

# 过渡金属氧化物光电变色现象的研究及其应用

姚建年

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**[摘要]** 概述过渡金属氧化物电致变色和光致变色研究的发展现状, 总结该领域在基础和应用研究方面获得的结果; 着重介绍作者利用光化学反应和电化学反应的组合来研究变色材料的工作。

**[关键词]** 光电变色, 薄膜, 过渡金属氧化物

电致变色现象很早就被人们熟知, 但是由于其颜色变化要求很高温度, 没有实用价值, 一直不被人们所重视。本世纪 70 年代, S. K. Deb 教授首次发现了氧化钨和氧化钼半导体在室温下的电致变色现象, 并提出了世界上第一个实用型电致变色器件<sup>[1]</sup>。过渡金属氧化物变色材料的研究引起了国际上的广泛关注, 成了近年来材料科学领域内的一个新热点。在应用研究方面, 开发出了一些实用性器件, 如日本的玻璃生产厂家做出了电致变色调光玻璃和汽车防眩镜; 有的证券公司已采用电色器件作为股票行情显示器; 日本凸版印刷公司与四国电力公司合作, 研制了高压线的漏电检测器。此外, 利用电致变色设计成的可调光太阳镜也已上市 (见图 1)<sup>[2]</sup>。

在基础研究方面, 各国科学家进行了多项研究, 发表了大量论文。在变色反应机理方面有较多的工作和积累, 电致变色材料的研究<sup>[3-21]</sup>大部分集中在过渡金属化合物; 与此相比, 过渡金属氧化物光致变色的基础研究发展得不快, 发表的论文数较少<sup>[22-24]</sup>, 实用化进程缓慢。

近几年来, 我们系统地研究了过渡金属氧化物薄膜的光致变色特性。在此基础上, 利用光化学反应与电化学反应的组合, 研究了过渡金属氧化物薄膜的光电变色 (Photo-Electrochromism) 反应特性并应用于开发新型记录材料、画像显示材料、传感材料、激光印刷材料等, 在基础研究和应用研究中都做出了特色, 概括起来有以下几个方面。

## 1 对 $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ 等过渡金属氧化物薄膜的光电变色特性的基础性研究

在研究了其电致变色和光致变色的反应机理基础上, 对这些过渡金属氧化物半导体薄膜的光致变色反应及电致变色反应提出了合理的反应机理<sup>[25]</sup>。我们探讨了各种醇类 (作为还原

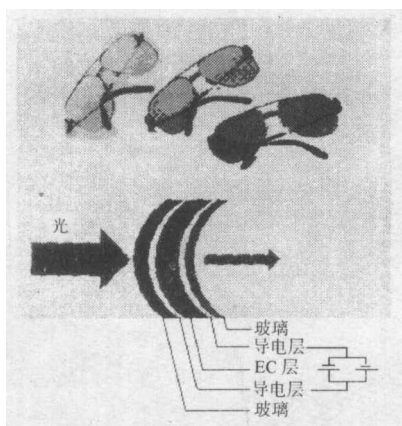
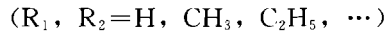
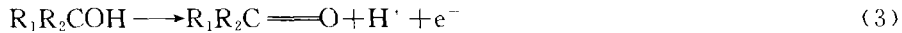


图 1 电致变色可调光太阳镜

本文于 1995 年 12 月 4 日收到。

剂)对  $\text{MoO}_3$  半导体薄膜的光照反应的影响,研究表明,醇对其光致变色反应具有增幅作用,增幅大小因醇类而异(乙醇>甲醇>丙醇)。综合分析各种实验数据,我们对该光致变色反应提出以下的反应机理,即:



这一反应机理可以用来设计开发醇类传感器。

## 2 $\text{MoO}_3$ 半导体薄膜的电解增幅现象

利用光致变色与电致变色反应的组合发现,经光照过的  $\text{MoO}_3$  半导体薄膜具有电解增幅的新现象<sup>[25-27]</sup>。图2中的曲线a是真空蒸镀  $\text{MoO}_3$  薄膜的吸收光谱。将该薄膜的一部分照射紫外光,由于发生了光致变色反应而发色,其吸收光谱为曲线b。然后,将薄膜全部置于电解质溶液中加上负电压,于是,未照射紫外光的部分只是稍稍变成浅蓝色(吸收光谱为曲线c);而照射过紫外光的部分发生了强发色反应,其吸收光谱为曲线d。这一现象被命名为电解增幅效应。我们生活中拍下来的照片的底片显影,是因为摄影时生成的银核的催化作用而产生了很大的增幅(其倍率为  $10^8$ ),从而得到了高感度的画像。图2中的增幅  $\alpha$  (为5—6倍)虽然很小,但作为一种新的显影现象来研究是很有意义的。

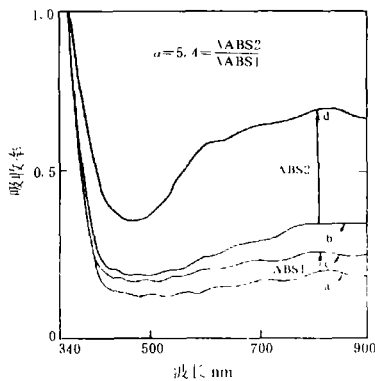


图2  $\text{MoO}_3$  半导体薄膜电解增幅效应

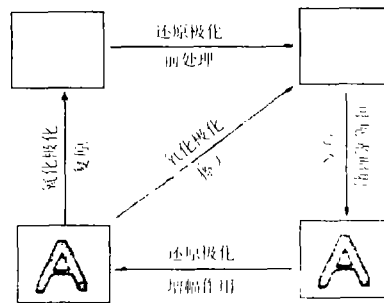


图3 可见光变色效应

## 3 可见光变色效应<sup>[28]</sup>

真空蒸镀  $\text{MoO}_3$  薄膜是无色的,如图2a所示,它在可见光区域没有吸收。但是当我们事先用阴极极化使其微弱发色后再照射可见光时,则如图3所示,薄膜发色效果很强。而利用半导体能带的光激发反应使薄膜微弱发色的场合,却观测不到这样的现象。也就是说,只有在用电致变色进行前处理时才能得到可见光发色的结果。这一研究成果的部分数据在《Nature》上发表后,引起了世界同行的好评和重视。可见光变色效应的发现,推动了过渡金属氧化物光致变色的基础研究,解决了利用光致变色进行记录时必须使用紫外光(即光源限

制)的问题,使该材料光致变色记录方式的研究向实用化方向迈进了一大步。该成果已被收入1994年日本电化学协会编写的《先端电气化学》一书中。

#### 4 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等半导体薄膜的光致变色及电致变色特性

完成了对  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ <sup>[29]</sup>,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[30]</sup> 等半导体薄膜的光致变色特性及电致变色特性的研究,并利用其光致变色特性研究了气体传感器。我们发现,  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  混合薄膜的光致变色效率较高,是单纯  $\text{WO}_3$  薄膜的1.5倍,是单纯  $\text{MoO}_3$  薄膜的2.7倍。这一结果表明,利用这种混合膜的光致变色反应特性完全有希望开发出高灵敏度的酒精传感器。

同样,对  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  半导体薄膜进行了系统地光致变色和电致变色特性的研究,提出了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  半导体在乙醇气体存在下的紫外光照射反应存在着变色和消色两个竞争反应的机理。

#### 5 电解沉积制膜法<sup>[31]</sup>

开发出光致变色和电致变色特性很好的电解沉积法,具有成本低、可大面积制作、用电量少、可以简单地控制薄膜厚度等特点。该方法的研究是材料走向实用化、商品化的一个重要步骤。我们已成功研究出制备具有良好光致变色和电致变色特性的  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  薄膜的电解沉积制膜法。

#### 6 记忆效应

用自旋镀膜法在导电性透明电极上做成  $\text{MoO}_3$  薄膜,对该薄膜的一部分进行紫外光照射时,照射的部分变为蓝色,放置一两天后,蓝色自动消去。这样,继续放置一段时间后,再对薄膜全体照射紫外光时,发现以前照过的地方比起没照过的地方发色更浓,即几天前得到的画面被记忆下来了,这一现象称为记忆效应。这是因为薄膜在空气中照射紫外光时,膜中含有的过氧化物基发生了分解,使得其光照部分的光致变色特性得到提高。图4是该记忆效应的示意图。

21世纪将是光的时代,光功能材料正越来越受到人们的青睐。与此同时,过渡金属氧化物光电变色的研究在理论上将更加成熟,在应用上,特别是在高科技领域前景也将更加广阔。

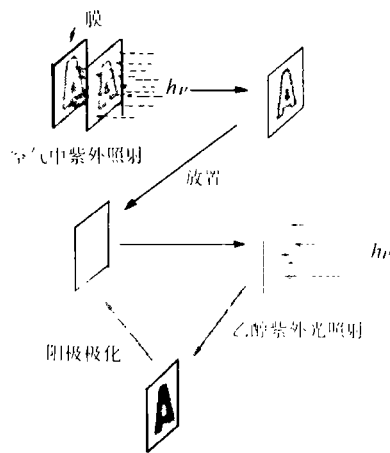


图4 记忆效应示意图

#### 参 考 文 献

- [1] Deb S K. Philos. Mag., 1973, 27: 807.
- [2] 日本电化学学会编. 先端电气化学. 丸善出版社出版, 1994年, 附图第四页.
- [3] Faughnan B W, Crandall R S, Hyman P M. RCA Rev., 1975, 36: 177.
- [4] Shizukuishi M, Shimizu I, Inoue E. Jpn. J. Appl. Phys., 1981, 20: 575.
- [5] Stocker H J et al. J. Appl. Phys., 1979, 50: 2993.

- [6] Colton R J, Guzman A M, Rabalais J W. J. Appl. Phys., 1978, **49**: 409.
- [7] Yoshiike N, Kondo S. J. Electrochem. Soc., 1983, **130**: 2283.
- [8] Oh T, Miyauchi K, Uehara K. J. Appl. Phys., 1982, **53**: 1823.
- [9] Hiruta Y, Kitao M, Yamada S. Jpn. J. Appl. Phys., 1984, **23**: 1624.
- [10] Fleisch T H, Mains G J. J. Chem. Phys., 1982, **76**: 785.
- [11] Arnoldussen T C. J. Electrochem. Soc., 1976, **123**: 527.
- [12] Pichat P, Mozzanega M, Hoang-Van C. J. Phys. Chem., 1988, **92**: 467.
- [13] Sato S. Oyobuturi, 1987, **47**: 656.
- [14] Yoshino T, Baba N, Fota K. Nippon Kagaku Kaishi, 1988, **9**: 1525.
- [15] Gottesfeld S, Macintyre J P E. J. Electrochem. Soc., 1979, **126** (5): 1077.
- [16] Sato S, Seino Y. Shinku, 1981, **24**: 36.
- [17] Ohzuku T, Hirai T. Electrochem. Acta, 1982, **27**: 1263.
- [18] Gottesfeld S. J. Electrochem. Soc., 1980, **127**: 272.
- [19] Mohapatra S K, Wagner S. J. Appl. Phys., 1979, **50**: 5001.
- [20] Svensson J S E M, Granguist C G. Appl. Phys. Lett., 1986, **49**: 1566.
- [21] 西山直树, 森崎重喜, 马场宣良. 日本电化学杂志, 1988, **56**: 985.
- [22] 会川义宽等. 日本电化学杂志, 1984, **52** (12): 853.
- [23] Fleisch T H, Mains G J. J. Chem. Phys., 1982, **76** (2): 780.
- [24] Pichat P, Hoang-Van C. J. Phys. Chem., 1988, **92**: 467.
- [25] Yao J N, Loo B H, Fujishima A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1990, **94**: 13.
- [26] Yao J N et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1991, **95**: 557.
- [27] Loo B H, Yao J N et al. Applied Surface Science, 1994, **81**: 175.
- [28] Yao J N, Hashimoto K, Fujishima A. Nature, 1992, **355**: 624.
- [29] Yao J N et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1991, **95**: 554.
- [30] Yao J N et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1992, **96**: 699.
- [31] Yao J N et al. J. Electroanal. Chem., 1992, **90**: 263.

## PHOTO-ELECTROCHROMIC PHENOMENA OF TRANSITIONAL METAL OXIDES AND ITS APPLICATION

Yao Jiannian

(*Institute of Photographic Chemistry, CAS, Beijing 100101*)

**Abstract** Transitional metal oxides can be colored deeply with an applied electric field (electrochromism) or with an optical irradiation of appropriate energy (photochromism). These processes have received considerable attention because of their potential applications in information storage, display and sensor devices. Consequently, many different types of transitional metal oxides have been investigated. This paper reviews the latest developments and the scope of electrochromism and photochromism of these materials.

**Key words** photo-electrochromism, thin-film, transitional-metal-oxide