

氧化铑电致变色薄膜的制备、结构及性能

王海红, 王 涛, 严曼明, 江志裕*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要: 采用溶胶-凝胶方法在 ITO 导电基底上制备氧化铑电致变色薄膜. 当在碱性溶液中对薄膜分别施加阴极和阳极电位时, 薄膜即呈现由亮黄到深绿的可逆变化. 采用原位 XRD、TG-DTA、IR、XPS 等方法对薄膜的结晶态、热处理过程以及膜的化学组成进行分析. 应用交流阻抗法计算了薄膜变色过程的扩散系数, 结果表明该膜基本可以用于变色器件.

关键词: 电致变色; 溶胶-凝胶法; 氧化铑薄膜

中图分类号: O 646

文献标识码: A

电致变色材料因其具有不受视角限制、驱动电压低、透光率可在大范围内调节等优点, 适合应用于建筑灵巧窗、信息显示等. 电致变色材料主要可分为两大类^[1-4], 即 Mo、W、Ni 等一类过渡金属氧化物和导电聚合物. 其中的无机材料因其抗紫外性能优于有机材料而更具优势. 但目前被研究的无机电致变色材料大多局限在无色、兰色或棕色之间的转换. 作为变色材料, 这显然不能满足实际应用的要求, 由此可见, 研究涵盖多种色彩的电致变色材料具有重要意义. 1980 年 Gottesfeld^[5]等研究了铑电极上的阳极氧化膜, 并发现其电致变色特性, 但此后有关这方面的报道甚少, 尤其是应用方面的研究至今尚未见诸文献. 本文采用溶胶-凝胶方法制备了氧化铑电致变色薄膜, 观察其电致变色性能, 并对不同温度处理的膜的结晶态和结构变化进行了测定.

1 实 验

1.1 氧化铑薄膜的制备

将 1 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液逐滴滴加到 0.02 mol L^{-1} 三氯化铑溶液(控制 NaOH : RhCl₃ 的摩尔比为 3:1)中, 使其形成一种稳定的橙黄色胶体溶液. 将 ITO (indium tin oxide) 导电玻璃(方块电阻 $12 \Omega/\square$, 由中国南玻集团股份有限公司提供)先用氢氧化钠和双氧水的混合溶液超声波清洗, 再依次用丙酮及乙醇超声清洗, 最后用二次蒸馏水冲洗干净, 放在红外灯下烘干备用. 采用滴涂法和浸渍提拉法制膜. 膜厚由滴涂量、提拉速度以及溶胶的浓度控制. 制得的膜分别在 ZK-82J 型真空干燥箱中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 JN-4 型马富炉 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h, 缓

收稿日期: 2001-12-20, 修订日期: 2002-03-01

* 通讯联系人, Tel: 86-21-65642404, E-mail: zyjiang@fudan.ac.cn

慢升温 and 降温.

1.2 薄膜的表面形态及结构分析表征

采用美国 D8 ADVANCE XRD 分析仪($\text{Cu K}\alpha$ 入射), 由原位升温法测定制备膜的晶态随热处理温度的变化. 膜的热分析测定在 PERKIN ELMER TGA7 分析仪上进行. 紫外/可见光谱在 BECKMAN DU-7 光谱仪上现场测得. 不同着色态的红外光谱在 NICOLET-360 型 FTIR 红外光谱仪上测得. 循环伏安和交流阻抗测定在 EG & G PAR M273 A 上进行, 后者交流调制电压为 5 mV, 频率范围从 100 KHz 到 1 mHz. 循环伏安和光谱变化采用 ZF-4 信号发生器和 ZF-3 恒电位仪现场测定. 所有测量均以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液为电解质, Pt 片为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 分别采用两电极和三电极体系测定其光谱变化和电化学性质. 所有试剂均为分析纯, 溶液均采用二次蒸馏水配制.

2 结果和讨论

2.1 薄膜的结构

所制薄膜颜色随热处理温度的升高而逐渐变深, 100 $^{\circ}\text{C}$ 处理的膜为亮黄色, 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 处理的膜分别为棕黄色和深棕色, 高于 300 $^{\circ}\text{C}$ 时膜呈灰黑色, 这说明膜的颜色与膜内的水分有关. 图 1 为新制备的黄色薄膜在不同温度下热处理后的透射光谱. 按文献报道, 含有 5 个水的氧化铈是黄色, 无水氧化铈是棕灰色^[6]. 将薄膜经不同温度加热后再进行原位 XRD 测定, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看到, 低温时薄膜是非晶态的, 因为除了 ITO 本身的衍射峰(2θ 为 32° 和 46°)外别无其它明显的特征峰出现, 但当温度升至 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 则显示新的衍射峰, 表明薄膜于 350 $^{\circ}\text{C}$ 下部分呈现了结晶态. 100 $^{\circ}\text{C}$ 处理的膜为亮黄色的非晶态, 而且具有较好的

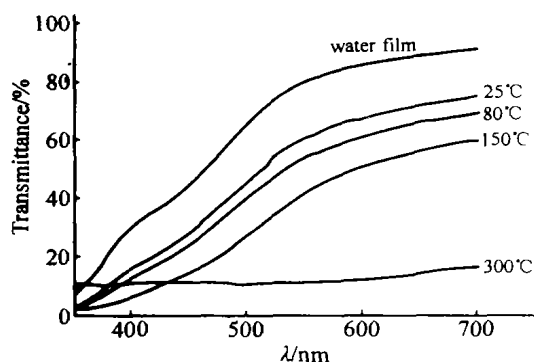


图 1 氧化铈薄膜的可见光谱随热处理温度的变化
Fig. 1 The variation of transmittance spectra for the rhodium oxide film after the treatment at different temperature

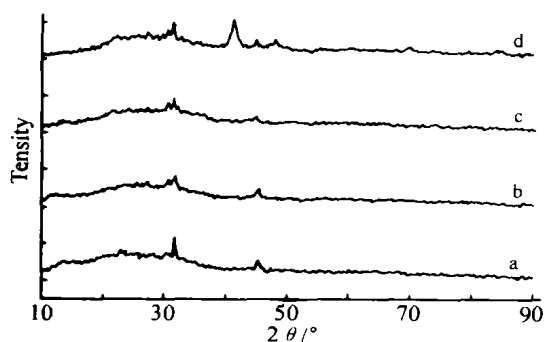


图 2 氧化铈薄膜升温原位 XRD 图(以 ITO 玻璃为基底)
(a)100 $^{\circ}\text{C}$; (b)200 $^{\circ}\text{C}$; (c)300 $^{\circ}\text{C}$; (d)350 $^{\circ}\text{C}$
Fig. 2 In situ XRD patterns of the rhodium oxide films at different temperature (a)100 $^{\circ}\text{C}$; (b) 200 $^{\circ}\text{C}$; (c)300 $^{\circ}\text{C}$; (d)350 $^{\circ}\text{C}$

附着力. 在下面的电致变色性能及电化学性能测定中均以此膜作为工作电极.

图 3 为自然晾干的干凝胶之 TG 和 DTA 曲线图. 由图可知, 100 °C 以前有部分失重, 反映了吸附水的脱除. 而在 135 °C 时出现一个失重台阶和强吸热峰, 对应于结晶体的熔化和结晶水的失去过程. 230 °C 后, 失水汽化加剧, 到 500 °C 时失重达 17.5 %, 图 3 同时示出从 100 °C 到 300 °C 在 DTA 曲线上分别出现 3 个吸热峰, 依次代表氧化铈中 3 个结晶水的逐渐失去过程. 图 4 为黄色氧化铈薄膜的 XPS 谱图. 由图可知, Rh 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 分别位于 309.3 eV 和 314.2 eV. 而文献[7]报道的无水 Rh_2O_3 中 Rh 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 分别在 308.2 eV

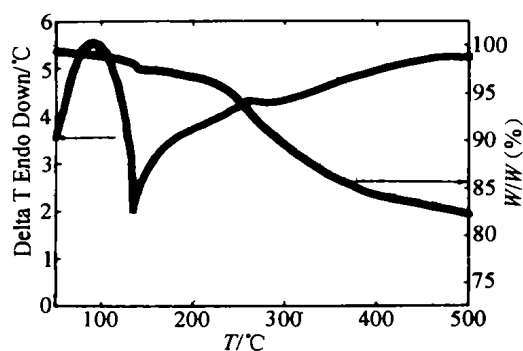


图 3 氧化铈干凝胶热分析 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of the dry rhodium oxide gel

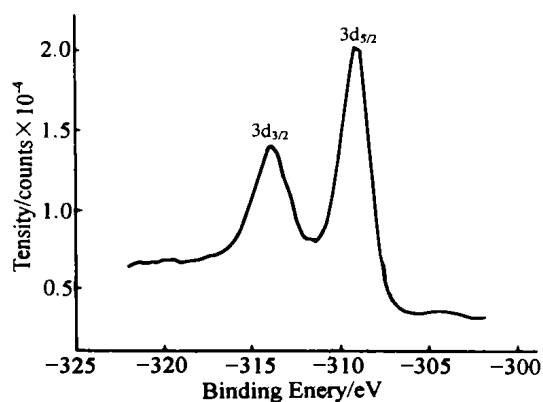


图 4 黄色氧化铈薄膜的 Rh_{3d} XPS 谱

Fig. 4 Rh_{3d} XPS spectrum of yellow rhodium oxide film

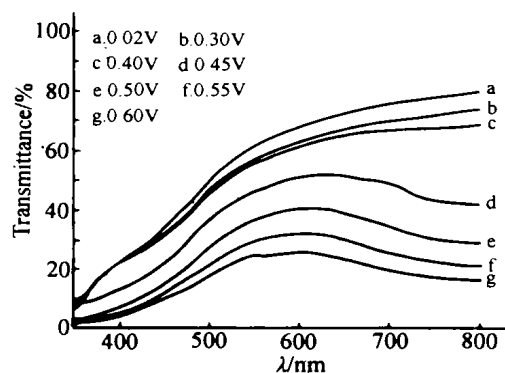


图 5 氧化铈薄膜不同电位下可见光区的透射光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of rhodium oxide film at different potential

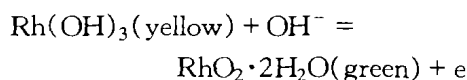
和 308.8 eV, $Rh(OH)_3$ 中 Rh 的 $3d_{5/2}$ 在 309.2 eV. 由此可以推测该薄膜的组成主要是 $Rh(OH)_3$ 或写成 $Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$.

2.2 薄膜的电致变色性能

图 5 为经 100 °C 处理的 800 nm 厚的氧化铈薄膜于不同电位下其透光率的变化曲线. 如图所见, 随着正向电位的升高, 透光率减小, 薄膜由黄色变成绿色. 循环伏安实验表明, 扫描过程中氧化铈薄膜的颜色发生明显的可逆变化. 当电位从 0 V 扫至 0.5 V 时, 薄膜颜色由亮黄变为深绿, 反向回扫, 该薄膜又由绿色恢复为黄色. 图 6 示出 300 nm 厚薄膜的循环伏安图以及同时记录的波长为 650 nm 处的透光率随扫描电位的变化. 实验中采用了较慢的扫速以减

小双层电容的充/放电电流影响,使测定的电流能基本反映出氧化铑膜在离子嵌脱过程中电荷传递反应电流的变化. 因为阳极氧化峰与氧的析出峰接近,所以图中的阳极电流峰并不明显.

图 7 为氧化铑薄膜在不同电极电位(不同颜色)下的红外光谱. 由图可知,在 0.1 V 下的黄色膜具有 $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰和 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 左右比较宽的吸收带,而在 0.5 V 下的绿色膜则于 $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 处有一宽的 O-H 伸缩吸收带,说明结晶水的状态不同. 结合 TG、DTA 和红外光谱实验数据可以认为,氧化铑的电变色过程可用下述电极反应式表示:



2.3 薄膜着色过程的扩散系数的测定

图 8(a)为氧化铑薄膜在 0.5 V 电位下的复数阻抗平面图. 其 Nyquist 曲线由两部分组成:中频区的半圆以及低频部分的直线. 从半圆的直径求得该薄膜的反应电阻为 $R_f = 278\ \Omega\ \text{cm}^2$. 由电极双电层电容 $C_d = 1/2\ \pi f R_f$ 求得 $C_d = 1\ 675\ \mu\ \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. 式中 f 为半圆部分 $-Z_{im}$ 最大值时的频率. 由 Nyquist 图低频段的直线部分可近似求算 H^+ 离子在膜内的扩散系数. 其计算公式如下: $\sigma = RT/\sqrt{2}\ An^2 F^2 C_0 D^{1/2}$ [8], 式中 σ 为 Warburg 系数,可从复数阻抗虚部 \sim 角频率的方根倒数 $Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 直线的斜率求得; A 是电极面积,此处为 $0.8\ \text{cm}^2$. C_0 是固相中质子的浓度,为 $0.029\ \text{mol}/\text{cm}^3$, n 为转移电子数, ($n=1$), R 是气体常数, F 为法拉第常数, T 和 D 分别为温度和扩散物质的扩散系数. 图 8(b)示出氧化铑在 0.5 V 电位下的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 图. 经计算图中的直线斜率为 $152\ \Omega/\text{S}^{-1/2}$, 由此得到在 0.5 V 下离子于氧化铑膜内的扩散系数约为 $2.81 \times 10^{-15}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 从 D 的数量级来看,可认为该薄膜着色过程

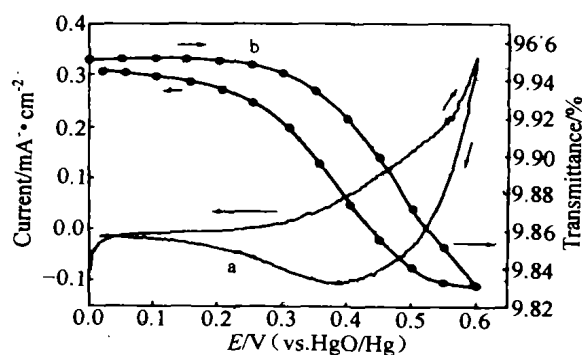


图 6 氧化铑薄膜的循环伏安曲线(a)及相应的透光率变化(b)(扫描速度:1 mV/s, $\lambda=650\ \text{nm}$)
Fig. 6 Cyclic voltammogram (a) and its variation of transmittance (b) of the rhodium oxide film, scan rate of 1 mV/s, $\lambda=650\ \text{nm}$

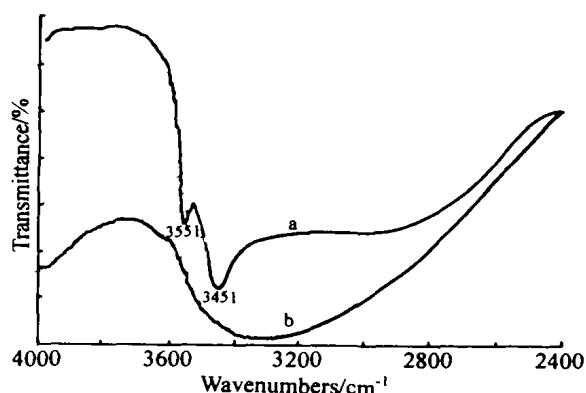


图 7 不同着色态氧化铑薄膜的红外反射图谱. (a)黄色(0.1 V); (b)绿色(0.5 V)
Fig. 7 FTIR reflect spectra of the rhodium oxide films at different color states (a)yellow (0.1 V), (b) green (0.5 V)

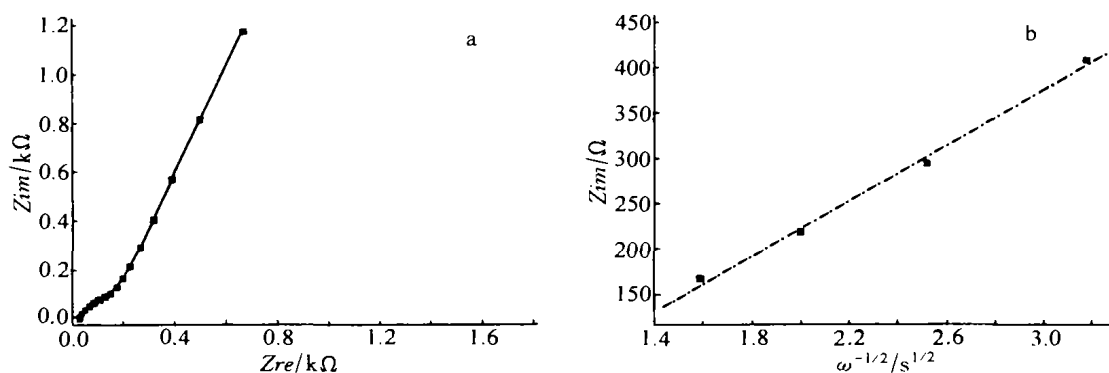


图 8 在 0.5 V 电位极化时氧化铑薄膜的 Nyquist 图(a)及 Z_{im} vs $\omega^{-1/2}$ 的曲线(b)

Fig. 8 Nyquist curve of the rhodium oxide film at potential 0.5 V(a) and the curve of Z_{im} vs $\omega^{-1/2}$ (b)

乃由离子在膜内的扩散过程所控制。

3 结论

采用溶胶-凝胶方法制备了具有双变色性质的氧化铑电致变色薄膜, 并对该薄膜的结构进行了表征, 测定了薄膜在碱性电解液中的电致变色性能, 结果表明, 薄膜具有较好的变色性和循环稳定性, 基本上可以满足制备电致变色器件的要求. 通过交流阻抗方法测定了薄膜着色过程的扩散系数.

Preparation, Structure and Properties of Electrochromic Rhodium Oxide Films

WANG Hai-hong, WANG Tao, YAN Man-ming, JIANG Zhi-yu*
(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Electrochromic rhodium oxide films were prepared on ITO substrate by sol-gel method. The films exhibited reversible two-color (bright yellow at reduction and dark green at oxidation) electrochromic behavior in alkaline solution with good cycle stability. In-situ XRD, TGA-DTA, IR, XPS methods were used for studying the structure and chemical process of the films. The diffusion coefficient during the electrochromic process was measured by electrochemical impedance spectra method. It was found that the rhodium oxide films may be suitable for the use in electrochromic devices.

Key words: Sol-gel method, Electrochromism, Rhodium oxide films

References:

- [1] Lampert C M. Towards large-area photovoltaic nanocells: experiences learned from smart window technology [J]. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 1994, 32: 307~321.
- [2] Baucke F G K. Electrochromic applications[J]. *Mat. Sci. Eng.*, 1991, B10: 285~292.
- [3] Mortimer R J. Organic electrochromic materials[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 2971~2981.
- [4] Bange K, Gambke T. Electrochromic materials for optical switching devices[J]. *Adv. Mater.*, 1990, 2: 10~16.
- [5] Gottesfeld S. The anodic rhodium oxide film: a two-color electrochromic system[J]. *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical science and technology*, 1980, 127:272~277.
- [6] John A D. Lange's Handbook of Chemistry[M]. McGraw-Hill book com., 1973. 4~109.
- [7] Roginskaya Y E, Morozova O V, Kaplan G I, et al. Thermally prepared Ti/RhO_x electrodes-I structural, electronic and surface properties[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38:2 435~2 441
- [8] Zha Q X. Introduction to kinetics of electrode process. (2nd Edn)[M]. Peking: Science Press, 1987. 282.