

NiO 电致变色薄膜的电化学制备和性能

孙武珠, 苏革, 曹立新, 柳伟, 贾波, 王景, 董征

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东青岛 266071

摘要 以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂、 NiCl_2 为主盐、 LiClO_4 为支持电解质、FTO 导电玻璃为基体, 采用恒电位电沉积的方法制备了电致变色性能良好的 NiO 薄膜。实验过程中对溶剂脱水方法、电沉积电压等实验条件进行了研究, 探索在此体系中电沉积的最佳条件, 制备出电致变色性能和附着性良好的 NiO 薄膜; 通过 X 射线衍射仪、扫描电镜、高分辨透射电镜和能谱仪等仪器, 对膜的成分、结构和厚度进行了分析; 采用紫外可见分光光度计, 对膜的透光性能进行了表征; 通过循环伏安法和双电位阶跃法, 对膜的电化学稳定性和响应时间进行研究。

关键词 电致变色; 电化学沉积; NiO 薄膜

中图分类号 O646.54

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)18-0066-05

Fabrication of NiO Electrochromics Films by Electrodeposition and Their Properties

SUN Wuzhu, SU Ge, CAO Lixin, LIU Wei, JIA Bo,
WANG Jing, DONG Zheng

*Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University
of China, Qingdao 266071, Shandong Province, China*

Abstract Electrochromism can be defined as a persistent and reversible optical transformation induced by electrochemical processes. Electrochromic (EC) materials can reversibly change their optical properties upon charge insertion/extraction, usually with low power consumption, high Coloration Efficiency (CE), and excellent memory effect under an open circuit condition. Hence they have received great attention in the past decades. EC materials can be classified into two categories as anode colored and cathode colored materials by electrochemical reaction modes. As a kind of anode colored materials, NiO is one of most attractive materials due to its high electrochromic efficiency, large dynamic range, good cyclic reversibility, and low cost. Several physical and chemical methods have been used to fabricate nickel oxide films. For example, sputter coating, vacuum evaporation, pulsed laser deposition, spray pyrolysis, sol-gel, chemical deposition and electrochemical deposition. However, the materials prepared by above methods must

subject to an post-annealing process in order to show electrochromic properties. In this paper, NiO thin films with reversible electrochromic properties are fabricated using electrochemical technique in organic solutions (N,N-dimethylformamide solution, DMF solution) controlled by potentiostatic electrolysis. Fluorine-doped tin oxide ($\text{SnO}_2\text{:F}$, FTO) glass plates are used as substrates as well as cathodes. Appropriate experimental conditions for the film deposition are chosen based on our investigation on the effect of solvent dehydration methods and electrodeposition voltages. XRD, SEM, HRTEM and EDS are employed to analyze the composition, structure and thickness of the films. Ultraviolet-visible transmission spectroscopy is applied to measure electrochromic properties of the deposited films. Cyclic voltammetry and double potential step technique are used to study the electrochromic processes.

Keywords electrochromics; electrochemical deposition; NiO thin film

0 引言

电致变色是指特定材料在一定的电场或电压作用下, 材料本身颜色或透光率发生可逆变化的现象^[1]。电致变色材料是一种新型功能材料, 具有良好的物理化学性质, 例如其光学性能在大范围连续可调、工作电压低、能耗小、有记忆功能、开路后可保持着色状态或透明状态(或称消色状态、脱色状态)、无视觉限制、工作范围宽、易于大面积制作。因此, 在显示器件、调光玻璃、信息存储等领域有着广泛的应用前景^[2], 尤其在调光玻璃方面。由玻璃和电致变色系统组成的装置, 可以根据变色薄膜的性能来调节其透射、反射和吸收等光学性能, 实现对外界热辐射和可见光的选择性透过或反

收稿日期: 2009-06-19

基金项目: 国家教育部留学回国人员科研启动基金项目

作者简介: 孙武珠, 研究方向为功能膜材料, 电子信箱: 6010266@163.com; 苏革(通信作者), 副教授, 研究方向为低维功能材料, 电子信箱: gesu@ouc.edu.cn

射,亦可阻止内部能量(如热)的扩散,从而使建筑物、交通工具等设施在夏季保持凉爽和冬季保持温暖,减少能源的大量消耗。因此,电致变色玻璃或器件可以广泛地应用于建筑、航天、交通等各方面,对于节能、环保等方面具有重要意义^[3]。

电致变色材料一般可分为阳极着色和阴极着色两类。作为一种阳极致色材料,NiO 具有着色效率高、可逆性好、响应时间短、寿命长、成本低等优点而受到科技界的高度重视^[4]。NiO 电致变色薄膜最常用的制备方法有溅射、真空蒸镀、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶技术、化学以及电化学沉积等^[5-9]。但上述方法依赖于复杂的设备和工艺技术,或需要经过后续热处理才能得到变色性能良好的薄膜。本文采用电化学沉积方法,在有机溶液中制备出的 NiO 电致变色薄膜,无须后续热处理就具有很好的电致变色性能,制备工艺更易于操作,成本得以降低,值得进一步推广。本文对所制备薄膜的结构和成分进行了分析和表征,对其电致变色性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 药品和基材的预处理

首先,将主盐 NiCl₂ 和支持电解质 Li(ClO₄)₂ (均为分析纯)经过重结晶处理,再经 150℃真空干燥处理。然后,将溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)用活化的 0.4 nm 分子筛干燥 48 h,除去所含的水分,再经过减压蒸馏去除杂质。

基底 FTO 导电玻璃的表面前处理过程是:在丙酮中超声清洗 15 min,在无水乙醇中超声清洗 15 min,用 0.5 mol/L 盐酸溶液浸泡 15 min,用去离子水冲洗后用电吹风干燥。

1.2 实验方法

样品的制备采用二电极体系,以 FTO 导电玻璃(SnO₂:F, 1.3 cm×4.5 cm)为阴极、镍片(3 cm×5 cm)为阳极接在恒压直流电源(Longwei-TPR6405D 型)上进行电沉积。

薄膜的电致变色性能采用三电极体系来检测。以镀有沉积层的导电玻璃为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。测试的溶液为 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液。着色时以沉积薄膜为阳极,脱色时以铂片电极为阳极。

1.3 结构性能检测与表征

用扫描电子显微镜(SEM,XL-30)观察薄膜的表面形貌和厚度;用 X 射线衍射分析仪(D8 ADVANVCE)和高分辨透射电镜(JEOL JEM-2100)对沉积层进行结构、物相和组成分析;用电化学工作站(CS300)对沉积层的电化学性能进行分析;用紫外-可见分光光度计(Hitachi-3010)检测和表征沉积层的透光率。

2 结果与讨论

2.1 电致变色膜的制备

N,N-二甲基甲酰胺的电化学窗口约为 4.5 V,且负电位区较宽,因此在通电电压较小的情况下 N,N-二甲基甲酰胺很稳定,不会发生反应^[10]。电沉积的过程与在水溶液中的电沉积过程相似。实验中发现,当把刚制备的薄膜样品分别放置于

0.5 mol/L 盐酸和 0.5 mol/L 硝酸银溶液中时,样品表面分别有氢气产生和黑色物质析出,说明刚刚制备的薄膜中存在金属镍,由于金属镍的活性比氢和银的活性高而将二者置换出来。因此,通电后的电极反应

阴极反应:



阳极反应:



镍在阴极上沉积,而阳极镍被氧化生成离子进入溶液。

镀液中水的含量对于有机溶液中进行薄膜的电沉积至关重要。这是由于水的电化学窗口很窄,如果含水量过高,水就会先于主盐在电极上被电解,从而影响薄膜的生成。本文尝试采用 4 种脱水方法,各种方法及其脱水效果比较见表 1。

表 1 4 种脱水方法的脱水效果比较

Table 1 Effect comparison of four Dehydration methods

脱水剂	脱水方法	沉积过程中的现象
硅胶	将干燥的硅胶加入 DMF 中,电磁搅拌 1 h,静置 24 h 后配置溶液	电沉积过程中,阴极产生大量气泡,无沉积层形成
无水氯化镁/氯化钙	将无水氯化镁/氯化钙加入 DMF 中,电磁搅拌 1 h,静置 24 h,过滤后配置溶液	电沉积过程中,阴极产生大量气泡,无沉积层形成
无水氯化镁/氯化钙	将无水氯化镁/氯化钙加入 DMF 中,电磁搅拌 1 h,静置 24 h,过滤,经减压蒸馏后配置溶液	电沉积过程中,阴极有黑色沉积层出现,伴随气体析出,沉积层疏松易脱落
分子筛	将分子筛加入 DMF 中,电磁搅拌 1 h,静置 24 h,经减压蒸馏后配置溶液	在一定电压范围内,阴极能沉积一层基体附着性良好的黑色沉积层

由表 1 可见,前 3 种脱水方法都不彻底。前 2 种进行脱水时,溶液中的水先于主盐在电极上被电解,产生大量气泡,使薄膜无法生成。其中,硅胶做脱水剂时,脱水效果最差。第 3 种脱水方法脱水后,虽然也能得到黑色镀层,但是由于微量水的存在,薄膜生成的同时水也在电极上电解,所产生的少量气泡使得镀层疏松且与基体的黏附力较差。当用分子筛为脱水剂时(表 1 中的第 4 种方法),经过减压蒸馏后配制的镀液比较符合实验的要求,并能沉积出质量较好的镀层。

适当的脱水方法确定之后(即表 1 中的第 4 种脱水方法),通过调节主盐、支持电解质的浓度以及沉积电压等参数,得到黏附性良好的沉积膜层。通过实验条件的对比,本文得到的最佳沉积条件为 25℃,2 V 电压下沉积 60 s。

2.2 沉积膜层的结构及成分

图 1 为 FTO 导电玻璃空白样(图 1(a))和在 FTO 导电玻璃上的沉积膜(图 1(b), 图 1(c)和图 1(d))的扫描电镜照片。其中,图 1(b)~图 1(d)的沉积层是在 25℃下,以 2 V 的电压进行电沉积得到的,图 1(b)和图 1(d)的沉积时间为 60 s,图 1(c)的沉积时间为 180 s。图 1(c)和图 1(d)是沉积层的横截面照片。

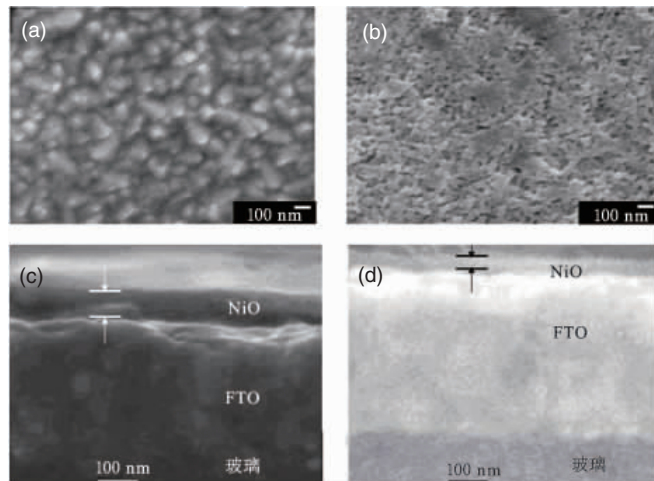


图 1 FTO 导电玻璃基底(a)和沉积膜((b)~(d))的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of a FTO glass substrate (a) and an as-deposited film ((b)~(d))

由图 1(a)可以看出,FTO 导电玻璃上的 SnO_2 结晶较好,平均晶粒尺寸约为 150 nm。比较图 1(a)和图 1(b)可以看出,沉积层非常均匀地沉积在导电玻璃上 SnO_2 膜的表面,其形貌与 SnO_2 薄膜的形貌完全不同。由图 1(c)和图 1(d)可见,膜的厚度分别为 100 nm 和 50 nm。本文还测定沉积时间分别为 30,90,120 s 样品的厚度,厚度分别约为 30,65,80 nm。可见,薄膜的厚度受到沉积时间的直接影响。

图 2 为导电玻璃空白样和导电玻璃上沉积膜的 XRD 曲线。由图 2 可见,两个谱线基本相同,都只有 SnO_2 峰,为金红石型晶体结构。由于 SnO_2 中掺杂了 F 元素,引起晶格畸变,与纯 SnO_2 相比,峰的位置稍有变化。谱线中没有与 Ni 相关的衍射峰存在,说明沉积膜或者为无定形结构,或者晶粒很小,致使与镍相关的信息检测不到。

图 3 是在 25℃时,2 V 电压下沉积 180 s 的薄膜的高分辨透射电镜图片和能谱曲线。其中,图 3(a)为能谱曲线,图 3(b)和图 3(c)为高分辨透射电镜照片。图 3(b)小图中的 1 为图 3(b)中方框部分的微区电子衍射,小图 2 为方框部分的放大照片。由图 3(a)可以看出,膜中含有镍和氧,且镍和氧的比例接近于 1:1; 碳和铜元素来自于制备高分辨电镜样品所用的铜网和碳膜。由图 3(b)中的小图 1 和 2 可知,晶粒有两个取向,对应的晶面间距分别是 0.234 1 和 0.207 5 nm, 与标准

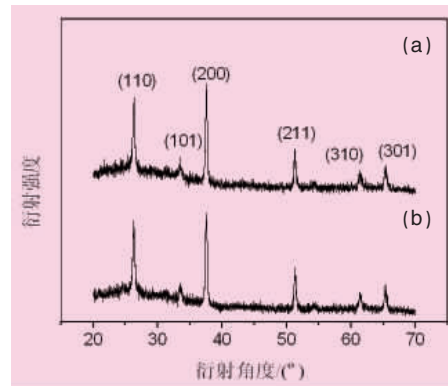


图 2 导电玻璃空白样(a)和导电玻璃上沉积膜(b)的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of a blank FTO glass (a) and an as-deposited film on FTO glass (b)

PDF 卡片中氧化镍的(111)和(200)两个晶面非常吻合。因此,膜中的 Ni 以 NiO 的多晶形式存在。由图 3(c)可以看出,氧化镍晶粒的平均尺寸在 2~7 nm。这一结果和 2.1 节中所做实验的结论并不相违背。由于晶粒尺寸非常细小而具有非常高的表面活性^[11],同时,在进行透射电镜分析时并不是原位测试,透射电镜样品的制备需要一定的时间,多种原因使膜在进行透射电镜观察前就被氧化了,即镍膜暴露在空气中被空气中的氧气氧化而转变成了 NiO。

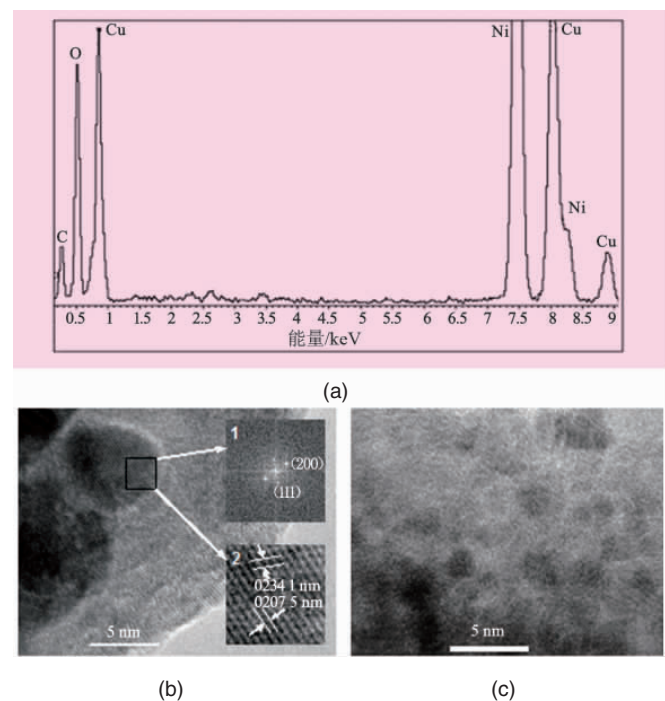


图 3 沉积 180 s 的薄膜的 EDS(a)和高分辨透射电镜图片((b),(c))

Fig. 3 EDS spectrum (a) and HRTEM images ((b) and (c)) of an as-prepared sample deposited for 180 s

到的电致变色薄膜,由表 2 可见,本文所制备的薄膜有较快的响应时间。这主要是因为膜厚度较薄,晶粒尺寸很小,减少了 OH⁻注入和抽出的阻力,使电致变色反应更易进行。另外,由表 2 还可以看出,开关电压对着色过程的影响比较大,而对脱色过程的影响较小,表现在改变开关电压时脱色态的转变时间并没有改变。这是因为脱色反应过程较容易进行,即 NiOOH 转变为 Ni(OH)₂ 比较容易,与三价镍的氧化性有关。因为三价镍具有很强的氧化性,所以在施加还原电压时,容易被还原。

为了了解热处理对薄膜的电致变色性能的影响,将厚度为 50 nm 的沉积膜在 500℃温度下进行了 2 h 的热处理。图 6 是热处理后膜层的 SEM 照片和透光率曲线。与图 3(b)比较可以看出,热处理后,晶粒显著长大,颗粒间空隙也减少。

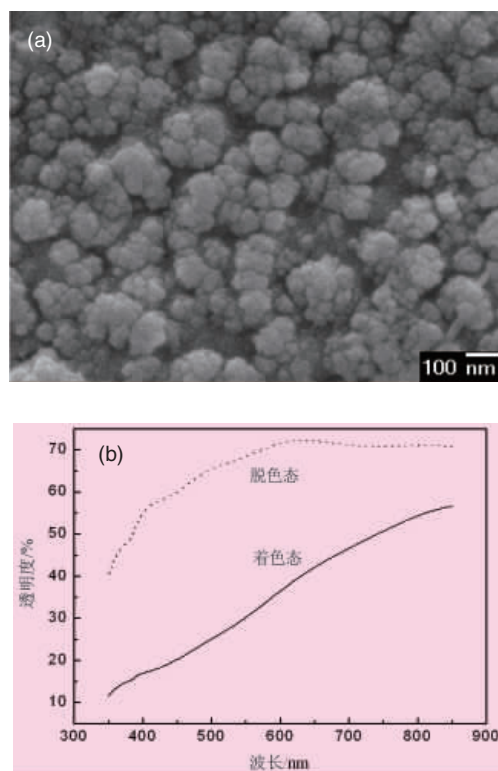


图 6 热处理后沉积膜的 SEM 照片(a)
和透光率曲线(b)

Fig. 6 SEM image (a) and transmittance curve (b)
of the films after annealing

对比图 6(b)和图 5 可以看出,经过热处理后薄膜在脱色态和着色态之间的透光率变化减小,在 550 nm 处的 ΔT 约为 40%。但是热处理前后,膜层在 350~850 nm 范围内的透光率曲线的形状并没有很大改变。这说明膜中的物质在热处理前后没有发生变化。此外,在响应时间上,热处理后的膜的响应时间变长,电致变色性能变差。这是因为在热处理后的薄膜的晶粒变大,颗粒间空隙也减少,从而增大了电致变色反应的阻力,使电致变色反应不能够充分完成所致。

3 结论

在 N,N-二甲基甲酰胺中,以 NiCl₂ 为主盐, LiClO₄ 为支持电解质,在 FTO 导电玻璃上沉积出金属 Ni 薄膜。由于所制备的 Ni 膜晶粒尺寸很小,为 2~7 nm,薄膜在空气中很快被氧化为 NiO,因此,本文中制备的电致变色薄膜不需要进行后续的热处理即可具有良好的电致变色性能。

最佳沉积条件下所制得的薄膜在 550 nm 处的着色态和脱色态之间的透光变化率可达 73%,相对透光变化率可达到 90%左右;薄膜的响应时间短,着色态和脱色态的响应时间分别为 3 和 5 s;薄膜有很好的着色效率,这些性能都优于采用其他方法所制备的 NiO 薄膜。

参考文献 (References)

- [1] Lampert C M. Chromogenic smart materials [J]. *Materials Today*, 2004, 7 (3): 28-35.
- [2] 张征林, 王怡红, 王宏, 等. 电致变色材料及应用 [J]. *电子元件与材料*, 1999, 18(1): 32-36.
Zhang Zhenglin, Wang Yihong, Wang Hong, et al. *Electronic Component and Materials*, 1999, 18(1): 32-36.
- [3] 李清华, 郭卫, 王自强, 等. 电致调光玻璃及其应用 [J]. *河南建材*, 2003, 3: 11-12.
Li Qinghua, Guo Wei, Wang Ziqiang, et al. *Henan Building Materials*, 2003, 3: 11-12.
- [4] Granqvist C G, Azens A, Isidorsson J, et al. Towards the smart window: Progress in electrochromics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 218: 273-279.
- [5] Desai J D, Min S K, Jung K D, et al. Spray pyrolytic synthesis of large area NiO_x thin films from aqueous nickel acetate solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253: 1781-1786.
- [6] Ryu H W, Choi G P, Lee W S, et al. Preferred orientations of NiO thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 4375-4377.
- [7] Vidales-Hurtado M A, Mendoza-Galván A. Optical and structural characterization of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107: 33-38.
- [8] Korosec R C, Bukovec P. Sol-gel prepared NiO thin films for electrochromic applications [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2006, 53: 136-147.
- [9] Tanaka M, Mukai M, Fujimori Y, et al. Transition metal oxide films prepared by pulsed laser deposition for atomic beam detection [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 453: 281-282.
- [10] 吴辉煌. 应用电化学基础[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2005.
Wu Huihuang. *Base of applied electrochemistry* [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2005.
- [11] 张志琨, 崔作林. 纳米技术与纳米材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
Zhang Zhikun, Cui Zuolin. *Nano-technology and nano-materials* [M]. Beijing: National Defence Industry Publishing House, 2000.
- [12] Kadam L D, Patil P S. Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 69(4): 361-369.
- [13] Tanaka M, Mukai M, Fujimori Y, et al. Transition metal oxide films prepared by pulsed laser deposition for atomic beam detection [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 281-282(1-2): 453-456.

(责任编辑 岳臣)