

# 电化学沉积非晶 $\text{NiO}_x\text{H}_y$ 膜的电致变色特性及其机理\*

冯博学 谢 亮 蔡兴民 蒋生蕊

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

甘润今

(北京机械工业学院基础部, 北京 100085)

**摘要:** 研究了用电化学方法在  $\text{SnO}_2$  基底上沉积的  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜电致变色特性, 该膜是一种富氧结构, 具有优良的变色特性, 其透射式光密度  $\Delta\text{OD}$  在可见光区可达 1 以上.  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜在  $\text{KOH}$  电解液中的电致变色行为是由质子的注入或萃取所决定.  $\text{H}^+$  注入并占据  $\text{Ni}$  空位, 会使一部分  $\text{Ni}^{3+}$  转化为  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  的减少将导致光透性增强, 这是因为  $\text{Ni}$  的  $d$  电子能级在  $\text{NiO}_6$  八面体晶场中被分裂为  $t_{2g}$  和  $e_g$  能级.  $\text{H}^+$  的注入使  $\text{Ni}^{3+}$  的  $t_{2g}$  能级被电子填满, 变为  $\text{Ni}^{2+}$ , 导致光学透明. 反之,  $\text{H}^+$  的萃取使  $t_{2g}$  能级出现空穴, 即形成  $\text{Ni}^{3+}$ , 导致光吸收.

**关键词:** 电化学沉积;  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜; 电致变色

**EEACC:** 7820J

**中图分类号:** O751

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2001)02-0193-05

## 1 引言

$\text{Ni-O}$  膜是一种 P 型半导体材料<sup>[1]</sup>, 经水合作用变为  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  后, 具有电致变色特性, 即在外加电压感应下, 具有多色性. 利用电致变色涂层制作的电致显示器件有记录(着色)、储存(去除电压、记录保存)、擦除(加反向电压可漂白)的功能, 可用作图像信息显示. 用其制作的“灵敏窗(Smart Window)”可用于光调制, 这将在现代科学技术和民用工业中有特殊的用途<sup>[2]</sup>.

近几年发现的  $\text{Ni-O}$  膜与  $\text{WO}_3$  相比, 具有成本低、显色对比度高等优点. 目前, 国际上对  $\text{Ni-O}$  膜在液态电解质中的变色性能研究取得了比较理想的结果<sup>[3,4]</sup>, 着色对比度  $C_s$  达 1/5 左右. 本文采用电化学沉积法制备均匀性好的非晶或纳米晶  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜, 并研究其变色特性, 探讨变色机理.

## 2 实验方法

### 2.1 试样制备

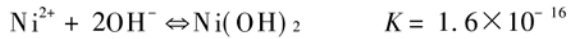
电化学沉积  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜是在自行设计的三电极系统上进行的. 系统分为两部分, 一是以恒电位仪(HDV-7C)为主的驱动部分, 以提供一个稳定的极化电位, 另一是以计算机为主的控制及数据采集部分, 即计算机产生一定的波形, 驱动恒电位仪按相应的波形动作. 数据采集是由计算机将极化电流和极化电位数字化后, 读入计算机, 这里采用 SC1151. 对 SC1151 编程, 使之产生慢速率扫描信号, 所用定时信号由计算机系统时钟获得. 三电极系统的对电极使用 Pt 电极. 参比电极选用饱和甘汞电极. 配制一定摩尔浓度比的  $\text{NiSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  混合液作为电解质, 将  $\text{SnO}_2/\text{Glass}$  作为工作电极, 放入多电极体系, 施加三角波, 开始沉积  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  薄膜. 图 1 是  $\text{SnO}_2/$

\* 国家自然科学基金(批准号 69876018)和甘肃省自然科学基金资助项目.

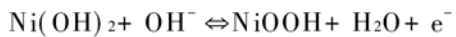
冯博学 男, 1950 年出生, 教授, 目前从事光电功能材料的研究.

2000-01-29 收到, 2000-04-24 定稿

Glass 电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4$  与  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$  ( $\text{pH} = 8$ ) 溶液中的室温下的循环伏安图, 从  $0.1 \text{ V}$  开始向阳极极化, 扫描速率为  $20 \text{ mV/s}$ . 在第一循环周期未发现氧化电流峰, 但电位在  $0.8 \text{ V}$  返回时, 观察到阴极电流峰, 这时  $\text{SnO}_2/\text{Glass}$  电极上发生如下反应:



生成的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉积在其上, 当第二周期从阳极向阴极扫描时, 观察到了阳极电流峰, 表明工作电极上发生如下反应, 使  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  变为  $\text{NiOOH}$ .



在第二周期阴极扫描时, 除  $\text{NiOOH}$  又被还原为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  外, 又有新的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉积在电极上. 在以后的多次循环中, 始终可以观察到阳极和阴极电流峰, 随着循环次数的增加, 膜在阳极极化时, 颜色逐渐加深, 说明膜在加厚.

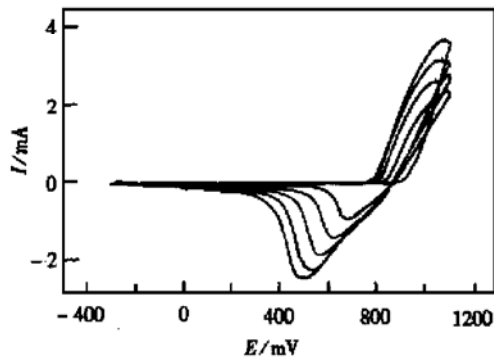


图 1 电化学制备样品时的循环伏安图  
FIG. 1 Cycle  $I$ - $V$  Characteristics of Sample Fabricated by Electrochemical Deposition

## 2.2 性能测试

采用 D/max-2400 X 射线衍射仪研究膜的结构; 采用 DLM2000 型 UV/VIS 双光束分光光度计测量其透射谱; 采用 BAS100B 电化学综合分析仪研究膜的电化学特性及电致变色的电化学过程. 其中电解池为标准的三电极系统, 计数电极为 Pt 电极, 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极, 电解质为  $0.5\text{--}1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$  溶液; 膜厚用干涉显微镜测量.

## 3 结果与讨论

对在  $\text{NiSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  浓度比为  $1:6$  的电解质中沉积的膜, 光电子能谱分析其成分为  $\text{Ni}:\text{O} = 1$

:  $2.5$  (原子), 经 Dimension310 隧道扫描显微镜观察, 确定晶粒尺寸为纳米量级. X 光小角衍射分析, 发现所制膜为  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  纳米晶态.  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  热处理的试样其着色态和漂白态的掠角衍射谱表明着色态有  $\gamma\text{-NiOOH}$  生成, 漂白态以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为主.

图 2 是  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  膜在三电极系统中所作的极化曲线 ( $I$ - $V$ ) (电解质用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$  溶液). 由图知, 从  $-600 \text{ mV}$  开始正向电位扫描时, 在  $400 \text{ mV}$  附近阳极电流开始上升, 表示阳极着色反应开始, 并在  $500 \text{ mV}$  处出现峰值, 着色态形成. 反向扫描时, 在  $500 \text{ mV}$  附近电流开始反向增大, 表示阴极褪色反应开始, 并于  $310 \text{ mV}$  处出现阴极电流峰, 漂白态形成.

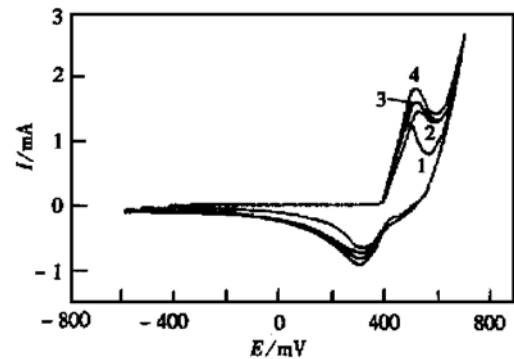


图 2 电化学沉积的  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  薄膜在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$  溶液中的循环伏安图 电解质  $\text{pH} = 12$ ; 扫描速率:  $20 \text{ mV/s}$ ;  $\text{SnO}_2$  方块电阻:  $15 \Omega/\square$ ; 电极面积:  $1.5 \text{ cm}^2$ .

FIG. 2 Cycle  $I$ - $V$  Characteristics of  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  Film

图 3 为着色态和漂白态的光透射谱. 由图可以看出, 着色态和漂白态对  $\lambda \leq 316 \text{ nm}$  的紫外光几乎全部吸收; 而对可见光, 着色态有大的吸收, 漂白态则有很好的透光性, 连同衬底一起对  $\lambda = 450 \text{ nm}$  光的透光率分别为  $6\%$  和  $62\%$ , 对  $\lambda = 650 \text{ nm}$  光的透

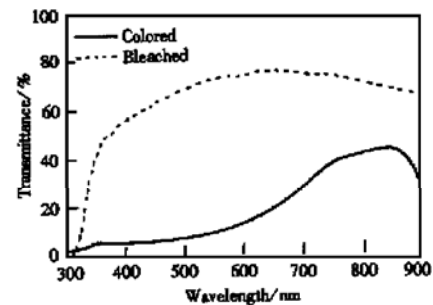


图 3 电化学沉积样品着色态与漂白态透射率谱

FIG. 3 Relation Between Transmittance and Wavelength for Sample

光率最大分别为 18% 和 75%. 由于透射光强  $I$  与入射光强  $I_0$  有如下关系<sup>[4]</sup>:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} = I_0 e^{-OD} \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为光吸收系数;  $t$  为膜厚;  $OD$  为光密度值. 定义透射式着色对比度为着色态与漂白态透射光强  $I_c$  和  $I_b$  之比<sup>[4]</sup>,

$$C_t = \frac{I_c}{I_b} = e^{-\Delta\alpha t} = e^{-\Delta OD} = e^{-\eta \Delta Q} \quad (2)$$

式中  $\Delta\alpha = \alpha_c - \alpha_b$ ,  $\Delta OD = OD_c - OD_b$  分别为着色态和漂白态的吸收系数差和光密度差.  $\Delta Q$  为着色时的电荷注入量, 其表达式为:  $\Delta Q = \int i dt$ ,  $\eta = \Delta OD / \Delta Q$  为变色效率. 利用图 3 可得透射式着色态光密度  $\Delta OD$  变化谱线(如图 4 所示), 其中  $\Delta OD = \lg(T_b/T_c)$  ( $T_b$ 、 $T_c$  分别为漂白和着色态的透射率), 由此谱线可知,  $\Delta OD$  在  $\lambda = 460\text{nm}$  处有极大值. 也就是说, NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 膜对  $\lambda = 460\text{nm}$  的可见光有最强的变色敏感性.

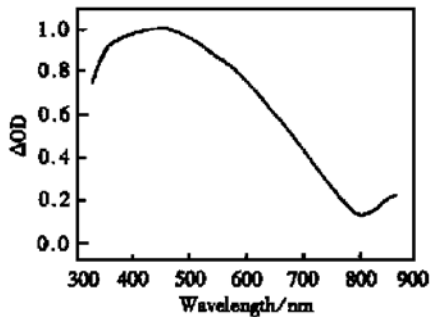


图 4 透射式光密度变化谱线

FIG. 4 Relation Between Light Transmission Density and Wavelength

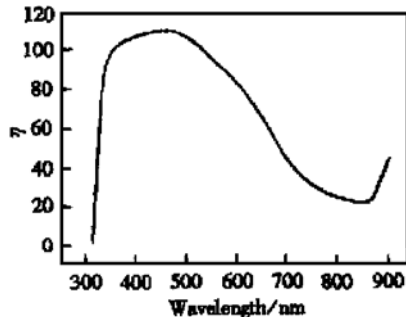


图 5 变色效率谱线

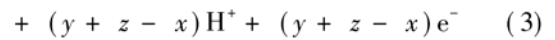
FIG. 5 Relation Between  $\eta$  and  $\lambda$

利用图 2 所示极化曲线可求得电荷注入量  $\Delta Q$

$= \int i dt = 0.021C$  (取电位扫描速率为  $20\text{mV/s}$ ), 由式(2)和图 4 可得变色效率谱,  $\eta = \Delta OD / \Delta Q$  (见图 5), 这一结果表明电沉积 NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 膜在可见光区有很高的变色效率, 特别对  $\lambda = 460\text{nm}$  的光  $\eta$  达 111.

## 4 变色机理探讨

NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 膜在不同电解质中的循环伏安曲线表明, 碱性环境是 NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 膜发生氧化还原电化学反应的必要条件. 同时, 导致其电致变色过程的有效成分是正价小离子( $\text{H}^+$ ), 因此电化学反应式应为:



即膜在正向极化时,  $\text{H}^+$  从膜中迁移出并与膜外的  $\text{OH}^-$  结合形成  $\text{H}_2\text{O}$ , 膜着色, 反之  $\text{H}^+$  注入膜中, 使其漂白.

我们用电沉积制备的 NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 膜, 经 XPS 分析, Ni 与 O 原子比是 1 : 2.5, 即  $x = y = 2.5$ , 是一种富氧结构. 这种非理想配比必然有大量的 Ni 空位形成. 化学计量的偏离, 必定涉及金属以不同氧化态存在的问题. 为保持电中性, 在  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  中每少  $\delta$  个 Ni 原子, 相应应有  $2\delta$  个  $\text{Ni}^{2+}$  氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ , 出现混合价态. 光学吸收强度取决于  $\text{Ni}^{3+}$  的浓度, 当  $\text{Ni}^{3+}$  浓度高时, 式(3)中  $z$  增大, 呈现较强的吸收, 所以混合价态的化合物颜色较深(着色态). 当  $\text{H}^+$  注入并占据膜中的 Ni 空位时, 会有一部分  $\text{Ni}^{3+}$  转化为  $\text{Ni}^{2+}$ , 使  $\text{Ni}^{3+}$  含量减少, 导致膜的颜色变浅, 透光率增加(漂白态).

NiO 晶体是 NaCl 型晶体, 也可看成是 NiO<sub>6</sub> 八面体在空间共边排列而成<sup>[5]</sup> (见图 6), 对无定形 NiO<sub>x</sub>, 这种排列则是无规则的. 八面体之间有大的通道, 有利于小离子在其中迁移, 也正是这种结构, 导致了高的离子电导率, 低的电子电导率.

由图 6 可知, 每个 Ni 原子周围有 6 个 O 原子, 而每个 O 原子被夹在两个 Ni 原子之间, 八面体具有  $O_h$  对称性. 在八面体晶场中, Ni 的一组简并  $d$  轨道分裂为  $e_g$  和  $t_{2g}$ <sup>[6]</sup> 两组轨道(见图 7),  $t_{2g}$  是三重简并的,  $e_g$  是二重简并的. 在八面体晶场中,  $t_{2g}$  轨道下降, 而  $e_g$  轨道上升. 而 O 的  $p$  能级分裂为带有  $p_b$  及  $p_{\perp}$  两部分轨道的能级. 对 NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 来说, 随着  $\text{H}^+$  的注入并占据 Ni 空位, 相当于一部分  $\text{Ni}^{3+}$  离子的  $t_{2g}$  能级被电子填满变为  $\text{Ni}^{2+}$ , 导致光透明(漂白态),

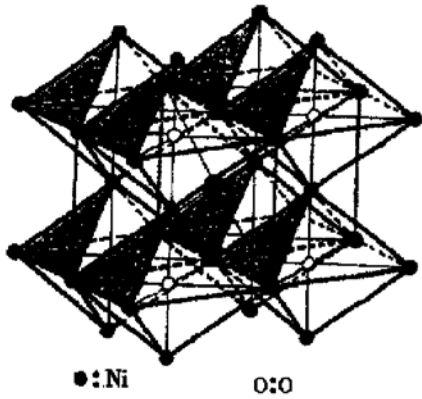


图 6 NiO 八面体示意图

FIG. 6 Schematic Diagram of Octahedron NiO

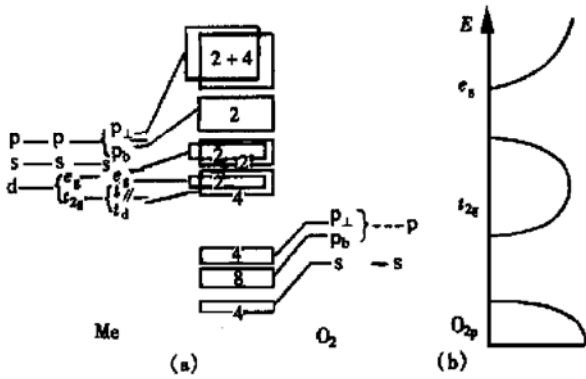


图 7 NiO 八面体晶场简并能级分裂示意图

FIG. 7 Schematic Diagram of Degenerate Energy Level Splitting for Octahedron NiO

而当  $H^+$  萃取出膜后, 即  $t_{2g}$  能级不被填满, 使  $Ni^{2+}$  变为  $Ni^{3+}$ , 导致光吸收(着色态).

### 5 结论

用电化学沉积法在  $NiSO_4$  和  $NH_4OH$  混合液中能制备出光密度  $\Delta OD > 1$  的优质变色  $NiO_xH_y$  膜.

$NiO_xH_y$  膜的变色机理应是:  $H^+$  的注入导致  $Ni^{3+}$  的减少、 $Ni^{2+}$  的增加, 引起光学透明(漂白态); 反之,  $H^+$  的萃取导致  $Ni^{3+}$  的增加, 引起光吸收(着色态).

### 参考文献

- [ 1 ] Eiji FUJII, Asushi TOMOZAWA *et al.*, Preferred Orientations of NiO Films Prepared by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: L328—L330.
- [ 2 ] C. G. Granqvist, Window Coatings for the Future, *Thin Solid Films*, 1990, **193/194**: 730—741.
- [ 3 ] Eeic L. Miller and Richard E. Rocheleau, Electrochemical and Electrochromic Behavior of Reactively Sputtered Nickel Oxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(6): 1995—2003.
- [ 4 ] S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita *et al.*, Electrochromic Properties of Sputtered Nickel-Oxide Films, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(6): 2116—2119.
- [ 5 ] C. G. Granqvist, Electrochromic Oxides: A Band Structure Approach, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994, **32**: 369—382.
- [ 6 ] FANG Shugan and ZHANG Qiren, *Physics on Crystal Color Center*, Press of Shanghai Jiaotong University, 1989.

## Electrochromic Performance and Mechanism of Noncrystalline $\text{NiO}_x\text{H}_y$ Thin Films Fabricated by Electrochemical Deposition\*

FENG Bo-xue, XIE Liang, CAI Xing-min and JANG Sheng-rui

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

GAN Run-jin

(BIM, Basic Sciences Courses, Beijing 100085, China)

**Abstract:** The electrochromic (EC) properties of the electrochemically deposited  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  thin films on glass substrates coated with  $\text{SnO}_2$  thin films were studied. The coloring and bleaching transmission rate  $C_t$  (which is the ratio of coloring light transmission density  $I_c$  to bleaching light transmission density  $I_b$ ) is found to be 1/10 in the visible spectrum. In KOH electrolyte, the EC process is just the insertion and extraction of a proton or  $\text{H}^+$ .  $\text{OH}^-$  only provides an oxidation and redoxation environment related to coloring/bleaching process. The insertion of  $\text{H}^+$  and its sequential filling the Ni vacancy will cause  $\text{Ni}^{3+}$  to turn into  $\text{Ni}^{2+}$ . The reduction of  $\text{Ni}^{3+}$  then leads to the increase of light absorbance. It is because that the  $d$  energy level splits into  $t_{2g}$  and  $e_g$  energy levels in the octahedral crystal field of  $\text{NiO}_6$ . The insertion of  $\text{H}^+$  makes  $t_{2g}$  energy level of  $\text{Ni}^{3+}$  occupied by electronics and then transparent. On the contrary, the extraction of  $\text{H}^+$  causes  $t_{2g}$  energy level to lose some electronics and form  $\text{Ni}^{3+}$ , resulting in the increase of light absorbance.

**Key words:** electrochemical deposition;  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  thin films; electrochromism

**EEACC:** 7820J

**Article ID:** 0253-4177(2001)02-0193-05

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69876018 and Natural Science Foundation of Gansu Province.

FENG Bo-xue male, professor, born in 1950, is engaged in research on optoelectronic function materials.

Received 29 January 2000, revised manuscript received 24 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics