

بررسی تأثیر وجود آب در محلول الکترولیت پلیمری بر خواص الکتروکرومیک لایه نازک تنگستن اکسید بلورین

زهرا آبادی، پروانه سنگ پور، فریبا تاج آبادی و بنیامین یارمند

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کرج

پست الکترونیکی: Sangpour@merc.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۸/۱۶)

چکیده

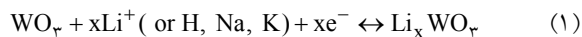
لایه نازک تنگستن اکسید با پیش ماده پروکسی تنگستین اسید به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت تهیه شده و پس از کلسیناسیون در دمای 450°C خواص الکتروکرومیک آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ریزساختار لایه به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان نشان داد که لایه متشکل از نانوذرات هم شکل با اندازه متوسط ۶۵ نانومتر است. رفتار الکتروکرومیک لایه های به دست آمده در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار لیتیوم پرکلرات در پروپیلن کربنات فاقد آب و دارای ۵٪ حجمی آب به وسیله ولتاموگرام چرخه ای و کروئوآمپرومتری بررسی شد. نتایج نشان داد زمان رنگی و بی رنگ شدن در محلول الکترولیت دارای آب نسبت به الکترولیت فاقد آب کاهش یافته است. همچنین لایه تنگستن اکسید بازده رنگی شدن بیشتری در الکترولیت آب دار نشان داد.

واژه های کلیدی: لایه نازک تنگستن اکسید، خاصیت الکتروکرومیسم، مواد الکتروکرومیک، لایه نشانی الکتروشیمیایی

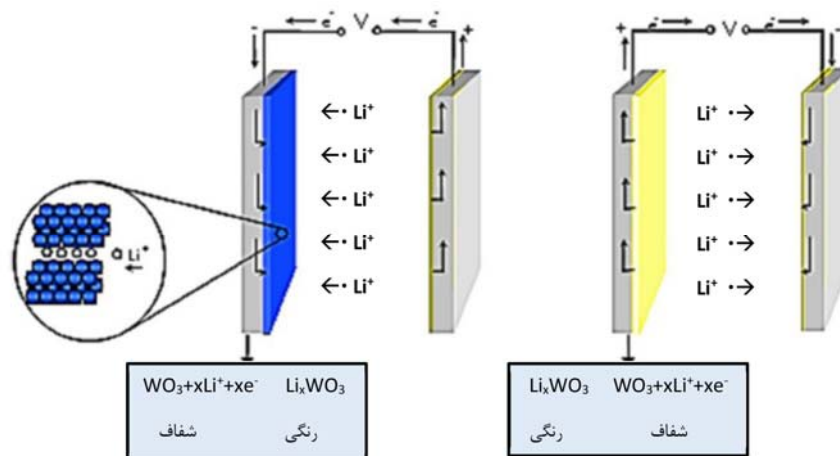
۱. مقدمه

پدیده الکتروکرومیسم تغییر برگشت پذیر خواص نوری یک ماده بر اثر فرآیندهای احیا و یا اکسیداسیون الکتروشیمیایی است و موادی که تغییرات رنگ مرئی دارند به عنوان مواد الکتروکرومیک شناخته می شوند. اساس عملکرد مواد الکتروکرومیک، تغییر وضعیت تعادلی الکترون ها بر اثر اعمال پتانسیل خارجی است که نتیجه آن تغییر خواص نوری از جمله بازتابش، جذب، نشر یا عبور است [۱]. این پدیده در کاربردهای بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته است که از جمله آنها پنجره های هوشمند [۲] و عینک های آفتابی [۳] است.

یک ابزار الکتروکرومیک شامل شیشه هادی شفاف، لایه الکتروکروم، الکترولیت حاوی یون وارد شونده و الکتروود مقابل است [۴]. متداول ترین سازوکار معرفی شده برای توجیه این پدیده ورود و خروج هم زمان الکترون و یون در لایه تنگستن اکسید است که به صورت زیر نمایش داده می شود



این واکنش بسته به علامت ولتاژ اعمال شده به سمت چپ یا راست حرکت خواهد کرد. سازوکار تصویری این فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است. رنگی شدن در لایه تنگستن اکسید با احیای جزئی WO_3 که باعث به وجود آمدن جزء W^{5+} در



شکل ۱. سازوکار تصویری فرآیند الکتروکرومیسم.

لایه نازک سازوکار آن هنوز کاملاً مشخص نشده است.

۲. فعالیت‌های تجربی

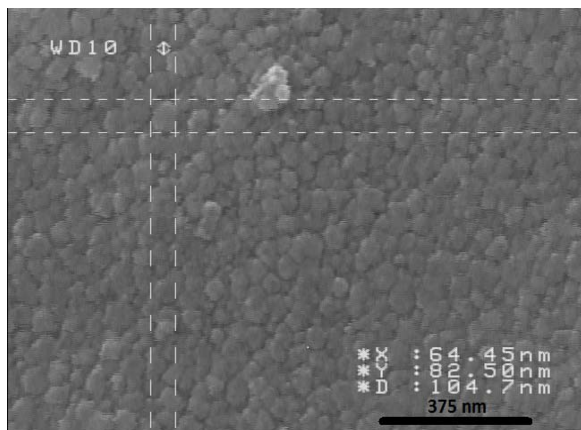
مواد مورد استفاده سیم تنگستن، هیدروژن پروکسید، ۲- پروپانول، آب دی‌یونیزه، زیرلایه رسانا FTO ($15 \Omega/\square$)، H_2SO_4 (Pilkington) و محلول $LiClO_4$ ۰٫۱ M در پروپیلن کربنات بوده است.

برای تهیه الکترولیت لایه‌نشانی، یک گرم سیم تنگستن در ۱۲ میلی‌لیتر H_2O_2 حل شد. سپس با استفاده از پلاتین H_2O_2 اضافی از دستگاه حذف شده و ۲۰ میلی‌لیتر ۲- پروپانول و ۴۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به آن افزوده شد. لایه‌نشانی سه‌الکترودی به وسیله یک دستگاه اعمال پتانسیل (Autolab) و با استفاده از لایه‌های اکسید قلع آلاینده شده با فلئور (FTO) به عنوان الکتروود کار و الکتروود مقابل و $Ag/AgCl$ به عنوان الکتروود مرجع، روی لایه‌های FTO با ابعاد 3×1 سانتی‌متر مربع انجام گرفت. مساحت فعال الکتروود کار داخل الکترولیت 1×1.5 سانتی‌متر مربع بوده است. پتانسیل اعمال شده برای لایه‌نشانی 450 mV - به مدت ۶۰۰ ثانیه بوده است. پس از اتمام عملیات لایه‌نشانی لایه‌ها در محلول بسیار رقیق H_2SO_4 شستشو شده و در دمای محیط خشک شد. سپس در $45^\circ C$ به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شدند. ضخامت لایه‌های نازک کلسینه شده به وسیله دستگاه پروفایلومتر تعیین شد. تغییرات

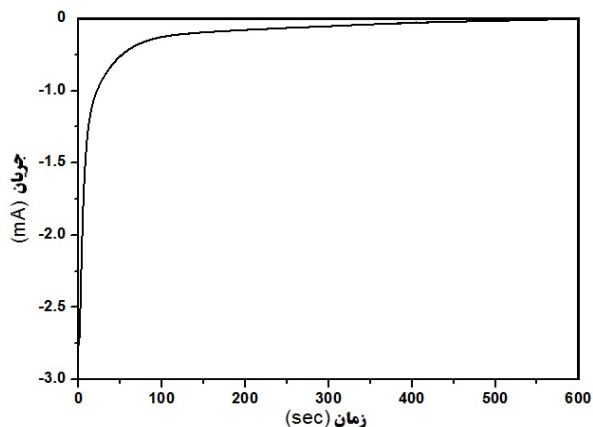
زمینه W^{6+} می‌شود اتفاق می‌افتد. جنبش شناسی رنگی شدن عمدتاً وابسته به چگونگی حرکت کاتیون‌ها از الکترولیت به لایه است [۵ و ۶]. از آنجایی که در پیشرفت واکنش الکتروکرومیک انتقال الکترونی و نفوذ یونی تأثیرگذار است، بنابراین هدایت الکترونیکی و نفوذپذیری یونی لایه‌های الکتروکرومیک فاکتورهای بسیار تعیین‌کننده‌ای در کیفیت وقوع فرآیند هستند [۷ و ۸].

به طور کلی مواد نانوساختار برای به کارگیری در ابزارهای الکتروکرومیک مطلوب هستند، زیرا افزایش سطح الکتروود موجب تماس بیشتر لایه با الکترولیت شده و طول مسیر نفوذ یون‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه انتقال جرم و بار سریع‌تر صورت می‌گیرد که این در تسریع واکنش الکتروشیمیایی تأثیر چشمگیری دارد [۷].

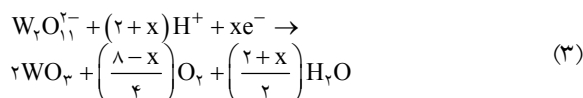
در این پژوهش لایه‌های نازک تنگستن‌اکسید به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی با استفاده از پیش‌ماده پروکسی تنگستن‌اسید تهیه شده و رفتار الکتروکرومیک لایه‌های نازک در الکترولیت ۰٫۱ M محلول $LiClO_4$ در پروپیلن کربنات بدون آب و حاوی ۵٪ حجمی آب در یک یاخته الکتروشیمیایی سه‌الکترودی مورد بررسی و بحث قرار گرفته است. تا کنون گزارش‌هایی مبنی بر تأثیر حضور آب در الکترولیت لیتیومی غیرآبی بر رفتار رنگی شدن لایه‌های الکتروکرومیک منتشر شده است. با این حال به دلیل دشوار بودن تجزیه و تحلیل پروتون و لیتیوم در



شکل ۳. تصویر FESEM لایه تنگستن اکسید که در -۴۵°mV لایه نشانی و در ۴۵°C عملیات حرارتی شده است.



شکل ۲. نمودار جریان- زمان لایه نشانی کاتدی تنگستن اکسید.



WO_3 تشکیل شده روی زیر لایه رسانای FTO به صورت لایه آبی رنگ رسوب کرده و پس از گذشت مدتی لایه بی رنگ کاملاً شفاف به دست آمد. با استفاده از پروفیلومتر ضخامت لایه کلسینه شده برابر ۸۰ نانومتر تعیین شد.

شکل ۳ تصویر FESEM تهیه شده از نمونه کلسینه شده در ۴۵° درجه سلسیوس را نشان می دهد. مشاهده می شود که نمونه دارای دانه بندی یکنواخت و فشرده با اندازه متوسط ۶۵ نانومتر است.

برای بررسی اثر آب بر رفتار الکتروکرومیک لایه نازک تنگستن اکسید، تست اندازه گیری ولتاژ چرخه ای (CV) در الکترولیت ۰.۱M مولار لیتیوم پرکلرات در حلال PC بدون آب و دارای ۵% آب انجام شد. شکل های ۴ (الف) و (ب) منحنی های CV لایه به ترتیب در الکترولیت های فاقد آب و دارای آب با نرخ پویش های مختلف پتانسیل را نشان می دهد.

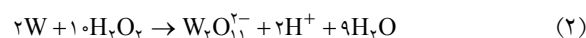
با مقایسه اندازه گیری ولتاژ چرخه ای لایه تنگستن اکسید در الکترولیت فاقد آب و آب دار که به ترتیب در شکل ۴ (الف) و (ب) مشاهده می شود، مشخص شد که جریان قله های آندی تقریباً نزدیک به هم بوده و پتانسیل های آندی و کاتدی نسبت به الکترولیت فاقد آب به پتانسیل های منفی تری منتقل شده

نوری نمونه با استفاده از طیف فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ریزساختار نمونه به وسیله میکروسکوپ الکترونی اثر میدان (FESEM) مطالعه شد. رفتار الکتروکرومیک لایه در محلول الکترولیت ۰.۱M LiClO_4 در پروپیلن کربنات (PC) فاقد آب و نیز در الکترولیت دارای ۵% آب در یک یاخته سه الکترودی با استفاده از تست های اندازه گیری ولتاژ چرخه ای و کروئوآمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت.

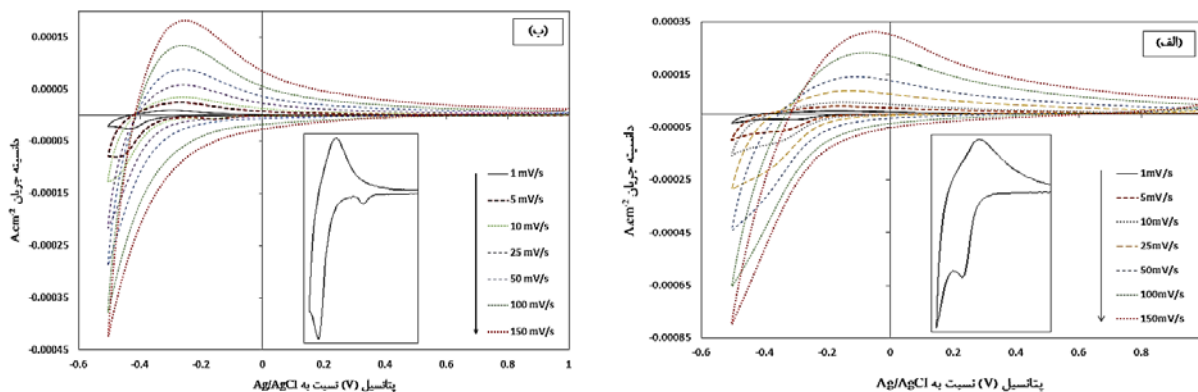
۳. نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار تغییرات جریان در زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی تنگستن اکسید در پتانسیل ثابت منفی -۴۵° میلی ولت را نشان می دهد.

آن یون تشکیل شده از حل سیم تنگستن در هیدروژن پروکسید دایمر $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$ یا $\left(\text{O}\right)_2\text{W}\left(\text{O}\right)_2\left(\text{O}\right)_2\left(\text{O}\right)_2$ است:



از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است و پس از مدت کوتاهی رسوب می کند، بنابراین برای کندتر شدن این فرآیند به آن الکترولیت اضافه می کنند. در لایه نشانی الکتروشیمیایی گونه های پروکسی تنگستات دایمری احیا شده و رسوب جامد WO_3 به همراه اکسیژن ملکولی تشکیل می شود [۵]:



شکل ۴. (الف) ولتاموگرام لایه تنگستن اکسید در الکترولیت فاقد آب در نرخ پویش‌های مختلف، CV مربوط به نرخ پویش ۱ mV/s در گوشه منحنی مشاهده می‌شود، (ب) ولتاموگرام لایه تنگستن اکسید در الکترولیت فاقد آب در نرخ پویش‌های مختلف، CV مربوط به نرخ پویش ۱ mV/s در گوشه منحنی مشاهده می‌شود.

پویش اندازه‌گیری ولتاژ چرخه‌ای جریان‌های قلّه کاتدی و آندی بیشتر شده‌اند. در واکنش‌هایی که تحت کنترل نفوذ هستند این جریان با ریشه دوم نرخ پویش رابطه مستقیم دارد. سرعت فرآیند نفوذ یون Li^+ پارامتر بسیار مهمی در ابزارهای الکتروکرومیک است زیرا زمان پاسخ‌دهی و بازدهی رنگی شدن را تعیین می‌کند. به طور کلی ضرایب نفوذ یون وارد شونده در واکنش‌های الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر و شبه برگشت‌پذیر با معادله راندلس-سوسیک تعیین می‌شود:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2}, \quad (4)$$

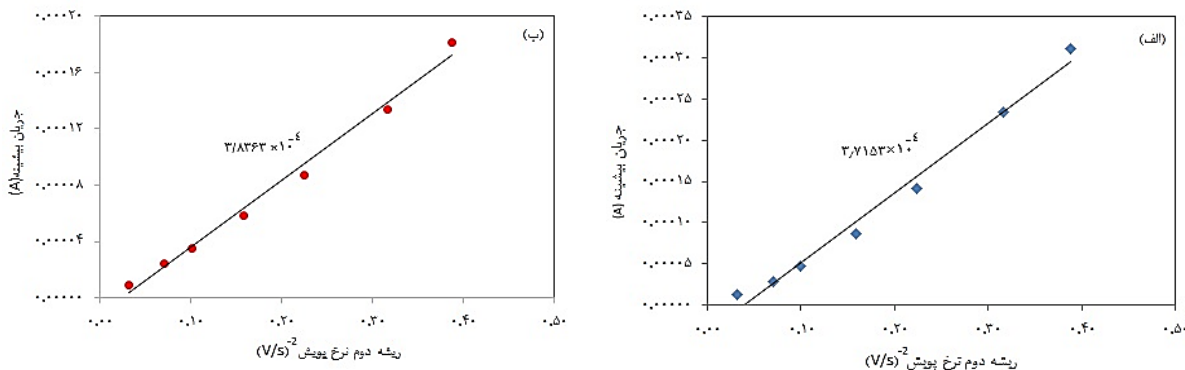
$$\frac{\delta i_p}{\delta \sqrt{\nu}} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C \sqrt{D_i}, \quad (5)$$

$$D_i = 0.1382 \times 10^{-1} n^{-3} A^{-2} C^{-2} \left(\delta i_p / \delta \sqrt{\nu} \right)^2. \quad (6)$$

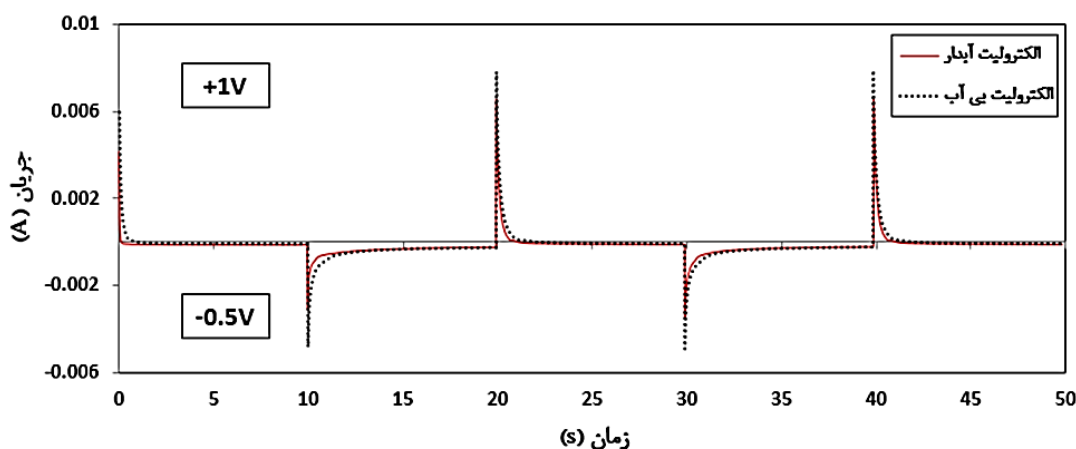
در این روابط n تعداد الکترون‌هایی است که در واکنش الکتروشیمیایی رد و بدل می‌شوند که در اینجا برابر ۱ فرض می‌شود [۱۰]. C غلظت یون‌های Li^+ ، A سطح الکتروود (cm^2)، ν سرعت روبش پتانسیل (V.s^{-1})، i_p جریان بیشینه (A)، $\delta i_p / \delta \sqrt{\nu}$ شیب تغییرات جریان با ریشه دوم نرخ پویش و D ضریب نفوذ Li^+ است. با توجه به نمودارهای شکل ۵ ضریب نفوذ جزء نفوذکننده Li^+ در دمای اتاق در الکترولیت فاقد آب برابر $1.3247 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ و برای الکترولیت حاوی ۵٪ حجمی آب برابر $1.4124 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ است که این مقادیر بسیار نزدیک هم است.

است. به علاوه اندازه‌گیری ولتاژ چرخه‌ای در الکترولیت آب‌دار قلّه‌های مشخص‌تری دارد. همان‌طور که در شکل ۴ (ب) مشاهده می‌شود در نمونه آب‌دار اندازه‌گیری ولتاژ چرخه‌ای در نرخ پویش‌های کمتر دارای دو قلّه کاتدی مجزا است. این مسئله می‌تواند به دلیل ورود دو یون Li^+ و H^+ و تشکیل برنز تنگستن هیدروژن-لیتیوم باشد. به علت اندازه کوچک‌تر و ضریب نفوذ بزرگ‌تر یون هیدروژن نفوذ یون هیدروژن به شبکه WO_3 جامد سریع‌تر اتفاق می‌افتد، بنابراین برنز هیدروژن سریع‌تر از برنز لیتیوم تشکیل می‌شود. حضور یون هیدروژن در دستگاه احتمالاً به دلیل احیای آب در قطبش کاتدی WO_3 و تشکیل اتم هیدروژن است، زیرا تجزیه آب در PC غیرمحمّل است. اتم هیدروژن وارد WO_3 شده و برای برقراری موازنه بار الکترونی را به یون W^{6+} و H_xWO_3 تشکیل می‌شود [۹]. همچنین گزارش شده است که دو قلّه مشاهده شده در CV می‌تواند بر اثر تغییر فاز برنز لیتیوم تنگستن حین فرآیند به وجود آمده باشد [۵]. در نرخ‌های پویش بالاتر منحنی اندازه‌گیری ولتاژ چرخه‌ای تقریباً فاقد قلّه مشخصه است، که این حالت در لایه‌های تنگستن اکسید استوکیومتری و غیراستوکیومتری و نیز سایر اکسیدهای نیمه‌هادی دیده می‌شود و نشان‌دهنده نفوذ سخت‌تر یون‌ها در لایه است [۵].

بررسی ولتاموگرام نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش نرخ



شکل ۵. رابطه خطی جریان قله با ریشه دوم نرخ پوشش، (الف) در الکترولیت بی‌آب، (ب) در الکترولیت حاوی ۵٪ آب.



شکل ۶. نمودار جریان-زمان لایه تنگستن‌اکسید در الکترولیت حاوی آب و بدون آب که تحت پتانسیل ۰.۵ V- و ۱ V+ بوده است.

نتیجه نشان می‌دهد که احتمالاً با افزودن آب حلال پوشی یون‌های لیتیوم عوض شده یا جذب مولکول‌های آب در فصل مشترک الکترولیت- لایه باعث افزایش جنبش انتقال یون و در نتیجه تسهیل مبادله یون شده است [۵] و [۱۰]. برگشت‌پذیری لایه به صورت نسبت بار خروجی از لایه به بار ورودی به لایه تعریف شده و از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$\%Re = \frac{Q_{di}}{Q_{in}} \times 100 \quad (7)$$

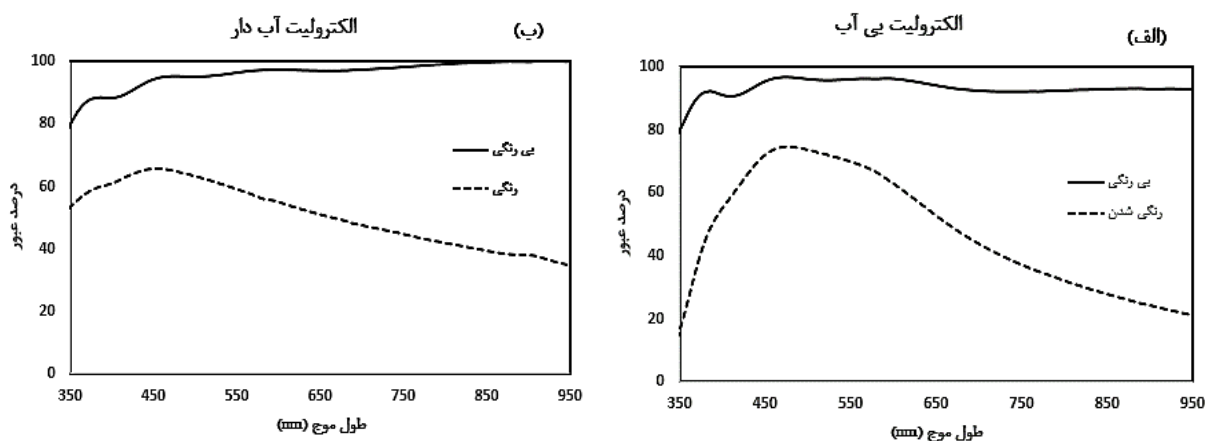
که در آن Re درصد برگشت‌پذیری لایه، Q_{di} بار الکترونیکی خروجی و Q_{in} بار الکترونیکی ورودی به لایه است [۱۱]. برگشت‌پذیری لایه WO_3 در دو الکترولیت آبدار و بی‌آب در جدول ۱ آمده است.

شکل ۷ اسپکتروسکوپی فرابنفش- مری لایه‌ها را در

شکل ۶ منحنی جریان- زمان فیلم نازک تنگستن‌اکسید در دو الکترولیت آبدار و بی‌آب را نشان می‌دهد که برای محاسبه زمان پاسخ‌دهی اندازه‌گیری شده است. زمان پاسخ‌دهی به مدت زمان لازم برای تغییر ۹۰٪ بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ شدن گفته می‌شود [۱۱] که با بررسی نمودار جریان- زمان شکل ۶ که از اعمال پتانسیل ۰.۵- ولت و ۱+ ولت بر لایه تنگستن‌اکسید به دست آمده است، زمان رنگی شدن و بی‌رنگی در الکترولیت آبدار به ترتیب برابر ۱/۴۵ و ۰/۳۵ ثانیه و در الکترولیت بی‌آب به ترتیب ۲/۱۵ و ۰/۵ ثانیه است. مشاهده می‌شود که افزودن ۵٪ آب به الکترولیت آلی باعث کاهش ۳۶ درصدی زمان بی‌رنگ شدن و ۳۲/۵ درصدی رنگی شدن شده است. با توجه به ضرایب نفوذ نزدیک در دو الکترولیت این

جدول ۱. مشخصات الکتروکرومیک لایه‌های WO₃ در دو الکترولیت بدون آب و آب‌دار.

%Re	CE _{λ=۵۵۰} (cm ² C ⁻¹)	Q _{di} (mC)	Q _{in} (mC)	ΔOD	%T _c	%T _b	
۰,۵±۴۸,۱٪	۶۷,۸۵	۰,۱±۲,۲۵	۰,۱±۴,۶۸	۰,۳۱۷	۰,۵±۶۹,۷۸	۰,۵±۹۵/۸۶	الکترولیت بی‌آب
۰,۵±۴۹,۵٪	۱۲۹,۲۵	۰,۱±۱,۸۹	۰,۱±۳,۷۹	۰,۴۹	۰,۵±۵۹,۰۴	۰,۵±۹۶/۳۶	الکترولیت آب‌دار



شکل ۷. طیف‌های عبور فرابنفش- مرئی لایه تنگستن‌اکسید FTO در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در (الف) الکترولیت فاقد آب، (ب) الکترولیت آب‌دار.

معنی تغییرات نوری بیشتر به ازای بار ورودی کمتر است.

۴. نتیجه‌گیری

لایه بسیار شفاف ۸۰ نانومتری حاوی نانوذرات ۶۵ نانومتری تنگستن‌اکسید به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی تهیه شد. تست اندازه‌گیری ولتاژ چرخه‌ای لایه نشان داد که در الکترولیت آب‌دار شکل منحنی‌ها مشخص‌تر بوده است. ضریب نفوذ یون لیتیوم در هردو الکترولیت تقریباً برابر است. زمان پاسخ‌دهی لایه در الکترولیت دارای آب کوتاه‌تر بود. به علاوه لایه‌ها در الکترولیت آب‌دار دارای بازده رنگی شدن بالاتری نسبت به الکترولیت فاقد آب بودند. این نتیجه ممکن است بر اثر تغییر حلال پوشی یون‌ها و یا کاهش سد انرژی نفوذ در فصل مشترک الکترولیت- لایه به علت جذب آب و افزایش جنبش انتقال یون لیتیوم بوده باشد. به علاوه احتمال دارد که وجود آب در الکترولیت باعث تشکیل برنز لیتیوم- هیدروژن در لایه رنگی شده باشد.

الکترولیت آب‌دار و فاقد آب در دو حالت رنگی شدن و بی‌رنگی نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷ مشخص است که میزان عبور لایه شفاف تنگستن‌اکسید بر اثر ورود یون لیتیوم به ساختار آن و تغییر وضعیت اکسیداسیون تنگستن از W⁶⁺ به W⁵⁺ به جهت توازن بار، کاهش چشمگیری داشته است. بازده رنگی شدن به صورت نسبت چگالی نوری به ازای بار ورودی تعریف می‌شود و از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$CE = \frac{1}{Q_{in}} \times \ln \left(\frac{T_B}{T_C} \right) \quad (8)$$

که در آن CE بازده رنگی شدن، Q_{in} بار الکتریکی ورودی به لایه، T_B عبور لایه در حالت بی‌رنگی و T_C عبور لایه در حالت رنگی است [۱۱]. بازده رنگی شدن لایه در طول موج ۵۵۰ نانومتر در داخل دو الکترولیت آب‌دار و بی‌آب در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج مشخص است که بازده رنگی شدن لایه‌ها در الکترولیت آب‌دار بسیار بیشتر از بازده آنها در الکترولیت فاقد آب است. بازده رنگی شدن بالاتر به

مراجع

- ایران ۱۴، ۴ (۱۳۹۳) ۲۳۱.
8. H Najafi Ashtiani and M Hadavi, *Iranian Journal of Physics Research*. **14**, 4 (2015) 231.
 9. Sh Cong, Y Tian, Q Li, Zh Zhao, and F Geng, *Advanced Materials* **26** (2014) 4260.
 10. O Bohnke, G Frand, M Fromm, J Weber, and O Greim, *Applied Surface Science* **93** (1996) 45.
 11. I Shiyankovskaya, M Hepel, and E Tewksbury, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **3** (1999) 241.
 12. A J More, R S Patil, D S Dalavi, S S Mali, C K Hong, M G Gang, J H Kim, and P S Patil, *Materials Letters* **134** (2014) 298.
 13. P Judeinstein and J Livage, *Materials Science and Engineering B* **3** (1989) 129.
 14. O Bohnke, C Bohnke, and G Robert, *Solid State Ionics* **6** (1982) 121.
 1. M Gerosa, C D Valentin, G Onida, C E Bottani, and G Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 11716.
 2. Y Wang, E L Runnerstrom, and D J Milliron, *Ann. Rev. Chembioeng.* **7** (2016) 283.
 3. A M Österholm, D E Shen, J A Kerszulis, R H Bulloch, M Kuepfert, A L Dyer, and J R Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 1413.
 4. C G Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 203.
 5. Pyper, A Kaschner, and C Thomsen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **71** (2002) 511.
 ۶. ا. ابارشی، ح هراتی‌زاده، مجله پژوهش فیزیک ایران ۱۴، ۴ (۱۳۹۳) ۲۷۷.
 6. A Abareishi and H Haratizadeh, *Iranian Journal of Physics Research* **14**, 4 (2015) 277.
 7. C G Granqvists, *Thin Solid Films*, **564** (2014) 1.
 ۸. ح نجفی آشتیانی و م س هادوی، مجله پژوهش فیزیک