

十周年专栏

氢致变色镁基功能薄膜研究进展

彭立明^{1,2}, 刘 越^{1,2}, 陈 娟^{1,2}, 丁文江^{1,2}

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2. 上海交通大学材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘 要: 氢致变色薄膜是一种新型功能材料, 其以具有可逆吸放氢特性的复合薄膜为核心, 通过氢化和脱氢实现透明态和反射态之间的转换, 对可见及红外波段光谱都具有智能调控性, 因而可被广泛应用于智能调光节能窗和氢气传感器等领域。镁具有较高的储氢能力, 而且产量丰富, 易与多种元素复合, 这些优势使得镁基材料在氢能源方面发挥着越来越重要的作用。镁基薄膜器件具有结构简单、响应速度快、光学调控范围广和可持续性等优点, 是目前主要的氢致变色功能薄膜材料。综述了氢致变色镁基薄膜在智能窗和光纤传感器领域的研发过程、变色原理以及复合体系, 同时对研究现状中存在的各类问题和改性机制进行了简要分析, 并就氢致变色镁基薄膜材料的发展趋势进行了展望。

关键词: 氢致变色; 镁基薄膜; 可逆转换; 智能窗; 光纤传感

中图分类号: TK91; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)12-0970-08

Research Progress of Hydrogen-Chromic Magnesium-Based Thin Films

PENG Liming^{1,2}, LIU Yue^{1,2}, CHEN Juan^{1,2}, DING Wenjiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As a new functional material, hydrogen-chromic film is mainly composed of a core composite film with reversible hydrogen storage property. It converts between transparent and reflective states through hydrogenation and dehydrogenation, regulates light at the visible and infrared spectrum intelligently. Therefore, it is widely used in smart switchable energy-saving window and hydrogen sensor. Magnesium has high hydrogen storage capacity and abundant output, then it is easy to be combined with various elements, these characteristics make magnesium-based materials play an important role in hydrogen energy application. The magnesium-based thin film device has the advantages such as simple structure, rapid response, wide optical control range and strong sustainability, it is the main hydrogen-chromic film material currently. This paper reviews the research process of hydrogen-chromic magnesium-based films, including their development, color change principle and composite system in the fields of smart window and optic fiber sensor, meanwhile, the current problems and modification mechanisms during the research status are also briefly analyzed, then their future developments are prospected.

Key words: hydrogen-chromic; magnesium-based film; reversible conversion; smart window; optic fiber sensor

收稿日期: 2018-10-22

基金项目: 科技部国家重点研发专项(2016YFB0301001); 高等学校学科创新引智计划(B16032)

第一作者: 彭立明, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 彭立明, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师, Email: plm616@sjtu.edu.cn

丁文江, 男, 1953 年生, 中国工程院院士, 博士生导师, Email: wjdjng@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.12.03

1 前言

氢能作为一种高效、清洁、可再生的二次能源, 已经历了半个世纪的研究, 在航空助推器和燃料电池等先进领域已经有了广泛的应用。20 世纪末, Huiberts 等^[1]报道了“氢致转变”现象, 其中提到了一种因氢化致使光学透过率提高的功能薄膜, 且适当改变环境气氛可使薄膜再次回复到氢化前的反射态。整个可逆反应过程

中,薄膜的各项光学性能都在发生变化,同时,薄膜呈现的颜色也会“因材施教”。基于“氢致变色”现象的光纤传感器^[2, 3]和智能调光玻璃^[4, 5]研究也因此得以迅速发展。

具有“氢致变色”特性的薄膜材料最初以纯稀土金属为主^[6-9],如镧元素,但由于其氢化物的稳定性较差、可见光透过率低、调控光学范围较小,在其实际应用中还存在一些局限。因此,寻找氢化时具有更高可见光透过率、脱氢时具有更高反射率的薄膜材料已成为“氢致变色”薄膜材料研究的主要方向。自从 Philips 公司在 1997 年发现镁稀土合金薄膜对可见光具有优异的透过率,镁基薄膜极大地拓展了“氢致变色功能薄膜”的应用范围。镁作为地球上储量最丰富的元素之一,储氢能力达到 7.6%,是金属中储氢能力最强的元素,在氢能材料领域发挥着重要的作用。

2 氢致变色镁基调光薄膜

变色节能窗,即智能调光玻璃,通常用作交通工具和建筑物的门窗,在显示器件领域也发挥着重要作用。节能窗是由玻璃等透明基材和调光薄膜组成,根据激发原理可分为热致、电致、气致和光致^[10-13]。气致调光属于氢致变色激发方式的一种,即薄膜可在氢气中改变其对特定波段太阳光的透射率及反射率,从而调节进入室内的光强及光的载热量,降低制冷制热能耗,实现节能的目的^[14]。由于反应过程只涉及氢气和氧气,除了水没有其它副产物^[15, 16],因此氢致变色调光薄膜属于环境友好材料。镁基薄膜作为氢致变色调光薄膜家族的重要一员,已有近 20 年的研发历史,取得了诸多进展。目前,调光薄膜的主要研究对象是镁与其它元素合成的薄膜体系。

2.1 镁-稀土金属薄膜

镁-稀土合金调光薄膜将镁和稀土金属元素复合作为氢致转变层,氢化物在该层中进行合成与分解,外部加覆的钯层则用于催化氢气的解离和氢原子的重组。对于 Mg-RE 体系,镁组元可在薄膜氢化前的金属态时增加其反射率,氢化后的 MgH_x 可提高薄膜的透射率和光学带隙^[17]。Sluis 等^[18]将镧系金属钆与镁制成厚为 200 nm 的合金薄膜,并在其表面加覆 10 nm 厚的钯层,结果显示, Mg-Gd 薄膜在氢化态的透射率比同状态的钆薄膜提高了 1 倍,如图 1 所示。在不同浓度氢气氛中, Mg-RE 薄膜还可以实现 3 种光学状态间的切换:高浓度下的中性颜色透明态、中等浓度下的暗黑吸收态以及低浓度下的高反射金属态^[19-21]。

在较早的研究中,人们发现镁可以增加薄膜的结构稳定性,以 Mg-Y 为例, MgH_2 可以使 YH_3 稳定在立方结

构^[22]。近年,日本先进工业科学技术研究所(AIST)一直致力于研究高耐久性的镁基调光薄膜, Yamada 等^[23]通过调节镁、钇元素比例实现了吸放氢循环 10 000 次的突破,在长时间多次的氢致转换测试中, Mg-Y 薄膜可保持 30%左右的氢化态透射率,且稳定性较好。随后的研究中,他们在钯和 Mg-Y 中间增加了钽层^[24],以防止钯层和 Mg-Y 层之间的相互扩散,不仅实现了薄膜超高的耐久性能,更将氢化态的透射率提升至 45%,金属态和氢化态的透射率差异也增加到 35% (如图 2),薄膜的调光性能进一步提高。

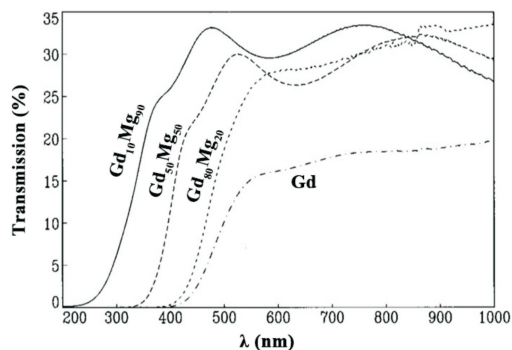


图 1 覆盖 10 nm 钯层的 Mg-Gd 合金薄膜的透射率随入射波长的变化^[18]

Fig. 1 Transmission (at $P = 5$ bar H_2) as a function of wavelength for 200 nm Mg-Gd alloys coated with 10 nm Pd^[18]

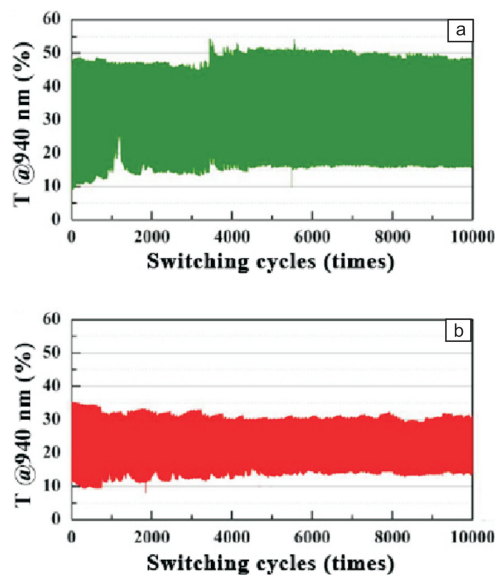


图 2 吸氢和脱氢状态时 Mg-Y 调光玻璃对 940 nm 波长太阳光透射率变化区间随循环次数的变化: (a) 添加钽层, (b) 无钽层^[24]

Fig. 2 Variation in transmittance at 940 nm due to hydrogenation and dehydrogenation as a function of repetition times of switching for the prepared Mg-Y switchable mirrors with (a) and without (b) Ta layers^[24]

由于添加钽层会减薄钯层,同时,随着氢化和脱氢循环次数的增加,因 Mg-Y 层的体积膨胀和收缩将使钯层表面产生越来越多的缺陷^[25],从而削弱钯对镁基层的保护作用。因此, Yamada 团队^[26]通过电子束蒸发的方法在钯层的表面覆盖了一层 TiO₂,依靠 TiO₂膜层优异的增透效果,薄膜在可见光范围的氢化态透射率达到了 68%。受此启发, Mao 等^[27]通过热蒸发法在 Pd/Mg-Y 薄膜的外表面覆盖了一层 950 nm 厚的聚四氟乙烯 (poly tetra fluoroethylene, PTFE) 膜层,该膜层不仅使可见光波段的氢化透射率增加了 7%,更在去除钽层的基础上,将 Pd/Mg-Y 薄膜的可循环次数提升了 3 倍。不仅如此,覆盖 PTFE 后薄膜的水接触角从原先的 83° 增高至 152°,因氢化-脱氢循环生成的产物水对钯的破坏也将随之削弱。这一发现有助于提高调光薄膜的耐候性,为其将来的实际应用提供了有力支撑。

2.2 镁-过渡族金属薄膜

镁-稀土合金薄膜优异的氢致光学特性虽已有较长的研究历史,然而稀土元素来源稀少,若将薄膜应用于建筑玻璃、车载窗或其它大型器件上,其价格较高,不利于工业化大规模生产。因此,研究者们也一直致力于开发其它非稀土元素体系的镁合金薄膜。随着 2001 年 Richardson 等^[28]开发的 Mg-Ni 合金薄膜问世,氢致变色镁基功能薄膜领域取得重大进步。在镁-稀土金属薄膜氢化的过程中,稀土元素会与氢原子形成稀土氢化物,而 Mg-Ni 合金薄膜则在初始态先形成 Mg₂Ni 相,氢化时生成的产物为 Mg₂NiH₄,脱氢后又恢复至 Mg₂Ni 合金。Myers 等^[29]对 Mg₂NiH₄ 的电子结构进行计算后发现其是典型的半导体,这也说明了 Mg-Ni 合金薄膜在氢致转换过程中发生了电学性质变化。Griessen 等^[30, 31]研究发现 Mg-Ni 薄膜在加氢前,从基底面和薄膜的层面观察均为银白色的反射态,在缓慢加氢的过程中,基底侧的薄膜已转变成暗黑吸收态,而钯层面依然保持加氢前的颜色,随着加氢量的增加,薄膜逐渐转为透明态,颜色消失(如图 3),同样的现象也发生在 Mg-Co 和 Mg-Fe 薄膜上^[32]。这一发现表明,对于镁-过渡族金属薄膜,氢分子在钯层的催化作用下分解成氢原子,接着向薄膜底部快速扩散,在基底附近先形成金属氢化物,再延续到整个薄膜。为了解释这一现象产生的原因, Westerwaal 等^[33]通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 对不同厚度的 Mg₂Ni 薄膜进行了研究,结果表明基底与薄膜界面处存在的小颗粒会促进金属氢化物形核,即降低 Mg₂Ni 与氢原子反应的能垒。在制备薄膜的过程中, Mg₂Ni 先是在基底附近形成纳米颗粒,而后随着厚度增加逐渐生长为柱状结构,经钯催化解离的氢原子将通过这一柱状结构的间隙向基底扩散,因此整个氢化过程由内而外进行。

其它过渡族金属如锰、钛、钒、铌与镁结合制备的合金薄膜也具有氢致变色效应^[34]。 Bao 等利用磁控溅射的方法制备了 Mg-Ti^[35] 和 Mg-Nb^[36] 两种镁-过渡族金属薄膜,通过对比发现 Mg-Nb 合金薄膜在氢化态的可见光透射率最高可达 45%,脱氢态的反射率为 60%,优于 Mg-Ti 合金薄膜。实验中还发现 Mg-Ti 薄膜完全氢化和脱氢的时间只需 20 s 和 250 s (如图 4),在经历 150 次吸放氢循环后,调光区间的衰减幅度很小,这也得益于 Mg-Ti 薄膜能在反复的吸放氢循环中能够保持稳定的结构。钛、钒、铌还可以作为中间层起到防止钯与镁基层间扩散的作用^[37],这一效果与钽类似。

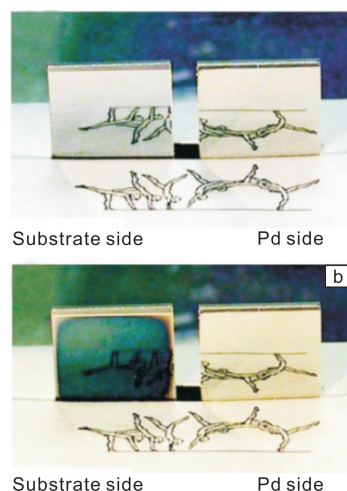


图 3 Pd/Mg₂Ni 薄膜的照片,左侧从基底面观察,右侧从钯层面观察:(a)初始态,(b)氢化态^[31]

Fig. 3 Images of Pd/Mg₂Ni films, on the left hand side we look at the film through the substrate and on the right-hand side from the Pd layer side: (a) as deposited state, (b) hydrogenated state^[31]

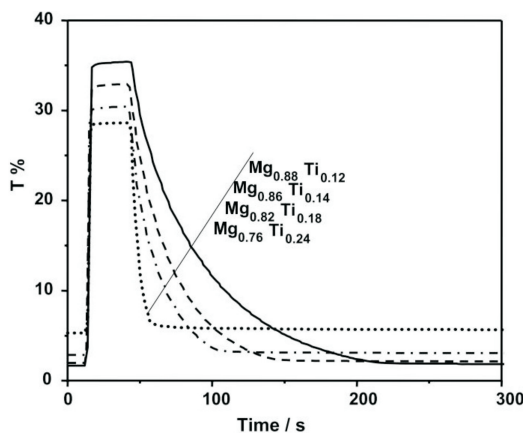


图 4 覆盖钯层的 Mg_(1-x)Ti_x (x=0.12~0.24) 薄膜的氢化和脱氢动力学^[35]

Fig. 4 Hydriding and dehydriding kinetics of Mg_(1-x)Ti_x (x=0.12~0.24) films with Pd overlayers^[35]

过渡族金属与镁形成的多元合金薄膜在氢致变色领域也得到一些研究, Tajima 等^[38]制备的 Mg-Zr-Ni 三元体系薄膜经氢化后的可见光透射率可由 5.2% 增至 44.7%, 反射率由 53.45% 降低至 7.42%, 反应过程只需 10 s。综合以上研究可以发现镁-过渡族金属薄膜不仅成本较低, 其优异的吸放氢动力学和循环性能极大地提高了氢致变色薄膜在节能窗等领域的应用潜力。

2.3 镁-碱土金属薄膜

Mg-Ni 合金是镁-过渡族金属薄膜中研究时间最长的体系, 当薄膜的组分为 $\text{Mg}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}$ 时, 其具有 50% 的氢化态可见光透射率, 与此同时, 该薄膜在氢化态的颜色将由 Ni 组分比例较高时的深红色转变为浅黄色。然而对于建筑物和汽车中的窗户来说, 黄色外观是使用者所不希望看到的, 因此这也限制了 Mg-Ni 合金薄膜在调光玻璃方面的实际应用。其它镁-过渡族金属体系如 Mg-Ti 合金薄膜, 在透明状态下, 虽然外观接近无色, 但其可见光透射率却不足 40%, 调光效果较差。为了寻找具有高可见光透射率, 以及氢化态的颜色更接近无色透明的调光薄膜, 研究者们正在尝试开发新的镁基合金薄膜体系。

碱土金属最早是作为镁基储氢粉末的改性材料, Gingl 等^[39]制备的 $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ 是第一种三元镁-碱土金属氢化物, 在此之后涌现出了很多关于镁基碱土金属三元氢化物体系的报道。Bertheville^[40]在实验中得到了一种盐状 $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_8\text{H}_{54}$ 粉末, 具有灰白色外观, 这一重要发现为今后 Mg-Ca 合金薄膜的研究奠定了基础。随后 Yvon 等^[41]对比了多种镁-碱土金属三元金属氢化物的晶体结构, 推进了碱土金属元素在镁基合金氢能源材料方面的应用研究。

Yamada 等^[42]率先在镁-碱土金属调光薄膜方面取得突破。通过直流磁控溅射的方法, 在石英玻璃基底上制得了覆盖钼的 Mg-Ca 合金薄膜, 经检测发现薄膜在氢化态下的可见光透射率随着钙组分比例的增加而提高, 当钙含量(原子百分数)为 0.06 时可见光透射率达到最大值 46%, 之后若继续增加钙的比例则会降低氢化态透射率, 如图 5 所示。另外, $\text{Pd/Mg}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}$ 薄膜氢化态的透射率在可见光范围内波动较小, 且外观几乎呈现无色, 这可能是因为 Mg-Ca 与氢反应生成的产物 MgH_2 和 $\text{MgCaH}_{3.72}$ 呈浅灰色。

在此之后, Yamada 等^[43]继续利用锶和钡取代钙, 与镁复合制备了 Mg-Sr 和 Mg-Ba 合金薄膜。经实验检测发现 $\text{Mg}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ 薄膜的氢化态可见光透射率为 45%, $\text{Mg}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}$ 薄膜的氢化态可见光透射率可达到 50%, 如图 6 所示, 与 Mg-Ni 薄膜的可见光透射率持平。这一发现解决了镁-碱土金属调光薄膜在氢化态的可见光透射率较低的问题, 同时也扩展了该体系的合金元素范围。

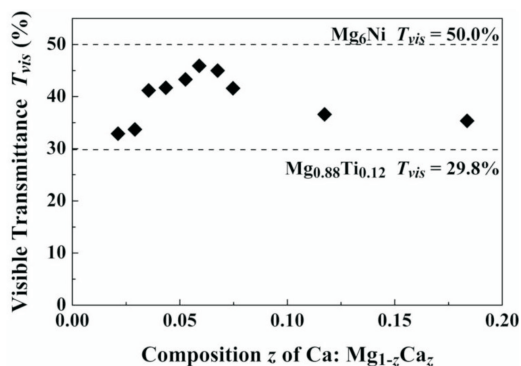


图 5 氢化态 Mg-Ca 薄膜的可见光透射率 T_{vis} 随钙含量 z 值的变化^[42]

Fig. 5 Visible transmittance T_{vis} of hydrogenated Mg-Ca films as a function of the Ca composition z ^[42]

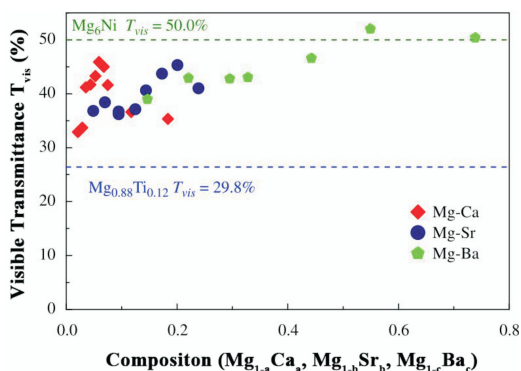


图 6 不同 Ca, Sr 和 Ba 含量的镁-碱土金属薄膜的氢化态可见光透射率 T_{vis} ^[43]

Fig. 6 Visible transmittance T_{vis} of hydrogenated Mg-AE films as a function of the Ca, Sr and Ba composition^[43]

2.4 镁-过渡金属氧化物薄膜

在以往对氢致变色镁基调光薄膜的报道中, 镁基合金薄膜是主流的研究对象, 大多数新体系的开发基本是以相同合金元素的储氢材料为基础, 进而研究其转型成薄膜方面的应用。2000 年, Wang 等^[44]制备了一种 Mg-TiO_2 复合材料, 研究发现在 413~473 K 温度范围内, 样品依然保持了较高的储氢量和吸氢速度, 并且材料的抗氧化能力也较为优异。一年后, Oelerich 等^[45]将 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_3O_4 与 MgH_2 球磨分别制成 $\text{MgH}_2/\text{Me}_x\text{O}_y$ (Me 是以上所述的过渡族金属元素) 粉末, 并对其脱氢和吸氢动力学进行了测试, 结果表明这些过渡族金属氧化物可作为催化剂参与 Mg-H 反应, Cr_2O_3 掺杂的样品具有最快的吸氢速度, 而掺杂量仅需 0.2% (摩尔百分比), 提升脱氢速度效果最好的添加剂是 V_2O_5 和 Fe_3O_4 。

在此后的报道中, 研究者们将过渡族金属氧化物应

用于更多的镁基储氢材料。例如, Li 等^[46]采用机械合金化的方法制备了 Mg-Ni-TiO₂ 复合材料, 并发现在不到 1 min 的时间内材料可吸收相当于饱和状态 80% 的氢气, 反应温度范围是 363~543 K。Ma 等^[47]则研究了 Nb₂O₅ 对 MgH₂ 脱氢性能的改善机理, 结果表明 Nb₂O₅ 与 MgH₂ 在球磨反应中会生成 NbH₂ 和 NbH, 而在随后的脱氢期间, NbH₂ 和 NbH 将分解成铌, 这些铌形成的通道可促进由 MgH₂ 分解出的氢原子运输至材料表面, 从而实现快速脱氢。这一发现对 Nb₂O₅ 催化 MgH₂ 脱氢的原理作出了较为合理的解释。

鉴于过渡族金属氧化物在镁基氢能材料方面的优异性能, 上海交通大学 Liu 等^[48]通过磁控溅射的方法将镁与 TiO₂ 共沉积为复合膜层, 再覆盖一层钯, 制备出了多个 Mg-TiO₂ 配比的 Pd/Mg-TiO₂ 调光薄膜, 并对其氢致变色特性和微观组织进行了研究。测试的结果表明, TiO₂ 摩尔百分比为 10% 的薄膜 (Pd/0.9Mg-0.1TiO₂) 在氢化态和脱氢态之间的可见光透射率转换区间 ΔT_{vis} 为 36.1% (如图 7b), 相比同等条件下无 TiO₂ 添加的 Pd/Mg 薄膜提升了 23.6%, 并且薄膜在氢化态下的外观近乎无色, 能见度较高。在图 7e 所示的

通氢装置中, 透过氢化态的 Pd/0.9Mg-0.1TiO₂ 薄膜可以清晰观察到后置图像, 而脱氢态薄膜 (如图 7d) 则宛如一面镜子, 反射率接近 70%。经历 100 次吸放氢循环后, Pd/0.9Mg-0.1TiO₂ 薄膜的可见光透射率转换区间会下降 3%, 因此 Mg-TiO₂ 体系调光薄膜的氢化态可见光透射率和耐久性仍有提升空间。通过对薄膜显微组织分析可以发现, Pd/0.9Mg-0.1TiO₂ 薄膜由板钛矿 TiO₂ 和镁组成, 且 Mg-TiO₂ 层的整体结晶度较低, 内部的纳米晶和非晶组织处于混合共存的状态, 这可能更有利于氢原子的传输。然而, 当 TiO₂ 的比例增加, 镁基层的组分配比变为 0.63Mg-0.37TiO₂ 时, TiO₂ 会与部分镁形成 MgTi₂O₅, 这种物相将不利于镁与氢原子的结合与分离, 进而会降低薄膜的透射率转换区间。通过薄膜的截面组织观察发现, 钯与 Mg-TiO₂ 层之间没有发生元素扩散, 钯层非常平整均匀, 且连续性较好, 由此可见磁控溅射的方法很适合 Mg-TiO₂ 薄膜的合成。这项研究促进了镁-过渡族金属氧化物薄膜在氢致变色调光玻璃领域的发展, 或将有更多的研究者投入其中, 改进工艺、优化性能, 共同推动镁-过渡族金属氧化物调光薄膜的应用开发。

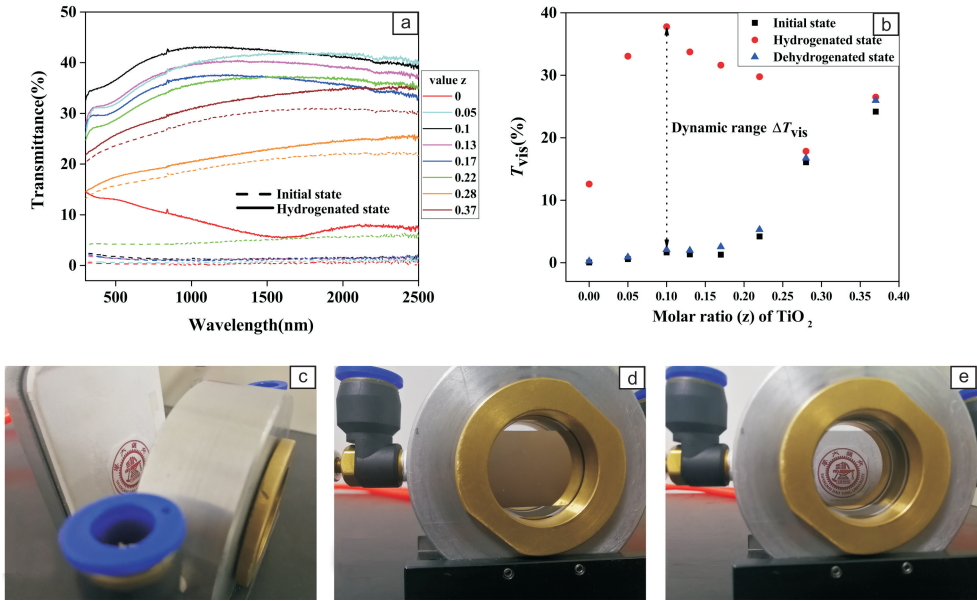


图 7 不同 Mg-TiO₂ 比例的 Pd/(1-z)Mg-zTiO₂ 薄膜的透射率光谱 (a); 各样品在初始态、氢化态和脱氢态下的可见光透射率 T_{vis} (b); Pd/0.9Mg-0.1TiO₂ 调光玻璃的氢致变色转变过程: (c) 侧视图, (d) 脱氢态, (e) 氢化态^[48]

Fig. 7 Optical transmittance spectra of Pd/(1-z)Mg-zTiO₂ films (z: molar ratio) (a); T_{vis} as a function of Pd/(1-z)Mg-zTiO₂ at the initial state, hydrogenated and dehydrogenated states (b); gasochromic process of Pd/0.9Mg-0.1TiO₂: (c) side view, (d) dehydrogenated state, (e) hydrogenated state^[48]

3 氢致变色镁基薄膜光纤

氢气作为一种清洁能源载体将在未来的可持续发展型社会中发挥关键作用, 然而当空气中的氢气含量 (体积

分数) 位于 4%~75% 之间时, 遇明火则会发生爆炸。因此在氢气的贮存、运输和使用过程中应避免氢气泄露等问题, 配备灵敏可靠的氢气探测装置势在必行。

以往的氢气探测工作主要是通过催化电阻检测器或

电化学装置来实现, 此类器件目前仍存在缺陷, 如它们都需要使用电引线, 而这可能会在感测点处引起火花从而产生安全问题; 同时, 这些检测系统占用空间过大、耗材昂贵, 应用范围受到限制。因此, 一些研究小组已经将目光转向了光纤传感器^[49-51]。光纤末端沉积的钯或金属氧化物层氢化时会产生光学信号的变化, 通过这种光学信号来检测氢气浓度^[52]。光纤的信号收集器可以从感测点中分离出来, 而且它占用的空间很小, 单个检测器上可配置多个光纤, 信号量充足可靠。因此, 氢化前后光学对比度具有明显差异的光纤薄膜有着重要的应用价值, 氢致变色镁基调光薄膜在光纤传感器方面的研究也自此展开^[53]。

光纤氢气传感器的整体结构设计如图 8 所示, 光纤的纤芯一般是二氧化硅材质, 与调光玻璃所用的基底材料石英玻璃相同, 镁基薄膜沉积在纤芯末端, 再覆盖钯作为催化层, 最后加上保护层。Slaman 等^[54]将 Mg-Ti 合金薄膜作为调光层制成了光纤传感器, 当周围环境中的氢气浓度由 0% 变为 1% 时, 光纤薄膜的反射率可在 8~20 s 内从 61% 下降到 7%, 气氛中的氧气浓度越高反应时间越长。虽然这种光纤薄膜具有良好的重现性, 且对纤维表面的粘附性较强, 但是在 50 次吸脱氢循环后, 薄膜脱氢所用的时间会从 130 s 增加至 300 s。这可能是由于钯对氧气的敏感度较高, 以及涂层对水分和其它污染气体如 CO 和 H₂S 的防护作用不足造成的。随后该团队在钯催化层中加入银^[55]以改善传感器在高浓度氧气氛下的性能。实验结果表明, 在富氧环境中, 相比于未添加银的薄膜, 添加银的薄膜在氢气气氛下反射率下降速度更快, 钯催化层中加入银这一举措同时还增强了传感器对 1% 以下氢气浓度的光学响应灵敏度。

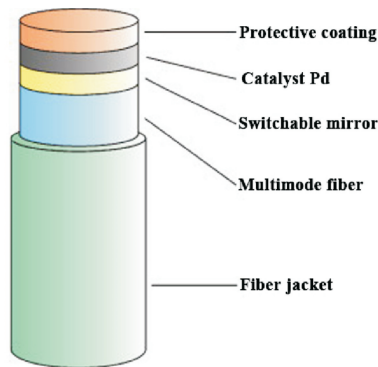


图 8 光纤氢气传感器的结构设计示意图^[55]

Fig. 8 Layout of the optical fiber hydrogen detector^[55]

Palmaisano 等^[56]将镁、钛分成双层结构制备了一种新型 Pd/Mg/Ti 光纤薄膜, 通过透射率或反射率的变化观察薄膜经历金属、绝缘体之间转换的区域, 可用来直接测量施加的氢气压力, 检测范围可从 200 Pa 延伸至

4 000 Pa。针对传感器对响应速度的需求, Zhao 等^[57]分别制备了非晶态和晶态的 Pd/Mg 和 Pd/Mg-Ni 薄膜, 研究发现非晶态的薄膜比相应的结晶薄膜具有更快的光学转换特性, 非晶态的无定形镁基层组织可以防止具有阻挡作用的氢化物的层形成, 促进了氢原子在镁基层内的扩散。基于这一发现, 可以通过非晶化改善氢致变色镁基薄膜的响应特性。

由于含有稀土元素的薄膜在氢致转变过程前后具有明显的颜色差异, 从信号量的角度考虑, 它们非常适用于光纤氢气传感器, 然而部分稀土元素易氧化的特点限制了其在空气环境中的检测速度。Song 等^[58]通过共溅射的方法在石英基底上制备了一种 Pd-Y 合金薄膜, 在 20 °C 的空气中放置一个月后, 已经发生性能退化的薄膜经 200 °C 退火处理又重新恢复了氢气快速响应特性, 这可能归因于应力松弛机制。如图 9 所示, 在 0.1%~2% 的氢气浓度(体积分数)范围内, 薄膜的响应值随氢气浓度的增加呈线性变化。Pd/Mg-Y^[59]调光薄膜经历 10 000 次吸脱氢循环后仍能保持较好的光学转换特性, 表明氢致变色镁基薄膜在光纤氢气传感器领域具有很大的发展潜力。

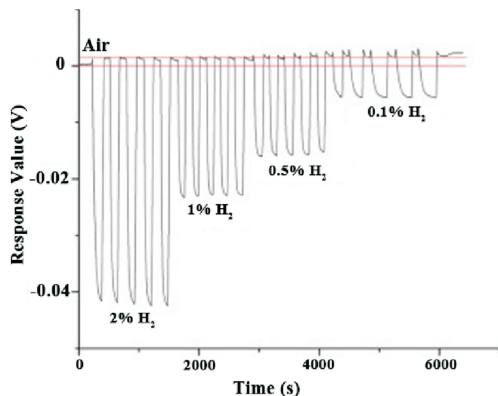


图 9 退火薄膜在不同浓度氢气下多次循环测试(在氢气体积分数为 2%, 1%, 0.5% 和 0.1% 的氮气氛围中)^[58]

Fig. 9 Multi-cycle measurement of annealed film exposing to different concentration of hydrogen (in nitrogen, volume fraction 2%, 1%, 0.5% and 0.1%)^[58]

4 结 语

我国的镁资源储量丰富, 而镁在氢致变色功能薄膜的应用开发对于节能减排和社会可持续发展具有重要意义。虽然我国在氢致变色镁基功能薄膜方面取得了一定的成果, 但仍处于基础研发阶段, 氢致变色薄膜材料的拓展开发、产业化应用基础研究等仍然有待进一步加强。总结现有的研究成果, 今后的研究应该主要侧重以下 3 个方面。

(1) 镁与其它金属组成的合金体系薄膜已有较长的

研究历史,但是在可见光透过率、太阳能调节能力和耐候性方面仍有提升空间。

(2)部分金属氧化物可加快-镁氢反应的进行,因此在氢致变色领域开发更多的镁-金属氧化物薄膜具有重要意义。

(3)镁基薄膜在光纤氢气传感器方面的研究较少,需要在降低成本的基础上,加快响应速度、精确检测浓度、提高耐候性和增加信号量,从而促进镁基薄膜光纤的实际应用。

参考文献 References

- [1] Huiberts J N, Griessen R, Rector J H, *et al. Nature*[J], 1996, 380(6571): 231-234.
- [2] Zhang Y N, Peng H, Qian X, *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2017, 244: 393-416.
- [3] Lee Y A, Kalanur S S, Shim G, *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2017, 238: 111-119.
- [4] Rezaei S D, Shannigrahi S, Ramakrishna S. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 159: 26-51.
- [5] Casini M. *Renewable Energy*[J], 2018, 119: 923-934.
- [6] Kremers M, Koeman N J, Griessen R, *et al. Physical Review B* [J], 1998, 57(8): 4943-4949.
- [7] Mor G K, Malhotra L K. *Thin Solid Films*[J], 2000, 359(1): 28-32.
- [8] Azofeifa D E, Clark N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 305(1): 32-34.
- [9] Aruna I, Mehta B R, Malhotra L K, *et al. Advanced Materials*[J], 2004, 16(2): 169-173.
- [10] Gao Y, Luo H, Zhang Z, *et al. Nano Energy*[J], 2012, 1(2): 221-246.
- [11] Jennings J R, Lim W Y, Zakeeruddin S M, *et al. Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(4): 2827.
- [12] Ye H, Meng X, Long L, *et al. Renewable Energy*[J], 2013, 55: 448-455.
- [13] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2010, 94(2): 87-105.
- [14] Yoshimura K, Yamada Y, Bao S, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2009, 93(12): 2138-2142.
- [15] Chen Y, Duan X, Matuschek M, *et al. Nano Letters*[J], 2017, 17(9): 5555-5560.
- [16] Duan X, Kamin S, Liu N. *Nature Communications* [J], 2017, 8: 14606.
- [17] Lokhorst A C, DamB, Giebels I A M E, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 404(12): 465-468.
- [18] Van D S P, Ouwerkerk M, Duine P A. *Applied Physics Letters*[J], 1997, 70(25): 3356-3358.
- [19] Giebels I A M E, Isidorsson J, Griessen R. *Physical Review B*[J], 2004, 69(20): 205111.
- [20] Isidorsson J, Giebels I A M E, Kooij E S, *et al. Electrochimica Acta* [J], 2001, 46(13): 2179-2185.
- [21] Armitage R, Rubin M, Richardson T, *et al. Applied Physics Letters* [J], 1999, 75(13): 1863-1865.
- [22] Molen S V D, Nagengast D G, Gogh A V, *et al. Physical Review B* [J], 2001, 63(23): 235116.
- [23] Yamada Y, Miura M, Tajima K, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2013, 117(10): 396-399.
- [24] Yamada Y, Miura M, Tajima K, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 125(6): 133-137.
- [25] Yamada Y, Miura M, Tajima K, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 120, (PartB): 631-634.
- [26] Yamada Y, Kitamura S, Miura M, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2015, 141: 337-340.
- [27] La M, Zhou H, Li N, *et al. Applied Surface Science* [J], 2017, 403: 23-28.
- [28] Richardson T J, Slack J L, Armitage R D, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(20): 3047-3049.
- [29] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(8): 4879-4885.
- [30] Isidorsson J, Giebels I A M E, Griessen R, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(13): 2305-2307.
- [31] Lohstroh W, Westerwaal R J, Noheda B, *et al. Physical Review Letters*[J], 2004, 93(19): 197404.
- [32] Lohstroh W, Westerwaal R J, Lokhorst A C, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 404(12): 490-493.
- [33] Westerwaal R J, Borgschulte A, Lohstroh W, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 404(12): 481-484.
- [34] Borsa D M, Baldi A, Pasturel M, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 88(24): 231.
- [35] Bao S, Tajima K, Yamada Y, *et al. Applied Physics A*[J], 2007, 87(4): 621-624.
- [36] Bao S, Yamada Y, Tajima K, *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2007, 46(1L): L13.
- [37] Bao S, Tajima K, Yamada Y, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2008, 92(2): 216-223.
- [38] Tajima K, Yamada Y, Yoshimura K. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 126(7): 227-236.
- [39] Gingl F, Bonhomme F, Yvon K, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1992, 185(2): 273-278.
- [40] Bertheville B, Yvon K. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 1999, 290(1): L8-L10.
- [41] Yvon K, Bertheville B. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2006, 425(1): 101-108.

- [42] Yamada Y, Bao S, Tajima K, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(19): 191910.
- [43] Yamada Y, Sasaki H, Tajima K, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2012, 99(2): 73–75.
- [44] Wang P, Wang A M, Zhang H F, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 313(1): 218–223.
- [45] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 315(1): 237–242.
- [46] Li F, Jiang L, Du J, *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2008, 452(2): 421–424.
- [47] Ma T, Isobe S, Wang Y, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(20): 10302–10307.
- [48] Liu Y, Chen J, Peng L, *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 144: 256–262.
- [49] Butler M A. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1994, 22(2): 155–163.
- [50] Bévenot X, Trouillet A, Veillas C, *et al.* *Measurement Science & Technology*[J], 2001, 13(1): 118–124.
- [51] Villatoro J, Luna-Moreno D, Monzón-Hernández D. *Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2005, 110(1): 23–27.
- [52] Zhao Z, Carpenter M A, Xia H, *et al.* *Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2006, 113(1): 532–538.
- [53] Pasturel M, Slaman M, Borsa D M, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(2): 3047.
- [54] Slaman M, Dam B, Pasturel M, *et al.* *Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2007, 123(1): 538–545.
- [55] Slaman M, Dam B, Schreuders H, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(3): 1084–1089.
- [56] Palmisano V, Filippi M, Baldi A, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(22): 12574–12578.
- [57] Zhao Q, Li Y, Song Y, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(16): 161901.
- [58] Song H, Chen Y, Zhang G, *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2015, 216: 11–16.
- [59] Yamada Y, Miura M, Tajima K, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 126: 237–240.

(编辑 张雨明)