变色薄膜循环性能的机理，对电致变色薄膜电化学反应进行分析如下：当电致变色薄膜进行电化学反应时，消耗的电荷（即双阶跃计时分析技术中的响应电荷 Q ）来源于三部分：

第一部分，电致变色材料在电场的作用下进行可逆的氧化还原反应，反应前后呈现不同的结构价态，对光的吸收、反射作用不同，从而从宏观上表现出电场作用前后材料的颜色不同。此部分所消耗的电荷定义为法拉第电荷，用 Q_f 表示；

第二部分，任何两个不同的物相接触都会在两相间产生电势，由于工作电极与电解液之间界面在通电作用下会产生过剩的电荷、产生电荷分离，从而会形成双电层，电场的作用前后会产生双电层电容的充放电现象，充放电过程所参与的电荷量也构成了响应电荷中的一部分。此部分电荷定义为双电层电容电荷，用 Q_{dl} 表示；

第三部分，当电极电压或电流大于电解液中活性物质的电解所需要的电压或者电流值，吸附在电致变色薄膜表面的电解液活性物质将发生电解，消耗一部分电荷；因为该部分反应发生在电致变色薄膜工作电极所吸附的活性物质上，该部分电荷记为 Q_{ads} ；

因此整个 $Q-t$ 曲线中响应电荷 Q 包含以下三个方面：

$$Q = Q_f + Q_{ads} + Q_{dl} \quad (1)$$

根据计时库仑法的基本原理能够求得：

$$Q_{ads} = nFA\Gamma \quad (2)$$

$$Q_f = 2nFAC(D/\pi)^{1/2}t^{1/2} \quad (3)$$

其中， n 为电化学过程中参与电荷的数量， F 为法拉第常数， A 为电致变色工作电极的有效作用面积， Γ 为参与吸附反应中吸附在工作电极表面电解液活性物质的量， C 为电解液活性物质的浓度， D 为活性物质的扩散系数， t 为响应时间；

其中 Q 通过仪器检测到，实际 $Q_f = Q - Q_{ads} - Q_{dl}$ 。

比较等式 (1) (2) (3) 可知，通过对 $Q - t^{1/2}$ 作图能够得到以 $k = 2nFAC(D/\pi)^{1/2}$ 为斜率， $Q_{ads} + Q_{dl}$ 为截距一条直线。因此，通过数学处理能够得到实际响应电荷中 Q_f ，通过附图截距得到 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 的实际值。对一个特定的电致变色材料及电化学反应体系，法拉第电荷 Q_f 与电极的有效面积 A 成正比；若所得实际 10 个循环周期之内 Q_f 衰减超过 60%，同时 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 的实际值衰减超过 60%，则认为薄膜与衬底之间结合力差而脱落。

若相同的周期之内 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 的实际值衰减百分比大于 Q_f 衰减百分比，则认为薄膜结构的不稳定性对离子传输及活性物质吸附性量的减小，这主要来源于薄膜孔洞的减小，结构破坏，需要从材料本身进行改性处理，而不需要考虑薄膜与衬底的导电性问题。

本发明的优点：本发明能直接分析出薄膜过程中所发生的变化，得出循环性能好坏的根本原因，从而解决相应问题，具有很好的实际

应用。影响电极有效面积 A 有两个方面的因素：1、薄膜的表面形貌与薄膜结构的致密程度，多空粗糙的形貌及疏松的结构有利于电解液与工作电极直接接触，利于电化学反应过程中离子的传输，有效面积较大。2、电极基底与电致变色薄膜的界面接触电阻，薄膜的导电性越好，薄膜与基底的结合性越好，电荷传输也有利，薄膜的有效面积也就越大。

附图说明

图 1 为本发明所制备致变色薄膜进行电化学反应装置的结构图（NiO 电致变色薄膜为例）。

图 2 NiO 计时库仑法所得到的 $Q-t$ 曲线图

图 3 NiO 计时库仑法所得到的 R 图

图 4 NiO 计时库仑法所得到的 Q_f — 循环次数与 $(Q_{dl} + nF\Delta\Gamma)$ — 循环次数图

具体实施方式

下面结合附图和具体实施方式，进一步阐明本发明的实质性特点和显著优点，本发明决非仅局限于所陈述的实施例。

1). 制备电致变色薄膜，然后与电解液、参比电极、对铂片电极组合成电致变色电化学反应体系。

2). 用电化学工作站用双阶跃计时库仑法对薄膜进行多循环测量，记录电致变色薄膜多循环过程中由起始阶段到完全衰减的整个阶段的 $Q-t$ 数据；

3). 分析出 $Q-t$ 数据中 Q_{ex} 与 Q_{in} 的值，求出薄膜循环的可逆性 R

值 ($R=Q_{ex}/Q_{in}$);

4). 选取适当循环间隔的 $Q-t$ 曲线, 作 $Q-t^{1/2}$ 数学转换处理, 求出对应循环次数下 $Q-t^{1/2}$ 直线的斜率及 Q 轴截距, 分别对应 Q_f 与 $Q_{dl} + nFA\Gamma$;

4). 将所选循环次数下的 Q_f 与 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 分别对循环次数进行作图处理得到 Q_f -循环次数与 $(Q_{dl} + nFA\Gamma)$ -循环次数图;

5). 将所得到的 Q_f 及 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 随之循环次数的变化趋势及变化的先后及速率进行对比, 分析出薄膜过程中所发生的变化机理, 得出循环性能好坏的根本原因。

实施例 1

多循环双节约技术在 NiO 电致变色薄膜中的应用

1). 制备通过 sol-gel 法在 ITO 导电玻璃衬底上制备出 NiO 电致变色薄膜, 然后与 KOH 电解液、Ag/AgCl 参比电极、铂片电极作对电极组合成电致变色电化学反应体系。

2). 用电化学工作站用双阶跃计时库伦法对薄膜进行多循环测量, 如图 2 所示, 记录了 NiO 电致变色薄膜 1500 个循环过程中由起始阶段到完全衰减的整个阶段的 $Q-t$ 数据。

3). 分析出 $Q-t$ 数据中 Q_b 与 Q_c 的值, 求出薄膜循环的可逆性 R 值 ($R=Q_{ex}/Q_{in}$) 如图 3 所示。能够发现, 随着循环的进行薄膜的 R 值不断减小, 说明该薄膜具有较差的循环性能。

4). 每隔 100 个循环选取响应循环次数的 $Q-t$ 曲线, 作 $Q-t^{1/2}$ 数学转换处理, 求出对应循环次数下 $Q-t^{1/2}$ 直线的斜率及 Q 轴截距, 分

别对应 Q_f 与 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 。

4). 将所选循环次数下的 Q_f 与 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 分别对循环次数进行作图处理得到 Q_f - Cycle number 与 $(Q_{dl} + nFA\Gamma)$ - Cycle numbe 图, 如图 4 所示。

5). 将所得到的 Q_f 及 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 随循环次数的变化趋势及变化的先后及速率进行对比, 发现 Q_f 及 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 同时随着循环次数的增加在第 10 次循环发生了迅速的衰减, 根据等式 (2) (3), 说明次数薄膜的有效面积 A 在短暂的循环之后发生了快速的衰减, 这说明在基底与薄膜的结合处发生了瞬间的脱落导致薄膜的快速失效, 而在实验过程中我们也很清楚地发现了薄膜在第 10 次循环时发生了脱落现象。这说明需要通过工艺来调节薄膜与衬底的结合程度, 才能够增加薄膜的循环寿命。从图 4 可以看出来薄膜脱落, 实际也是脱落的。

权 利 要 求 书

- 1、一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性测试方法，其特征在于，通过多循环双阶跃技术对电致变色薄膜进行测试，分别计算或测得不同循环周期的抽出电荷量 Q_{ex} 与注入的电荷量 Q_{in} ，通过两者的比值 Q_{ex}/Q_{in} 能够直接得到薄膜循环的可逆性 R 值 $R=Q_{ex}/Q_{in}$ 。
- 2、一种基于多循环双阶跃计时分析技术的电致变色材料循环稳定性分析方法，其特征在于，通过多循环双阶跃技术对电致变色薄膜进行测试，将某一个周期之内着色或褪色时间总响应电荷 Q 分成三个部分，即法拉第电荷 Q_f 、吸附电 Q_{ads} 与双电层电荷 Q_{dl} ；通过比较多循环下 Q_f 及 $Q_{dl} + nF\Delta\Gamma$ 的变化情况，判断出反应体系中离子、电子的传输特性及薄膜循环稳定性的影响因素；

第一部分，电致变色材料在电场的作用下进行可逆的氧化还原反应，反应前后呈现不同的结构价态，对光的吸收、反射作用不同，从而从宏观上表现出电场作用前后材料的颜色不同；此部分所消耗的电荷定义为法拉第电荷，用 Q_f 表示；

第二部分，任何两个不同的物相接触都会在两相间产生电势，由于工作电极与电解液之间界面在通电作用下会产生过剩的电荷、产生电荷分离，从而会形成双电层，电场的作用前后会产生双电层电容的充放电现象，充放电过程所参与的电荷量也构成了响应电荷中的一部分；此部分电荷定义为双电层电容电荷，用 Q_{dl} 表示；

第三部分，当电极电压或电流大于电解液中活性物质的电解所需要的电压或者电流值，吸附在电致变色薄膜表面的电解液活性物质将发生电解，消耗一部分电荷；因为该部分反应发生在电致变色薄膜工作电极所吸附的活性物质上，该部分电荷记为 Q_{ads} 。

3、按照权利要求 2 的方法，其特征在于，

整个 Q-t 曲线中响应电荷 Q 包含以下三个方面：

$$Q = Q_f + Q_{ads} + Q_{dl} \quad (1)$$

根据计时库仑法的基本原理求得：

$$Q_{ads} = nFA\Gamma \quad (2)$$

$$Q_f = 2nFAC(D/\pi)^{1/2}t^{1/2} \quad (3)$$

其中，n 为电化学过程中参与电荷的数量，F 为法拉第常数，A 为电致变色工作电极的有效作用面积， Γ 为参与吸附反应中吸附在工作电极表面电解液活性物质的量，C 为电解液活性物质的浓度，D 为活性物质的扩散系数，t 为响应时间；

其中 Q 通过仪器检测到，实际 $Q_f = Q - Q_{ads} - Q_{dl}$ ；

比较等式 (1) (2) (3)，通过对 $Q-t^{1/2}$ 作图能够得到以 $k=2nFAC(D/\pi)^{1/2}$ 为斜率， $Q_{ads} + Q_{dl}$ 为截距一条直线；通过数学处理能够得到实际响应电荷中 Q_f ，通过截距得到 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 的实际值；对一个特定的电致变色材料及电化学反应体系，法拉第电荷 Q_f 与电极的有效面积 A 成正比；若所得实际 10 个循环周期之内 Q_f 衰减超过 60%，同时 $Q_{dl} + nFA\Gamma$ 的实际值衰减超过 60%，则认为薄膜与衬底之间结合力差而脱落。

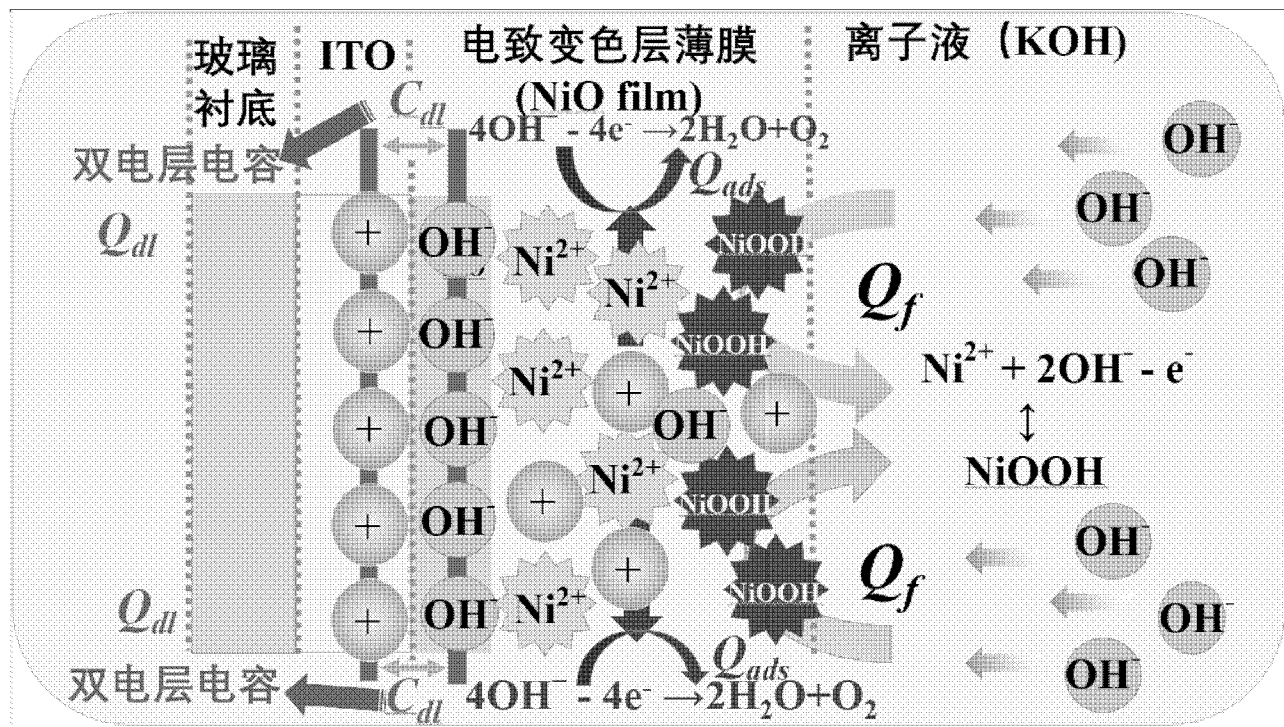


图 1

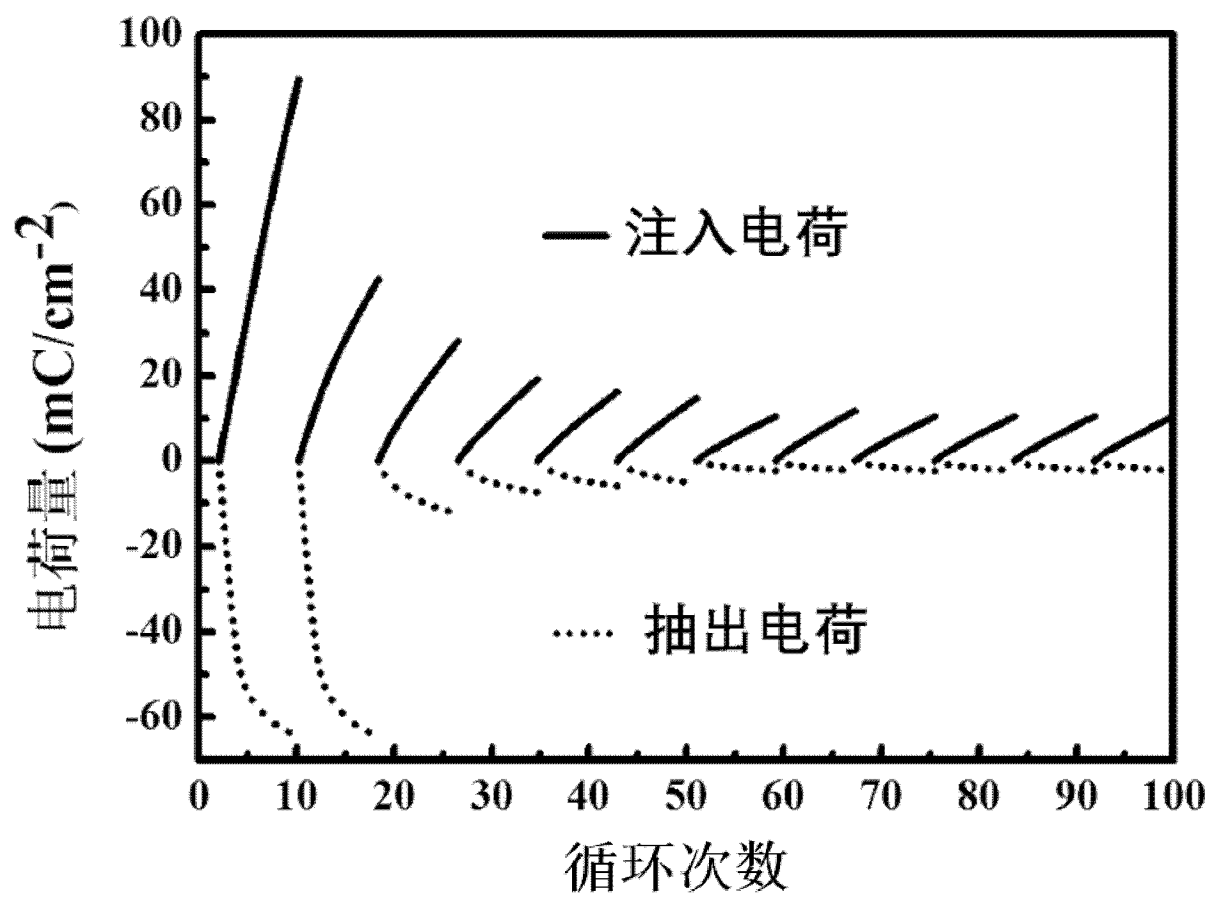


图 2

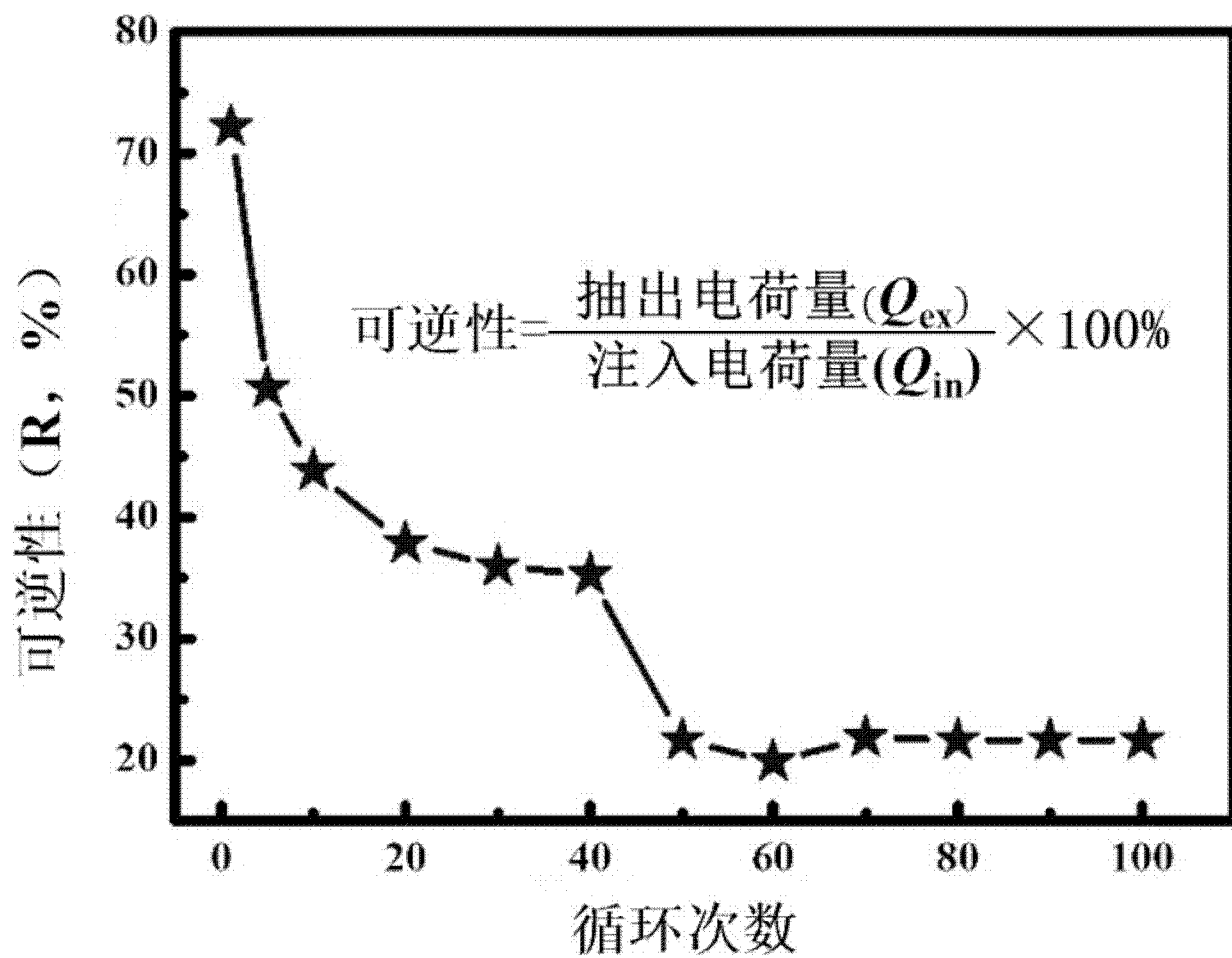


图 3

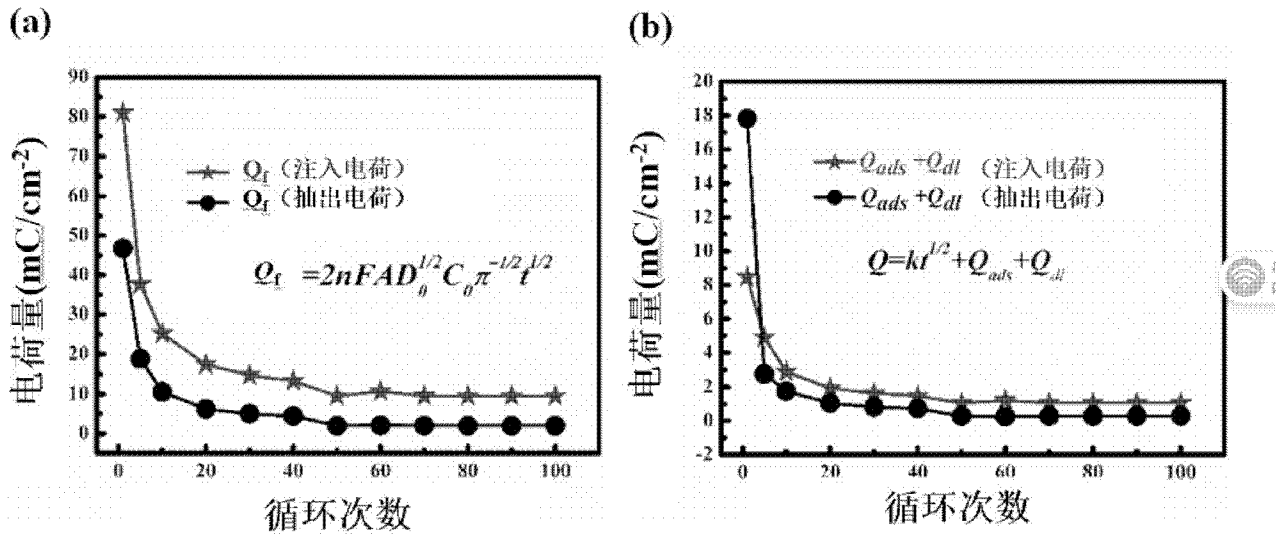


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/102864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/416 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, Web of Science: 电致变色, 循环, 电化学, 双阶跃, 双电位阶跃, 计时电流, 计时电量, 计时库伦, 法拉第电荷, 双电层, 界面, electrochromi??. electrogenerated chemiluminescence, double potential step, chronoamperometry

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	孙武珠 等, “NiO 电致变色薄膜的电化学制备和性能”, 科技导报, 31 December 2009 (31.12.2009), 27(18), (SUN, Wuzhu et al., “Fabrication of NiO Electrochromics Films by Electrodeposition and their Properties”, Science & Technology Review)	1
Y	牛微 等, “TiO ₂ 薄膜的制备及其电致变色性能”, 材料导报 B, 30 April 2014 (30.04.2014), 28(4), (NIU, Wei et al., “Preparation and Electrochromic Performance of TiO ₂ Thin Film”), non-official translation (Materials Review (B))	1
A	CN 101514958 A (QISDA CORPORATION), 26 August 2009 (26.08.2009), entire document	1-3
A	CN 105199709 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY), 30 December 2015 (30.12.2015), entire document	1-3
A	CN 105293950 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 03 February 2016 (03.02.2016), entire document	1-3
A	US 2017023513 A1 (UNIV CORNELL), 26 January 2017 (26.01.2017), entire document	1-3
A	JP 2010014558 A (UNIV TOHOKU), 21 January 2010 (21.01.2010), entire document	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 April 2017	Date of mailing of the international search report 08 May 2017
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Jing Telephone No.: (86-10) 62085648

International application No.
PCT/CN2016/102864

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/102864

A. 主题的分类

G01N 27/416(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N27/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, Web of Science, 电致变色, 循环, 电化学, 双阶跃, 双电位阶跃, 计时电流, 计时电量, 计时库伦, 法拉第电荷, 双电层, 界面, electrochromi??. electrogenerated chemiluminescence, double potential step, chronoamperometry

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	孙武珠 等. "NiO电致变色薄膜的电化学制备和性能" 《科技导报》, 第27卷, 第18期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31),	1
Y	牛微 等. "TiO2薄膜的制备及其电致变色性能" 《材料导报B》, 第28卷, 第4期, 2014年 4月 30日 (2014 - 04 - 30),	1
A	CN 101514958 A (佳世达科技股份有限公司) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 全文	1-3
A	CN 105199709 A (青岛科技大学) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-3
A	CN 105293950 A (北京工业大学) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文	1-3
A	US 2017023513 A1 (UNIV CORNELL) 2017年 1月 26日 (2017 - 01 - 26) 全文	1-3
A	JP 2010014558 A (UNIV TOHOKU) 2010年 1月 21日 (2010 - 01 - 21) 全文	1-3

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 4月 26日

国际检索报告邮寄日期

2017年 5月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张晶

电话号码 (86-10)62085648

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/102864

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101514958	A	2009年 8月 26日	CN	101514958	B	2011年 4月 20日
CN	105199709	A	2015年 12月 30日	无			
CN	105293950	A	2016年 2月 3日	无			
US	2017023513	A1	2017年 1月 26日	WO	2015153989	A1	2015年 10月 8日
JP	2010014558	A	2010年 1月 21日	JP	5176235	B2	2013年 4月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)