

文章编号: 1000-324X(2000)06-1131-05

# 锂掺杂 MoO<sub>3</sub> 薄膜的制备及电色性能的研究

章俞之, 王忠春, 快素兰, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 2000050)

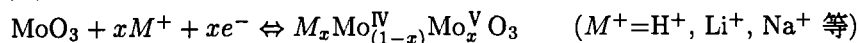
**摘 要:** 采用过氧化氢溶胶-凝胶法成功地在室温下制备了纯的 MoO<sub>3</sub> 和锂掺杂的 MoO<sub>3</sub> 薄膜. 通过 TG-DTA 热分析、FTIR 红外光谱分析、循环伏安和光学特性的测试, 研究了薄膜成膜过程中的结构转变过程和薄膜的电化学性能及电变色性能. 结果表明通过 Li<sup>+</sup> 掺杂, MoO<sub>3</sub> 溶胶的稳定性和 MoO<sub>3</sub> 薄膜的电化学循环稳定性都有了较大的提高, 且掺杂锂的 MoO<sub>3</sub> 薄膜仍具有良好的电变色性能.

**关 键 词:** MoO<sub>3</sub> 薄膜; 电致变色; 过氧化氢; 溶胶-凝胶

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

## 1 引言

自本世纪七十年代 Deb 发现了 WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 在室温下的电致变色现象以来, 人们对电致变色薄膜作为电色显示器件作了大量研究<sup>[1]</sup>. MoO<sub>3</sub> 是由 [MoO<sub>6</sub>] 八面体构架的层状结构, Mo 原子占据立方体的角顶, O 原子平分棱边, 中心原子空缺. 由无数个正八面体共用氧原子而形成的连续框架, 其中存在着广延的通道, 可以用作离子的流通渠道和嵌入位置<sup>[2]</sup>. MoO<sub>3</sub> 变色机理与 WO<sub>3</sub> 相似, 但钼青铜结构的开路记忆优于钨青铜, 且氧化较慢<sup>[3]</sup>. 此外 MoO<sub>3</sub> 在可见光区有比 WO<sub>3</sub> 更加柔和的中性色彩, 用它代替 WO<sub>3</sub> 作为电变色材料正引起研究人员的兴趣. MoO<sub>3</sub> 薄膜电致变色反应按下式进行<sup>[4]</sup>:



阳离子 M<sup>+</sup> 与 e<sup>-</sup> 同时注入后, MoO<sub>3</sub> 由无色变成深蓝色. 但 MoO<sub>3</sub> 薄膜电化学的不稳定性制约了它的应用研究<sup>[5]</sup>, 本文采用“过氧溶胶-凝胶法”在普通空气中制备了纯的及掺杂了 Li<sup>+</sup> 的 MoO<sub>3</sub> 薄膜<sup>[6,7]</sup>, 有效地提高了 MoO<sub>3</sub> 电色薄膜的实用性.

## 2 实验部分

不断搅拌的同时, 往经冷水浴的 20%~30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (A.R) 溶液中加入化学纯的钼粉, 溶解后得到桔黄色的溶液 (pH = 1~2). 通过磁力搅拌挥发去除多余的溶剂, 得到橙黄色的过氧钼酸溶胶, 以此溶胶制得纯 MoO<sub>3</sub> 薄膜. 往过氧钼酸溶胶中加入不同摩尔比的 Li<sup>+</sup> (以 LiOH·H<sub>2</sub>O 形式引入), 得到掺锂的过氧钼酸溶胶. 待溶胶达到合适粘度后, 以方阻为 11Ω 的 ITO 导电玻璃为基片, 在匀胶机上以 1500r/min 转速旋涂成膜. 将所得的薄膜置于 LC-213 鼓风干燥箱中, 在不同温度下处理 1h, 并用台阶仪测定薄膜厚度.

收稿日期: 1999-12-06, 收到修改稿日期: 2000-01-24

基金项目: 国家攀登计划 (07-01); 国家自然科学基金课题 (59782006 和 59932040) 资助项目

作者简介: 章俞之 (1972-), 女, 博士研究生.

用 TG-DTA 和 FTIR 测量凝胶到薄膜的转变过程中样品结构的变化. SEM 观察表明, 初始态及合适热处理后薄膜都很均匀平整. XRD 分析表明: 在 200°C 内处理的薄膜均为非晶态.

在 1 M LiClO<sub>4</sub> 的碳酸丙烯酯 (PC) 溶液中, 采用标准三电极方法测试薄膜的循环伏安特性. 由 ZF-3 恒电位仪提供电位, ZF-4 电位扫描发生器进行电位扫描. 扫描电压及电流由与 PC 机接口的 ZF-10 数据采集存贮器作实时记录, 采用该存贮器附带的软件, 进行有关的数据及图象处理. 用 723D 光栅分光光度计测定波长 630nm 处离子注入 / 抽出后薄膜的光学特性. 透过率测定以电解槽及内装的电解质溶液作参比.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 掺锂 MoO<sub>3</sub> 干凝胶的热重 - 差热曲线

过氧钼酸溶液很不稳定, 室温下即分解, 生成黄色沉淀, 几乎无法制得其稳定的干凝胶. 由于在过氧钼酸分子中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是以过氧根 (-O-O-) 这一二齿配体参与配位的. 加入 Li<sup>+</sup> 后, 溶液的碱性提高, 过氧根浓度增加, 因此多酸的稳定性将会提高. 当掺入 5~15mol% 的 Li<sup>+</sup> 时, 溶液并不很稳定, 在室温下保存十多小时就有沉淀生成. 当掺入量在 30~40mol%

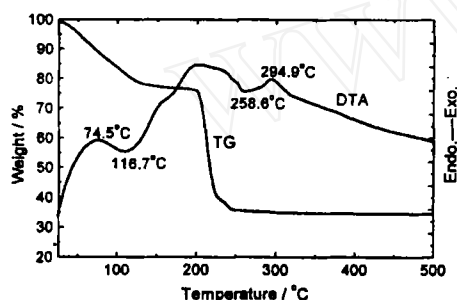


图 1 MoO<sub>3</sub>:20Li 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG and DTA curves of MoO<sub>3</sub>:20Li xerogel

时, 制得的薄膜极易失透, 严重影响薄膜的光学性能. 而掺杂锂在 20mol% 左右时, 制得的溶胶在室温下放置了一个月后仍十分稳定. 本文选择 Li<sup>+</sup> 掺入量为 20 mol% 加以讨论.

由图 1 的 DTA 曲线可见, 过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 受热在 75°C 左右分解放热, 脱去吸附水的吸热峰出现在 116°C 附近, 至 260°C 大量结合水脱去<sup>[8]</sup>, 而 295°C 处放热峰为 MoO<sub>3</sub> 晶相出现所致<sup>[9]</sup>. 凝胶失重至 270°C 左右结束.

#### 3.2 傅立叶红外转换光谱

图 2(a) 中 3541cm<sup>-1</sup> 附近的吸收为水的吸收峰, 伴随着 1622cm<sup>-1</sup> 附近水的弯折振动. 随着热处理温度的提高, 这两个位置峰的强度均在大幅度减弱, 而且峰位向低波数方向移动 (3541→3212cm<sup>-1</sup>, 1622→1418 cm<sup>-1</sup>). 图 2(b) 中 3212cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰表示此时水是以结晶水的形式存在于薄膜中, 1418 cm<sup>-1</sup> 吸收峰为 O-H 的弯曲振动. Mo = O 基团末端振动在 1000~800 cm<sup>-1</sup>, 图 2(a) 中 992、923 cm<sup>-1</sup> 均为 Mo = O 末端振动<sup>[8]</sup>. 160°C 热处理后, 992 cm<sup>-1</sup> 波位后移并加强, 923 cm<sup>-1</sup> 减弱至消失, 表明薄膜的结构进行了重排.

#### 3.3 MoO<sub>3</sub> 与 MoO<sub>3</sub>:20Li 电化学性能

薄膜的电化学稳定性由循环伏安过程来测定. 电位扫描范围选择在 -1.0~ + 1.0V, 扫描速率为 20mV/s. 图 3 给出了经不同温度热处理后薄膜 (厚度均为 600nm 左右) 的循环伏安曲线. (a) 为 120°C 下处理 1h 的纯 MoO<sub>3</sub> 薄膜, (b) 为 80°C 下处理的掺 Li<sup>+</sup> 的 MoO<sub>3</sub> 薄膜. (a) 和 (b) 第一个循环的注入电荷均较大 (分别为 30.87 mC/cm<sup>2</sup> 和 14.64 mC/cm<sup>2</sup>), 但从第二个循环开始电流下降, 随后循环趋于稳定. 稳定后 (b) 中一个循环注入电荷为 7.04mC/cm<sup>2</sup>,

而 (a) 中为  $2.93 \text{ mC/cm}^2$ , 可见  $\text{Li}^+$  掺杂薄膜的可逆电荷容量有了较大的提高. 但在低于

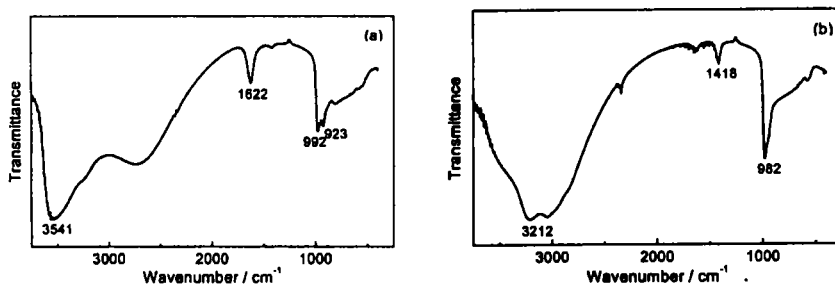


图 2  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR Spectra of  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  films

(a) as-prepared; (b) annealed at  $160^\circ\text{C}$  for 1h

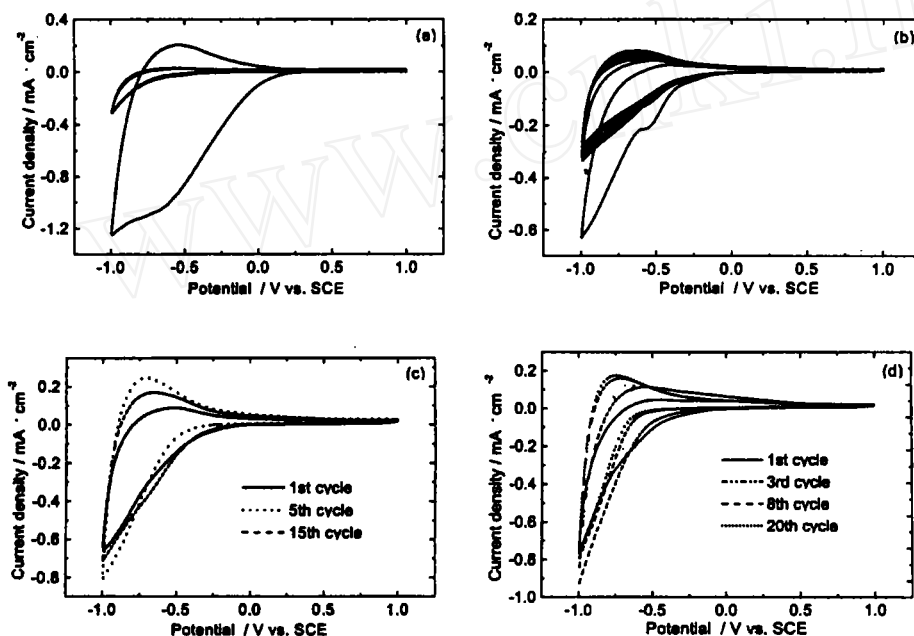


图 3 经不同温度处理  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜的循环伏安特性曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms for doped  $\text{MoO}_3$  thin films at different annealing temperatures

(a) Cyclic voltammograms of  $\text{MoO}_3$  thin film annealed at  $120^\circ\text{C}$ ; (b) Cyclic voltammograms of  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  thin film annealed at  $80^\circ\text{C}$ ; (c) Cyclic voltammograms of  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  thin film annealed at  $120^\circ\text{C}$ ; (d) Cyclic voltammograms of the  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  thin film annealed at  $160^\circ\text{C}$

$100^\circ\text{C}$  处理, 薄膜内含有大量的过氧配位体及结合水<sup>[6,10]</sup>, 有时薄膜会溶于电解液中. (c) 为在  $120^\circ\text{C}$  下处理的  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜, 稳定后循环注入电荷为  $13.76 \text{ mC/cm}^2$ ; (d) 为在  $160^\circ\text{C}$  下处理的  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜, 稳定后循环注入电荷为  $13.33 \text{ mC/cm}^2$ . 故认为高于  $100^\circ\text{C}$  热处理较合适. 在  $\text{MoO}_3$  中掺杂  $\text{Li}^+$  后,  $\text{Li}^+$  进入  $\text{MoO}_3$  钙钛矿结构  $\text{ABO}_3$  的 A 位置, 从而稳定了  $\text{MoO}_3$  结构, 进而提高了它的电化学稳定性.

图 4 记录了  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  的薄膜注入电荷密度随时间的变化 (图中的曲线是将伏安图中的

电流对时间积分后得到的). 电荷注入 / 抽出的可逆程度, 可通过分析一个循环中注入的电量与抽出的电量之比来比较.  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜第一个循环只有 20% 的电荷抽出, 随后电荷抽出量逐渐增多, 至第五个循环已有 59% 可抽出, 至第十个循环有 78% 的电荷可抽出. 这是由于原始  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜存在许多不可逆空位, 开始时注入的  $\text{Li}^+$  离子填充了这些位置. 随着不可逆空位的减少和  $\text{MoO}_3$  结构的稳定, 相应地  $\text{Li}^+$  离子注入 / 抽出的可逆程度有所提高, 增强了  $\text{Li}^+$  离子的传递量.

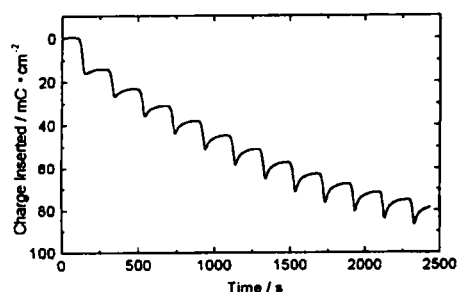


图 4  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜的注入电荷密度随时间的变化

Fig. 4 Inserted charge as a function of time for  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  film annealed at  $160^\circ\text{C}$

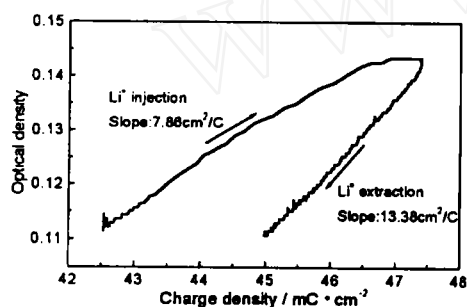


图 5  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜在循环伏安过程中 630nm 处的光学密度随电荷密度的变化

Fig. 5 Optical density at 630 nm as a function of charge density during the electrochemical cycling process

图 5 为经  $120^\circ\text{C}$  处理的薄膜经十次循环伏安实验后的一个循环, 在 630nm 处的光学密度随注入 / 抽出电量的变化. 注入抽出的电量基本上呈线性变化. 薄膜呈阴极着色, 对应注入和抽出过程的斜率分别为  $7.86\text{cm}^2/\text{C}$  和  $13.38\text{cm}^2/\text{C}$ , 即为薄膜着色效率和漂白效率. 表明该薄膜具有较好的电变色性能.

图 6 示出了经  $120^\circ\text{C}$  处理 1h 的  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜在可见光区的变色特性. 薄膜初始为无色, 将其在  $-1\text{V}$  下偏压 1min 后, 呈深蓝黑色的着色态. 漂白态是将其再于  $+1\text{V}$  下偏压 1min 获得. 结果表明  $\text{MoO}_3:\text{Li}$  薄膜具有较强的阴极着色效应, 漂白态与着色态在可见光的变化率  $\Delta T$  约为 20%~30%, 变色幅度较大, 仍为较好的电变色材料.

### 3.4 $\text{MoO}_3:20\text{Li}$ 薄膜的电变色特性

电致变色材料的变色能力通常用着色效率来衡量. 一般将光学密度 ( $OD$ ) 和着色效率 ( $\eta$ ) 分别定义为  $OD = \lg(1/T)$  和  $\eta = \Delta OD/Q$ , 其中  $T$  为薄膜在某一波长下的透过率,  $\Delta OD$  为薄膜在离子注入过程中的光学密度变化,  $Q$  为注入的电荷密度.  $\eta$  为正值时为阴极着色.

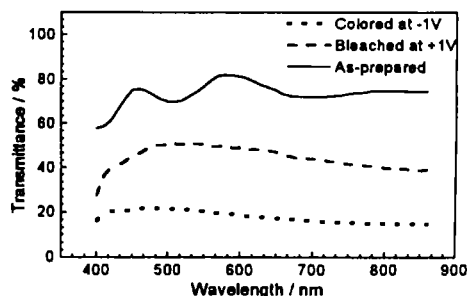


图 6 经  $120^\circ\text{C}$  处理 1h 所得  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  薄膜在不同状态下的透过率特性

Fig. 6 Transmittance spectra for the  $120^\circ\text{C}$ -treated  $\text{MoO}_3:20\text{Li}$  film at different states

## 4 结论

采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  在室温下通过 20mol% $\text{Li}^+$  掺杂制得的  $\text{MoO}_3$  薄膜, 具有较好的热学、电化学稳定性. 且  $\text{Li}^+$  离子的掺入大大提高了  $\text{MoO}_3$  薄膜的电荷注入容量, 并增强其离子注入 / 抽出的可逆性. 实验得出,  $\text{MoO}_3\text{:Li}$  仍为可实用的电变色材料.

## 参考文献:

- [1] Granqvist C G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1995
- [2] Machida Ken-ichi, Enyo Michio, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 1169-1175.
- [3] Guay Daniel, Tourillon Gérard, Laperrière Guylaine, *et al. J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 7718-7724.
- [4] Monk Paul M S, Ali Tejmeh, Partridge Robert D. *Solid State Ionics*, 1995, **80**: 75-85.
- [5] Wang Zhongchun, Chen Xiaofeng, Hu Xingfang, *SPIE Vol. 3175*: 247-250.
- [6] Hinokuma K, Ogasawara K, Kishimoto A, *et al. Solid State Ionics*, 1992, **53-56**: 507-512.
- [7] Hinokuma Koichiro, Kishimoto Akira, Kudo Tetsuichi. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141** (4): 876-879.
- [8] Wang Zhongchun, Hu Xingfang. *Thin Solid Films*, 1999, **352**: 62-65.
- [9] Guerfi A, Paynter R W, Dao LéH. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (10): 3457-3464.
- [10] Yamanaka K, Okamoto H, Kidou H, *et al. J. Appl. Phys.*, 1986, **25**: 1420-1423.

## Fabrication and Electrochromic Properties of Li-doped $\text{MoO}_3$ Films

ZHANG Yu-Zhi, WANG Zhong-Chun, KUAI Su-Lan, HU Xing-Fang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050 China)

**Abstract:** The pure and Li-doped  $\text{MoO}_3$  thin films were successfully fabricated by the hydrogen peroxide sol-gel process at room temperature. The structural transformation in process of the film formation was studied by using TG-DTA and FTIR. The electrochemical and electrochromic properties of the films were studied by cyclic voltammetry and optical spectra. The results show that Li-doped  $\text{MoO}_3$  sol possesses an excellent stability and the Li-doped  $\text{MoO}_3$  films exhibit an improved electrochemical cyclic stability with a pronounced electrochromic performance.

**Key words**  $\text{MoO}_3$  films; electrochromic;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; sol-gel