

تأثیر آلایش پالادیم بر خواص اپتیکی و الکتروکرومیک لایه‌های نازک اکسید تنگستن ساخته شده به روش سل-ژل

شیرین حاجیان، مهدی رنجبر و هادی سلامتی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

پست الکترونیکی: ranjbar@iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۷)

چکیده

در این مقاله لایه‌های نازک اکسید تنگستن آلایش یافته با پالادیم ساخته شدند. برای این منظور سل تنگستیک اسید ایجاد شده به روش کودو و با نسبت‌های مختلف مولی پالادیم کلراید آلایش داده شده و سپس به روش غوطه‌وری سل-ژل بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای رسانای شفاف، لایه نشانی شدند. تأثیر آلایش بر ریخت‌شناسی و خواص اپتیکی و همچنین مشخصه الکتروکرومیک به کمک تکنیک‌های تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، اسپکتروسکوپی UV-Vis و ولتامتری چرخه‌ای (CV) و همچنین چیدمان اپتیکی ثبت طیف عبور در طول موج ۶۳۲ نانومتر، بررسی شدند. SEM نشان داد لایه‌هایی با ضخامت بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر با سطوح صاف و هموار به دست آمده‌اند. همچنین لایه‌ها شفافیت بالای ۸۵ درصد داشتند که با افزایش پالادیم گاف اپتیکی کاهش می‌یابد. نتایج ولتامتری نشان داد که، حضور پالادیم باعث کاهش پتانسیل کاتدی، افزایش پایداری شیمیایی لایه‌های نازک تنگستن اکسید و در نتیجه باعث ثبات عملکرد الکتروکرومیک و این لایه‌ها می‌شود. در نهایت پاسخ زمانی فرایند الکتروکرومیک اندازه‌گیری شد و بازده الکتروشیمیایی مربوطه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: پالادیم، اکسید تنگستن، سل ژل، الکتروکرومیک، SEM

۱. مقدمه

دستگاه‌های ساختمانی خواهند شد [۱-۳]. استفاده از شیشه‌های الکتروکرومیک (EC)^۲ به ما این اجازه را می‌دهد تا میزان نور و گرمای عبوری از پنجره‌ها را کنترل و بدین ترتیب گرما و روشنایی و در نتیجه انرژی را ذخیره کنیم. با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به شیشه‌های EC که به‌عنوان پنجره‌های هوشمند یا قابل کنترل شناخته شده‌اند، ویژگی‌های عبور اپتیکی آنها تغییر می‌کند.

بر طبق گزارش سازمان انرژی ایالات متحده (DOE)^۱ در سال ۲۰۱۲ میلادی، پنجره‌ها در حدود ۴۰ درصد از کل بار سرمایشی و گرمایشی ساختمان‌ها را بر عهده دارند. از طرفی بیش از ۴۰ درصد هزینه‌های سالانه انرژی خانگی، صرف هزینه‌های سرمایشی و گرمایشی می‌شود. بنابراین پنجره‌ها عوامل مؤثری در آب و هوای ساختمان‌ها، مهندسی، اطلاعات و

۲. Electrochromic

۱. US Department of Energy

شده و به روش غوطه‌وری، بر روی زیر لایه‌های FTO با اندازه $1/5 \times 0/5$ سانتی‌متر مربع لایه نشانی شدند. سل تنگستیک اسید به روش کودو [۸] به دست آمد. در این روش (شکل ۱)، ۵ g از پودر فلز تنگستن در ۲۰ mL آب اکسیژنه به مدت ۱۲ ساعت حل می‌شود:



به‌منظور خارج ساختن آب اکسیژنه اضافی، سیم پلاتین را به محلول افزودیم. پس از گذشت ۱۰ ساعت و خارج ساختن سیم پلاتینی، محلول کلئیدی شیری رنگی به‌نام پروکسو پلی تنگستیک اسید به دست می‌آید. سپس ۲۰ mL اتانول را به محلول شیری به دست آمده افزودیم و در دمای حدود ۶۵ درجه سانتی‌گراد، حرارت دادیم. پس از گذشت حدود ۴ ساعت، محلول نارنجی شفاف حاصل شد که سل تنگستیک اسید ($WO_3 \cdot 2H_2O$) نام دارد. سل به‌دست آمده را، از کاغذ صافی عبور دادیم. مراحل ساخت سل تنگستیک اسید، به طور خلاصه در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به مقادیر ذکر شده در جدول ۱، پالادیم به شکل نمک پالادیم دی کلراید مستقیماً به سل تنگستن اکسید افزوده شد و به مدت ۳ ساعت در بشری محتوی آب و یخ بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا پودر به‌خوبی در سل حل شود. در شکل ۱ سل‌های اولیه نشان داده شده‌اند.

برای بررسی عملکرد الکتروکرومیک نمونه‌ها و همچنین مطالعه فرایندهای شیمیایی انجام شده بر روی سطح الکتروود کار، در محیط اسیدی با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV) استفاده کردیم. جهت ثبت طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها، در حین فرایندهای رنگی/شفاف شدن الکتروکرومیک، چیدمانی از ابزارهای الکتریکی و اپتیکی طراحی شد. از تحلیل‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبش گسیل میدانی (FE-SEM) و همچنین اندازه‌گیری عبور اپتیکی لایه‌ها در محدوده

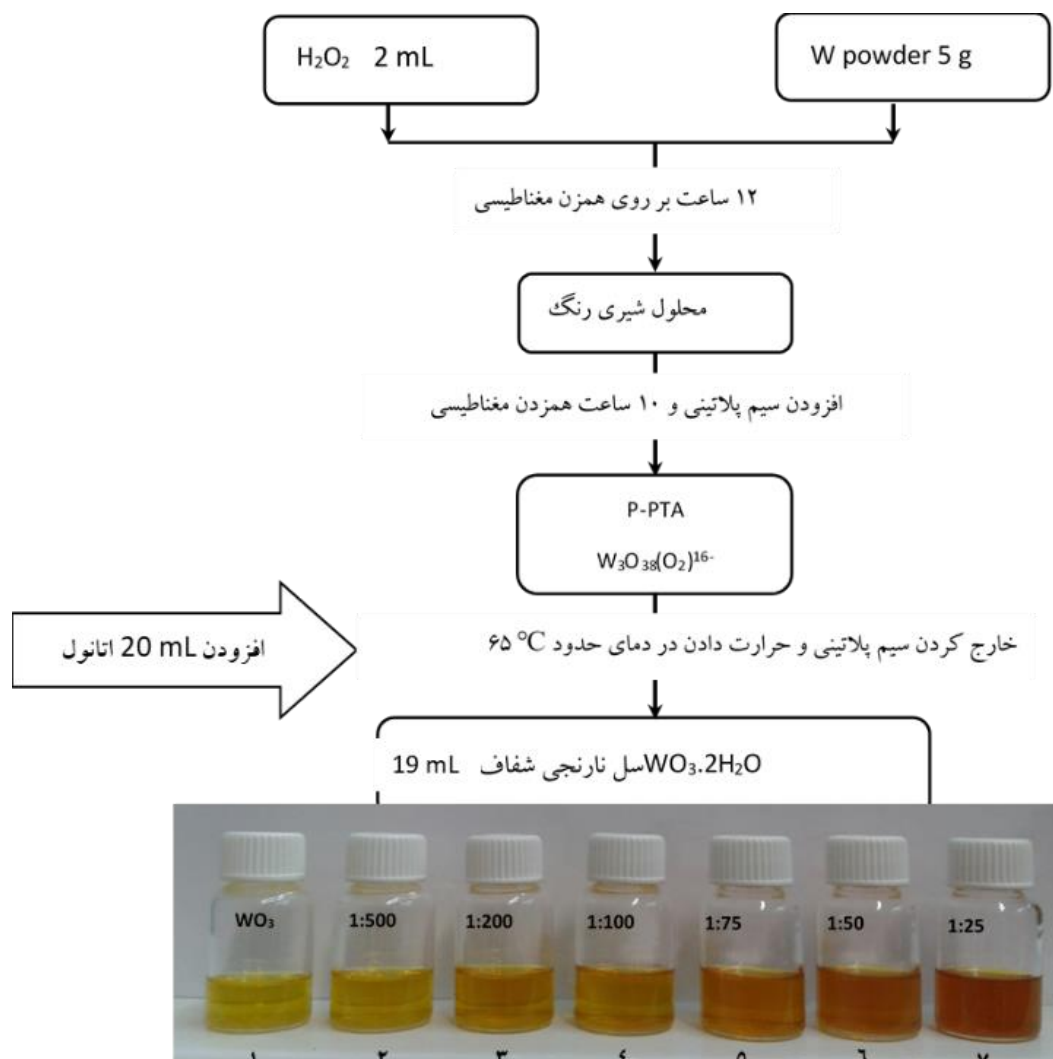
از آنجا که اثر الکتروکرومیک در اکسید فلزات واسطه در اواسط ۱۹۶۰ میلادی کشف شد، پژوهش‌های زیادی بر روی این مواد برای حدود ۵ دهه صورت گرفت که منجر به پیشرفت‌های زیادی در علم و فناوری این دسته از مواد شده است [۴ و ۵]. با این وجود هنوز سؤالات و چالش‌های زیادی برای بهبود کارایی این لایه‌ها وجود دارد. جنبه‌های مختلف مورد بررسی این شیشه‌ها عواملی چون دوام، سرعت کنترل، درجه شفافیت و رنگی شدن، استفاده از انرژی الکتریکی و غیره است [۶].

تنگستن اکسید (WO_3) یکی از اکسیدهای فلزات واسطه است که به دلیل جایگاه‌های نقص (تهی جای‌ها) بسیاری که در ساختار خود دارد، اثرات برگشت‌پذیر رنگی شدن/شفاف شدن خوبی را از خود نشان می‌دهد [۷] و به همین دلیل یکی از مواد الکتروکرومیک مورد توجه در ساخت این لایه‌ها است. این ماده با سرعت پاسخ بالا، بازده رنگی شدن مورد قبول و پایداری شیمیایی خوبی که از خود در مجاورت محلول‌های الکترولیت نشان می‌دهد، یکی از پرکاربردترین مواد الکتروکرومیک محسوب می‌شود.

از آنجا که واکنش‌های الکتروشیمیایی نقش عمده‌ای در عملکرد این دستگاه‌ها دارند، انتخاب محلول الکترولیت مناسب در حضور یک ماده ذخیره‌ساز یونی، می‌تواند قابل توجه باشد. به علاوه تاثیر آلایش پالادیم، به عنوان یکی از بهترین کاتالیست‌ها و ذخیره‌سازهای هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. اثر حضور پالادیم بر روی میزان جذب گونه‌های یونی H^+ توسط لایه‌های نازک تنگستن اکسید و در نتیجه بر روی خواص الکتروکرومیک این لایه‌ها در مجاورت محلول الکترولیتی فسفریک اسید، بررسی شد. هدف از این مقاله، افزایش بازده و کارایی خاصیت الکتروکرومیک اکسید تنگستن لایه نازک با استفاده از آلایش پالادیم است.

۲. مواد و روش‌ها

برای ساخت لایه‌های نازک تنگستن اکسید آلایش یافته با پالادیم، سل تنگستیک اسید ($WO_3 \cdot 2H_2O$) ساخته شد. سپس سل به‌دست‌آمده با نسبت‌های مولی مختلف Pd آلایش داده



شکل ۱. سل تنگستیک اسید خالص (WO_3) و سل تنگستیک اسید آرایش یافته با پالادیم ($\text{WO}_3\text{-Pd}$) در نسبت‌های مولی مختلف ۱:۵۰۰، ۱:۲۰۰، ۱:۱۰۰، ۱:۷۵، ۱:۵۰ و ۱:۲۵ برای Pd:W ، به ترتیب از چپ به راست.

جدول ۱. جرم وزنی PdCl_2 حل شده در هر ۸ mL سل تنگستیک اسید بر حسب نسبت‌های مولی مختلف.

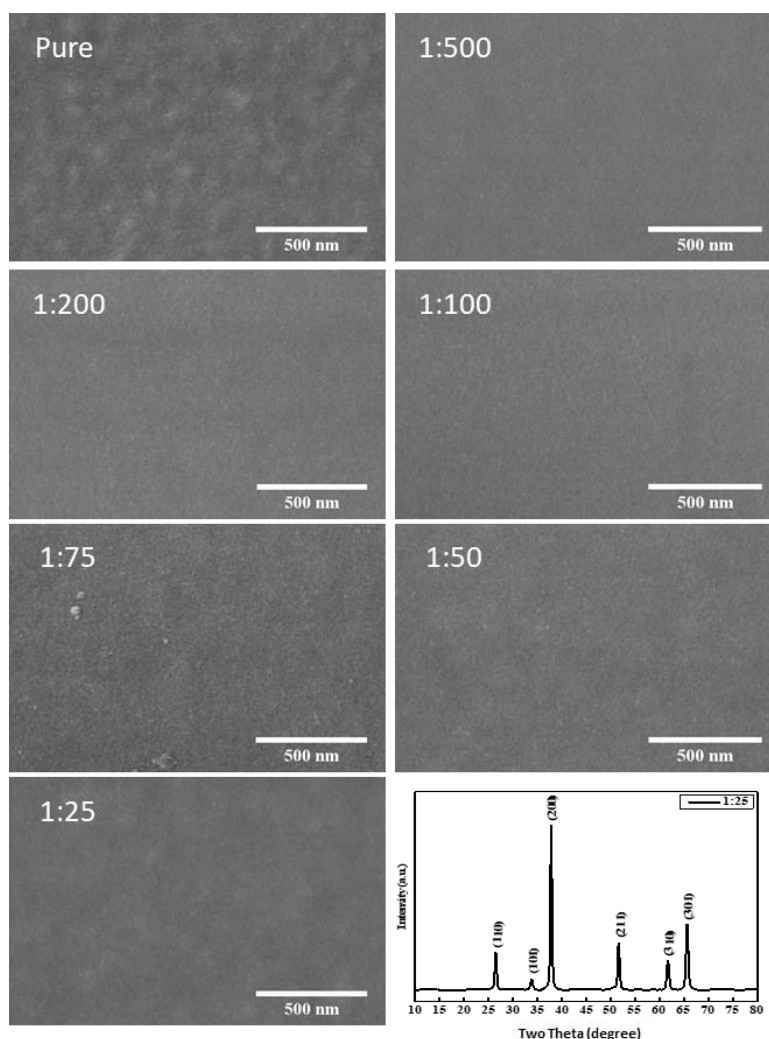
شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
Pd:W	۰	۱:۵۰۰	۱:۲۰۰	۱:۱۰۰	۱:۷۵	۱:۵۰	۱:۲۵

۳. نتایج و بحث

با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی استفاده کردیم.

در ادامه به بررسی اثر غلظت پالادیم بر ریخت‌شناسی سطوح لایه‌های نازک WO_3 خالص و $\text{WO}_3\text{-Pd}$ ، توسط تصاویر SEM پرداختیم. با توجه به تصاویر شکل ۲، می‌توان دریافت که افزودن پالادیم به سل و همچنین افزایش مقدار آن یکنواختی

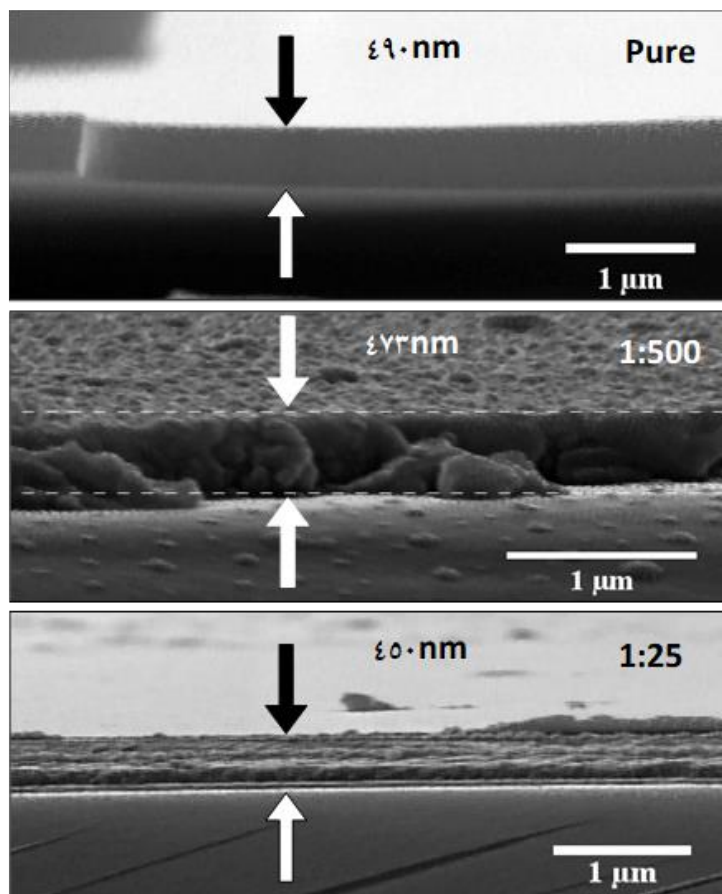
در اینجا به‌منظور ایجاد لایه‌هایی با شفافیت بالا و جلوگیری از غیریکنواخت شدن آنها، از سرعت 0.7 min^{-1} ، برای ورود و خروج زیر لایه از سل استفاده کردیم.



شکل ۲. تصاویر SEM لایه‌های نازک WO_3 -خالص و WO_3 -Pd با نسبت‌های مولی مختلف از پالادیم و الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک تنگستن اکسید آرایش یافته با پالادیم با نسبت مولی ۱:۲۵ برای Pd:W پخت شده در دمای 200°C .

مشاهدات ما نشان داد برای خواص الکتروکرومیک بهتر است لایه‌های اکسید تنگستن آمورف باشند. از طرفی برای تبدیل اسید تنگستیک به اکسید تنگستن عملیات حرارتی لازم است. به همین منظور همه نمونه‌ها در دمای 200°C پخت شدند. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) یکی از نمونه‌ها با نسبت $\text{Pd:W}=1:25$ را که بیشترین مقدار Pd نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد و در دمای 200°C پخت شده^۱ در شکل ۲ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در الگوی پراش، متعلق به زیر لایه FTO هستند، که با قله‌های معرفی شده توسط

سطح که لازمه خواص اپتیکی مناسب است را حفظ می‌کند. هرچند در نمونه خالص WO_3 ، نواحی تیره و روشنی به چشم می‌خورد که در سطح به‌طور یکنواختی پراکنده شده‌اند و با افزایش پالادیم در نمونه $1:500$ (که در آن جریان کاتدی و همچنین ضریب نفوذ به کمترین مقدار خود می‌رسد) این نواحی از میان رفته و سطح کاملاً یکنواخت به نظر می‌رسد، اما بازهم تفاوت چندانی به چشم نمی‌خورد. با افزایش مقدار پالادیم افزوده، این نواحی تیره و روشن باز شروع به شکل‌گیری می‌کنند که البته وضوحشان نسبت به نمونه خالص کمتر است. اما به‌طور کلی این لایه‌های نازک، همگی سطوحی یکنواخت، متراکم و پیوسته دارند.



شکل ۳. تصاویر SEM از مقاطع عرضی لایه‌های نازک WO_3 خالص و WO_3 -Pd با غلظت‌های مولی ۱:۵۰۰ و ۱:۲۵. دقت اندازه‌گیری ضخامت $(\pm 8 \text{ nm})$.

خالص WO_3 شاهد یک تک لایه هستیم و ساختار چند لایه‌ای نخواهیم داشت. این خاصیت از زیروژل^۱ بودن صفحات تنگستن اکسید ناشی می‌شود، چراکه لایه‌های زیروژل تهیه شده در مراحل قبل، تمایل دارند در مراحل بعدی غوطه‌وری، در محلول کلونیدی حل شوند. در شکل ۳ می‌توان تشکیل یک لایه یکنواخت را مشاهده کرد. با افزودن پالادیم به سل در نمونه ۱:۵۰۰ شاهد شکل‌گیری ساختار توده‌ای لایه‌ها هستیم که با افزایش مقدار پالادیم در نمونه ۱:۲۵، این ساختار توده‌ای به ساختار لایه‌ای تبدیل شده و به شکل کاملاً واضحی به صورت سه لایه مجزا خود را نشان می‌دهد. بنابراین با افزودن پالادیم به سل، لایه‌ها از حالت زیروژل خارج شده و در نمای مقطع عرضی، شروع به دانه‌بندی توده‌ای و شکل‌گیری لایه‌ای می‌کنند.

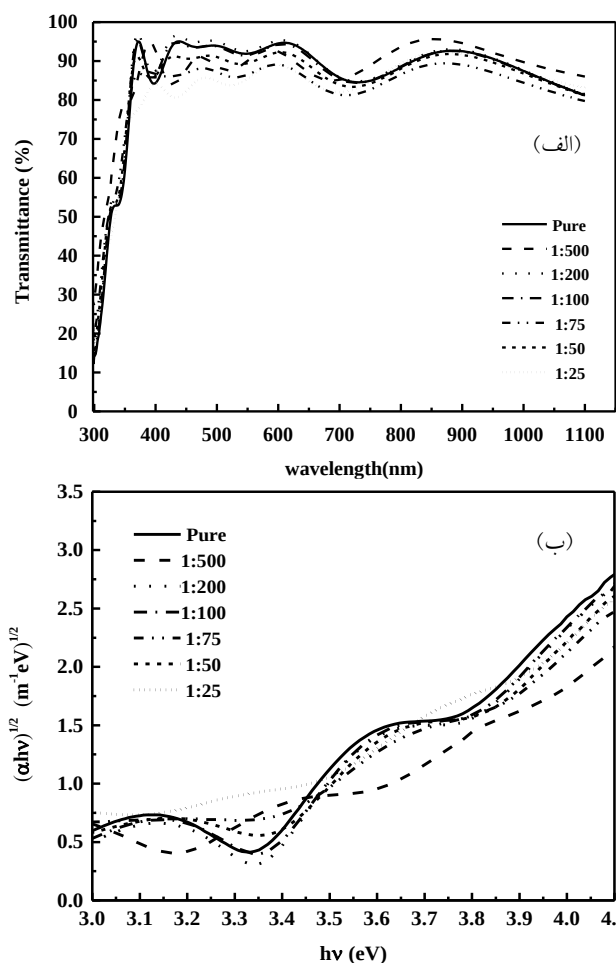
کارت استاندارد ۱۰۸۸-۰۴۶-۰۰ در نرم‌افزار X'Pert مطابقت خوبی دارند. از لایه نازک WO_3 -Pd هیچ گونه قله‌ای مشاهده نمی‌شود، که نشان می‌دهد لایه نازک WO_3 -Pd پخت شده در دمای 200°C آمورف است. میکرو ساختار مقطع نمونه‌ها را نیز با تحلیل SEM مورد بررسی قرار دادیم. در حالت کلی، عملکرد لایه نشانی به چسبندگی سل، میزان اتانول و عناصر افزوده شده به سل بستگی دارد [۹]. با افزایش مقدار اتانول افزوده شده، سل تنگستیک اسید رقیق‌تر شده و لایه‌هایی با ضخامت کمتر خواهیم داشت. با توجه به شکل ۳ که مربوط به تصاویر SEM مقاطع عرضی نمونه‌های پالادیم‌دار ۱:۲۵ و ۱:۵۰۰ و نمونه خالص WO_3 است، برای لایه‌ها ضخامتی در حدود ۴۰۰-۵۰۰ nm به دست می‌آید. با وجود سه مرتبه لایه نشانی پی‌درپی به روش غوطه‌وری برای هر نمونه، در نمونه

۱. Xerogel

است [۱۰ و ۱۱]. همچنین با توجه به شکل دیده می‌شود که نمونه ۱:۲۵ به‌طور تقریبی کمترین درصد عبور (۸۵٪) و نمونه ۱:۲۰۰ بیشترین درصد عبور (۹۵٪) در ناحیه مرئی را دارد. به‌منظور به دست آوردن گاف انرژی اپتیکی (E_g) لایه‌های نازک WO_3 و WO_3 -Pd نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب $h\nu$ در شکل ۴ ب رسم شده است. طول از مبدأ برازش خطی منحنی‌ها، گاف انرژی اپتیکی را تخمین می‌زند. جدول ۲، مقادیر E_g به‌دست آمده از منحنی‌ها را برای نمونه‌های مختلف نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ابتدا با افزودن پالادیم به نمونه خالص، گاف انرژی افزایش ناچیزی یافته و سپس از نمونه ۱:۱۰۰ روند افزایشی و کاهشی نامنظمی به خود می‌گیرد. این روند با نتایج به‌دست آمده در سایر مقالات مطابقت می‌کند که آن را به کاهش اندازه دانه‌های WO_3 و اختلالات ایجاد شده در شبکه تنگستن اکسید به دلیل حضور پالادیم نسبت می‌دهند.

۱.۳. مشخصه‌های ولتامتری چرخه‌ای روبش خطی پتانسیل

جهت شناسایی و ارزیابی فرایندهای رخ داده بر روی سطح الکتروود کار WO_3 -Pd در محلول الکترولیت ۵٪ مولار H_2PO_4 ، از تکنیک ولتاموگرام چرخه‌ای استفاده کردیم. شکل ۵ منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای برای لایه‌های WO_3 و WO_3 -Pd با غلظت‌های مولی مختلف Pd:W را برای ۱۰ چرخه اول، نمایش می‌دهد. منحنی جریان برحسب پتانسیل اعمالی برای تمامی نمونه‌ها در محدوده پتانسیل بهینه $[+0.6 V \leftarrow -1.2 V]$ با سرعت روبش 50 mV.s^{-1} ثبت شده است. در این سرعت روبش، زمان لازم برای این‌که یک نمونه شفاف در وضعیت رنگی خود قرار بگیرد و یا یک نمونه رنگی شده به حالت کاملاً شفاف خود بازگردد برابر با ۳۶ ثانیه است. در این منحنی‌ها روبش پتانسیل به سمت مقادیر منفی، مسیر رفت (فرایند شارژ) و روبش پتانسیل به سمت مقادیر مثبت، مسیر برگشت (فرایند دشارژ) چرخه را تشکیل می‌دهد. فرایند شارژ، شامل ورود گونه‌های یونی H^+ و الکترون‌ها به لایه (آبی شدن نمونه)



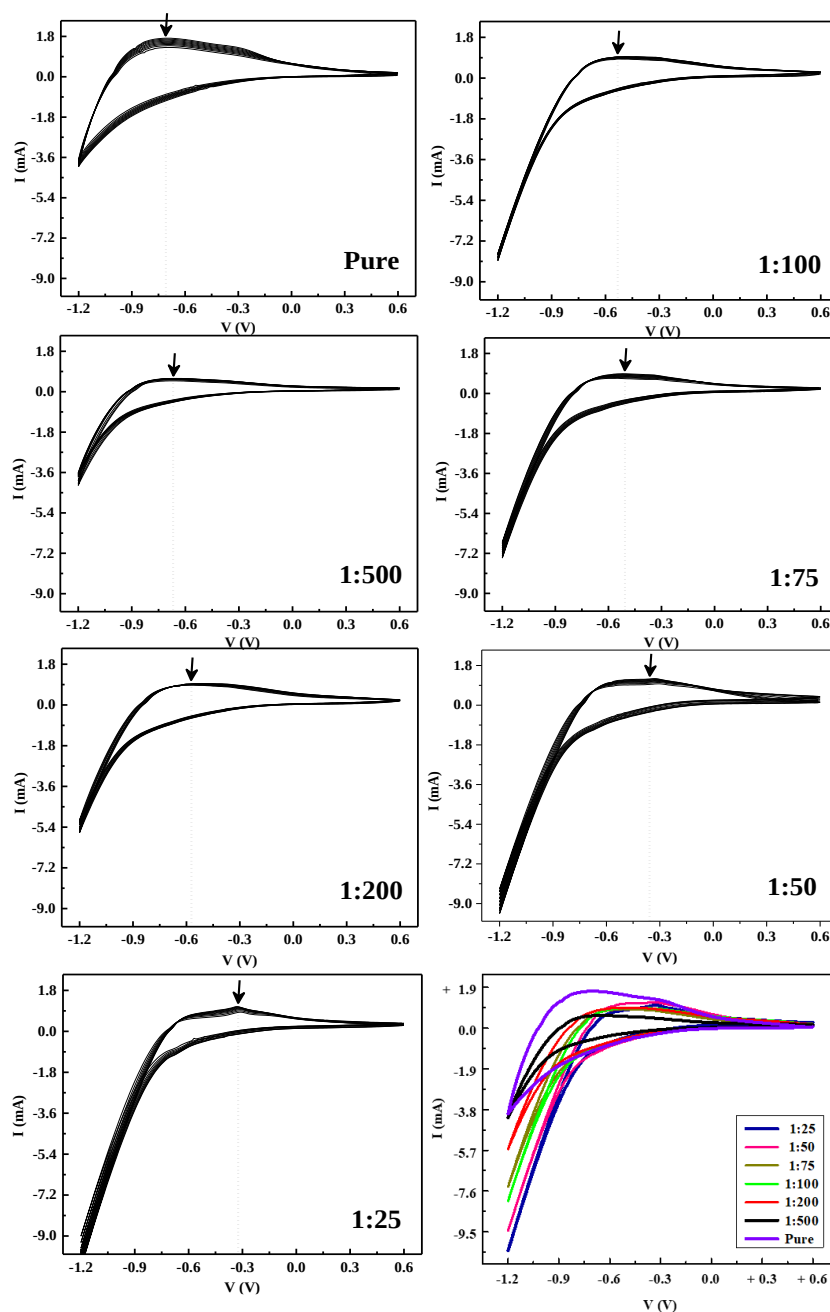
شکل ۴. (الف) طیف عبور اپتیکی و (ب) منحنی‌های $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب $h\nu$ برای حالت شفاف لایه‌های نازک WO_3 خالص و WO_3 -Pd با نسبت‌های مولی مختلف برای Pd:W.

همان‌طور که در شکل ۳ نیز دیده می‌شود، ضخامت نمونه‌های WO_3 خالص، ۱:۵۰۰ و ۱:۲۵ به ترتیب برابر با ۴۷۳، ۴۹۰ و ۴۵۰ نانومتر است. ضخامت لایه‌ها با افزودن پالادیم و همچنین افزایش غلظت مولی آن به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد.

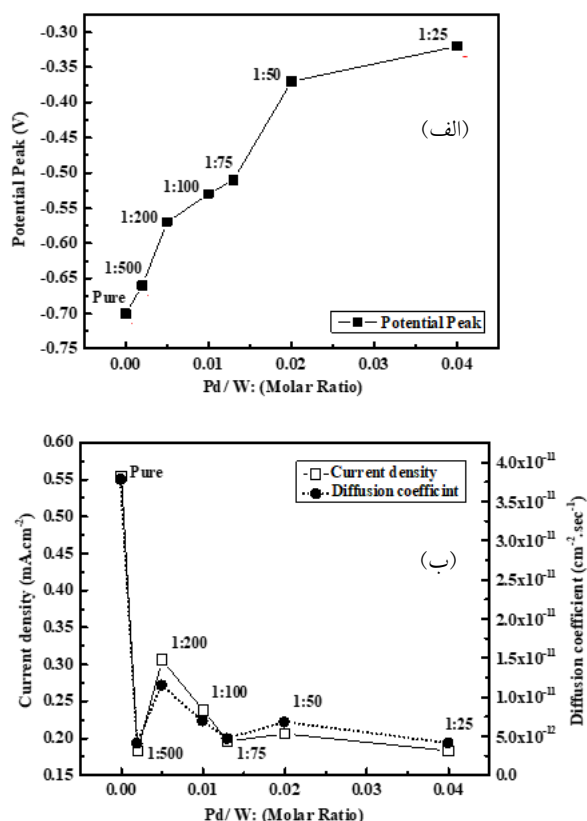
شکل ۴. الف طیف عبور اپتیکی را برای حالت شفاف نمونه‌های WO_3 و WO_3 -Pd نمایش می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، تمامی لایه‌ها شفافیت قابل ملاحظه‌ای دارند و حضور پالادیم تغییرات عمده‌ای را در طیف عبور لایه‌ها به وجود نیاورده است. کاهش شدید عبور اپتیکی نمونه‌ها در بازه طول موجی ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر ناشی از لبه جذب اساسی لایه‌های تنگستن اکسید و تنگستن اکسید آلایش یافته با پالادیم

جدول ۲. گاف انرژی اپتیکی برای حالت شفاف لایه‌های نازک WO_3 خالص و $\text{WO}_3\text{-Pd}$ و تأثیر غلظت پالادیم بر آنها.

نمونه	۰	۱:۵۰۰	۱:۲۰۰	۱:۱۰۰	۱:۷۵	۱:۵۰	۱:۲۵
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۲۹	۳/۳۱	۳/۳۰	۳/۱۹	۳/۲۶	۳/۱۶

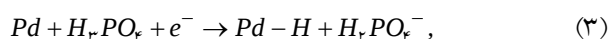


شکل ۵. ده چرخه اول منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌های WO_3 خالص و $\text{WO}_3\text{-Pd}$ با غلظت‌های مولی مختلف برای Pd:W ، با سرعت روبش 50 mV.s^{-1} در محلول 5 mM H_2PO_4 / ۰٫۵ مولار. مقایسه مشخصه‌های چرخه اول منحنی‌های ولتاموگرام نیز نشان داده شده است.



شکل ۶. (الف) موقعیت پتانسیل مربوط به قله جریان کاتدی در نمودار ولتاموگرام و (ب) چگالی جریان کاتدی و ضریب نفوذ شیمیایی برحسب نسبت‌های مولی مختلف Pd نمونه‌های WO₃ و WO₃-Pd.

جذب شیمیایی، نوعی از فرایند جذب است که شامل یک واکنش شیمیایی میان سطح جاذب و ماده جذب شده می‌شود. این نوع جذب، بیشتر در فرایندهای خوردگی و یا تجزیه ناهمگن توسط کاتالیزورها یافت می‌شود. با توجه به آنچه بیان شد، پالادیم باعث کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش تجزیه اسید (تجزیه H⁺ محلول الکترولیت (H₃PO₄) و سوق آنها به سمت لایه WO₃ می‌شود. بنابراین پتانسیل الکتریکی مصرفی موردنیاز برای فریند تجزیه، کاهش می‌یابد و انرژی الکتریکی ذخیره می‌شود.



با مقایسه منحنی‌های ولتاموگرام نمونه‌ها در شکل ۵، شاهد یک بی‌نظمی در روند افزایش و کاهش ارتفاع قله جریان کاتدی

و فرایند دشارژ شامل خروج آنها از لایه (شفاف شدن نمونه) می‌شود. در روبش رفت منحنی‌های ولتاموگرام، قله نسبتاً ملایم و پهنی مشاهده می‌شود که به جریان کاتدی الکتروود کار و کاهش شیمیایی لایه‌های و WO₃-Pd نسبت داده می‌شود. بدین‌صورت که با ورود گونه‌های یونی H⁺ و e⁻ به ساختار، تنگستن اکسید طبق رابطه زیر کاهش می‌یابد و جریان فارادای ایجاد شده شروع به افزایش می‌کند.



با روبش پتانسیل به سمت مقادیر مثبت، رابطه (۳) در جهت برگشت رخ می‌دهد و نمونه با خروج گونه‌های یونی H⁺ و e⁻ از ساختار آن اکسایش می‌یابد. نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای با عدم وجود قله اکسایش در روبش برگشت، نشان می‌دهند که فرایندهای کاهش و اکسایش رخ داده بر روی سطح الکتروود کار در چرخه‌های شارژ و دشارژ، برگشت‌پذیر نیستند و مقداری از گونه‌های یونی H⁺ در سطح باقی می‌مانند. لذا ترکیبات کاهش یافته به‌طور کامل اکسید نمی‌شوند. این مورد نقش منحصربه‌فردی در تفسیر علت افزایش افت اهمی یا غیر فعال‌سازی سطح الکتروود کار در استفاده طولانی‌مدت از دستگاه‌های الکتروکرومیک دارد. با توجه به ولتاموگرام‌ها مشاهده می‌شود که با افزودن پالادیم به سل تنگستن اکسید و افزایش مقدار آن، موقعیت پتانسیل مربوط به قله جریان کاتدی منحنی‌ها، با روند تقریباً یکنواختی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر سوق می‌یابد و از مقدار ۰/۷ V - در نمونه خالص کاهش یافته و به مقدار ۰/۳۲ V در نمونه ۱:۲۵ می‌رسد (شکل ۶. الف). یعنی با افزایش مقدار پالادیم، یون H⁺ برای ورود به ساختار WO₃ به انرژی و پتانسیل الکتریکی کمتری نیاز دارد. درواقع می‌توان گفت علاوه بر انرژی الکتریکی (اعمال اختلاف پتانسیل منفی)، پالادیم نیز طبق رابطه (۳)، در تجزیه H⁺ محلول الکترولیت H₃PO₄ نقش دارد [۱۲]. پالادیم اثر کاتالیزوری خود را ابتدا با تجزیه H⁺ و سپس با جذب شیمیایی^۱ هیدروژن نمایش می‌دهد.

۱. Chemisorption

به یک باره کاهش یافته و در نمونه ۱:۲۰۰ به بیشترین مقدار خود در میان نمونه های آلایش یافته با پالادیم می رسد و بعد از آن روند کاهشی به خود می گیرد و در نمونه ۱:۲۵ به کمترین مقدار خود می رسد (شکل ۶. ب). به نظر می رسد که اثر کاتالستی پالادیم در نمونه ۱:۲۰۰، بیشتر خود را نشان می دهد، اما با افزایش تدریجی پالادیم این اثر کم رنگ شده و سطح مؤثر کاهش یافته و مقاومت الکتریکی نمونه افزایش می یابد. پراکندگی پالادیم در میان دانه های WO_3 و بر روی سطح آنها، باعث افزایش مقاومت الکتریکی نمونه ها می شود. به این صورت که پالادیم با WO_3 وارد واکنش نمی شود و تنها در جاهای خالی شبکه آن قرار می گیرد. هیدروژن نیز در انواع جایگاه های جذب پالادیم از جمله سطح، زیر سطح و بخش هسته (بخش حجمی ساختار پالادیم) قرار می گیرد و باعث گسترش ابعاد شبکه پالادیم می شود [۱۴ و ۱۵]. با جذب هیدروژن توسط پالادیم و افزایش مقدار ثابت شبکه، هدایت فلزی کاهش می یابد تا جایی که برای مثال در $PdH_{0.5}$ جامد فلزی تبدیل به یک نیمه هادی می شود [۱۶]. بدین ترتیب جریان کاتدی و در نتیجه ضریب نفوذ گونه ها کاهش می یابد.

برای فهم بهتر سینتیک الکتروشیمیایی نفوذ یون های H^+ به درون لایه های نازک WO_3 -Pd و WO_3 ، با استفاده از داده های به دست آمده از تکنیک ولتامتری چرخه ای (i_p)، کمیتی به نام ضریب نفوذ شیمیایی (D) را محاسبه کردیم که از رابطه زیر به دست می آید:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} C_p v^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

که در آن v سرعت روبش برحسب $[V.s^{-1}]$ ، C_p غلظت گونه منتشر شده H^+ برحسب $[mol.cm^{-3}]$ ، n تعداد الکترون منتقل شده به ازای هر واکنش، i_p قله چگالی جریان کاتدی برحسب $[A.cm^{-2}]$ و D ضریب نفوذ برحسب $[cm^2.s^{-1}]$ است. با توجه به رابطه (۴)، با ثابت نگه داشتن دیگر عوامل مؤثر در فرمول می توان ضریب نفوذ گونه های یونی H^+ را برحسب نسبت های مولی مختلف پالادیم افزوده شده به سل تنگستیک اسید محاسبه کرد. بر طبق آنچه انتظار می رفت، مشاهده می شود که روند

هستیم، بدین صورت که قله جریان عبوری از الکتروود WO_3 با حضور پالادیم در ساختار نمونه ۱:۵۰۰ افت می یابد و در نمونه ۱:۲۰۰ به یک باره افزایش یافته و از آن به بعد تا نمونه ۱:۲۵ به صورت تقریبی روند کاهشی به خود می گیرد. بیشترین تغییرات در جریان کاتدی، میان دو نمونه خالص و ۱:۵۰۰ نمایان می شود. این کاهش ناگهانی احتمالاً به دلیل افزایش پالادیم به ساختار و در نتیجه کاهش سطح مؤثر بستر WO_3 خواهد بود. با افزایش مقدار بیشتر پالادیم به سل تنگستیک اسید، شاهد افزایش در ارتفاع قله جریان کاتدی نمونه ۱:۲۰۰ نسبت به نمونه ۱:۵۰۰ و در نتیجه افزایش نقش کاتالستی پالادیم در فعالیت الکتروشیمیایی سطح الکتروود هستیم. از این پس، به ترتیب با افزایش تدریجی مقدار پالادیم در نمونه های ۱:۱۰۰، ۱:۷۵ و ۱:۲۵ شاهد روند منظمی در کاهش ارتفاع قله جریان کاتدی نمونه ها هستیم. از آنجا که مقدار قدر مطلق چگالی جریان، فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود را نمایش می دهد، بنابراین در نمونه خالص با بیشترین ارتفاع قله جریان کاتدی، شاهد بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی و کاهش شیمیایی سطح الکتروود هستیم.

خاصیت الکتروکرومیک عبارت از تجمع و خروج یون ها و الکترون ها از درون ماده در اثر اعمال میدان الکتریکی است. در طول این فرایند، الکترون ها و یون ها بسته به ولتاژ اعمال شده به درون مواد الکتروکرومیک وارد یا از آنها خارج می شوند به نحوی که تعادل بار الکتریکی آنها حفظ شود. از آنجا که این پدیده با رسانش الکترون ها و نفوذ یون ها همراه است، به ترتیب هدایت الکتریکی و نفوذپذیری یونی دو عامل مهم و تعیین کننده در عملکرد مواد الکتروکرومیک به شمار می آیند [۱۳]. آنچه در این قسمت از پژوهش مسلم است رقابت میان سه عامل (۱) سطح مؤثر بستر WO_3 ، (۲) مقاومت الکتریکی سطح الکتروود و (۳) فعالیت کاتالستی فلز پالادیم، نقش تعیین کننده ای در میزان چگالی جریان کاتدی و تغییرات به وجود آمده در خواص الکتروکرومیکی نمونه ها دارد.

همان طور که در قبل نیز اشاره شد، چگالی جریان کاتدی با افزودن مقادیر متفاوت پالادیم به سل، در نمونه ۱:۵۰۰

شفاف ($V = +0.6 \text{ V}$) از خود عبور می‌دهند و با تیره‌تر شدن این رنگ آبی، شدت نور عبوری نیز کاهش می‌یابد. همزمان با ثبت منحنی‌های ولتاژ-متری چرخه‌ای که توسط دستگاه پتانسیواستات انجام می‌شود، اسیلوسکوپ تغییرات شدت نور عبوری از فوتودتکتور را به صورت تغییرات ولتاژ بر حسب زمان طی فرایند الکتروکرومیک ثبت می‌کند. نسبت $V_{\text{Bleach}}/V_{\text{Color}}$ به دست آمده از اسیلوسکوپ، ضریبی از $T_{\text{Bleach}}/T_{\text{Color}}$ است، که به ترتیب V_{Color} و V_{Bleach} ولتاژ خروجی اسیلوسکوپ و T_{Bleach} و T_{Color} میزان درصد عبور برای حالت شفاف و رنگی نمونه‌ها است. V_{Color} و V_{Bleach} به ترتیب شدت نور عبوری بر حسب ولتاژ برای نمونه‌ها در حالت شفاف و رنگی در طول موج nm ۶۳۲/۸ هستند. بنابراین با استفاده از خروجی دستگاه اسیلوسکوپ، به جای تغییرات چگالی اپتیکی (ΔOD)، ضریبی از تغییرات چگالی اپتیکی ($\Delta OD/\alpha$) را به کمک رابطه (۵) محاسبه کردیم [۱۷].

$$\frac{\Delta OD(\lambda)}{\alpha} = \log \left(\frac{V_{\text{Bleach}}(\lambda)}{V_{\text{Color}}(\lambda)} \right), \quad (5)$$

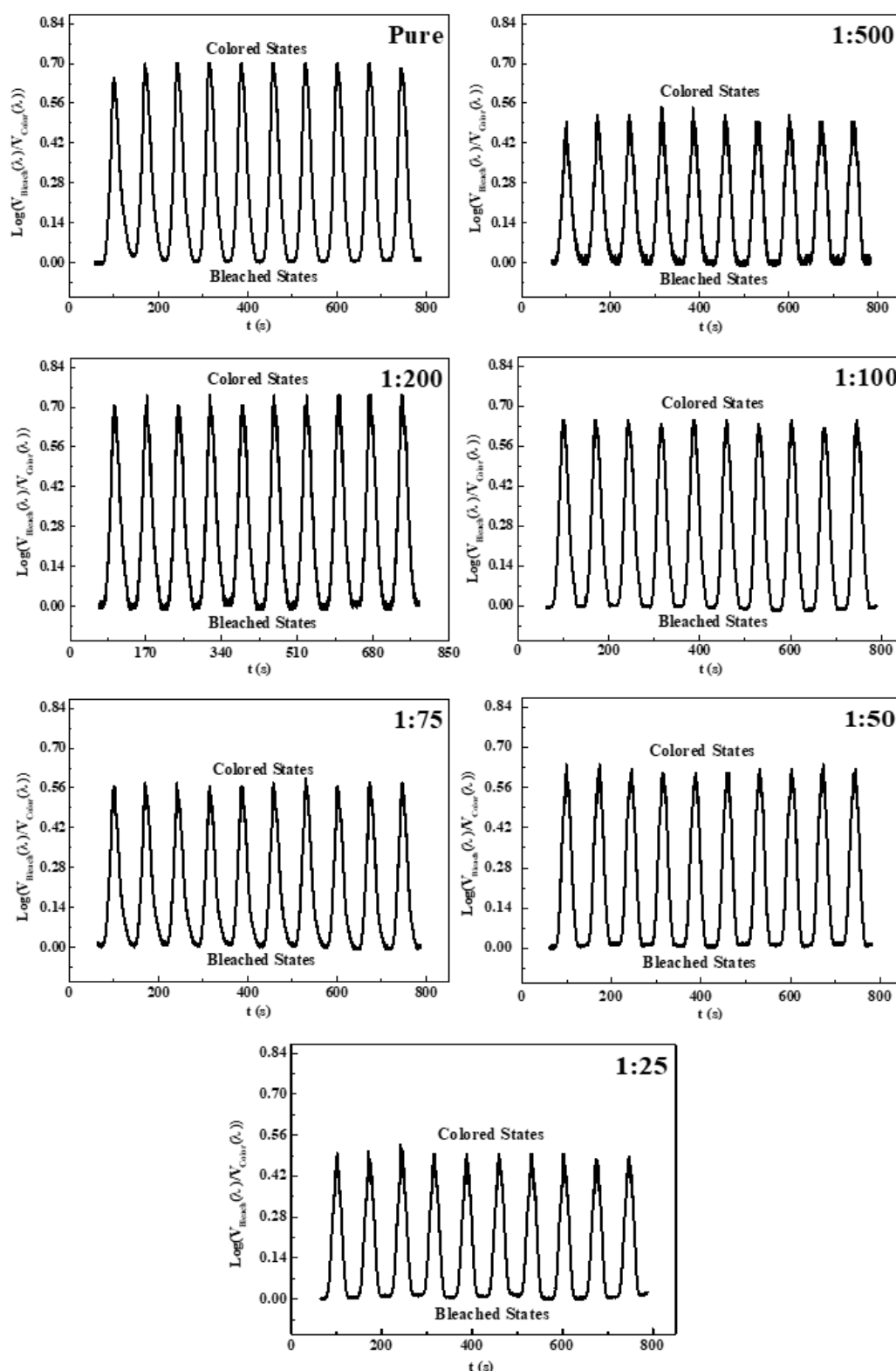
منحنی‌های نمایش داده شده در شکل ۷ مربوط به $\Delta OD/\alpha$ هر نمونه طی فرایند رنگی/شفاف شدن الکتروکرومیک است. شکل ۸ مقایسه میان بیشینه مقادیر به دست آمده در نوک قله‌ها از این منحنی‌ها و همچنین اثر افزودن پالادیم و اثر غلظت آن را بر تغییرات چگالی اپتیکی تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ می‌توان همخوانی میان خواص الکتروکرومیک (ΔOD) و ضریب نفوذ شیمیایی (D) نمونه‌ها را به وضوح دریافت. تغییرات چگالی اپتیکی که در نمونه WO_3 خالص بیشترین مقدار خود را دارد با افزوده شدن پالادیم به آن در نمونه ۱:۵۰۰ به یک‌باره کاهش می‌یابد و با افزایش مقدار پالادیم در نمونه ۱:۲۰۰، دوباره افزایش یافته و پس از آن در نمونه‌های بعدی با افزودن مقدار پالادیم بیشتر، روند کاهشی به خود می‌گیرد.

بر طبق گزارش‌ها، تغییرات چگالی اپتیکی، مستقیماً تابعی از تعداد مراکز رنگ (W^{5+}) در نمونه‌ها است [۱۸]. مراکز رنگ، به

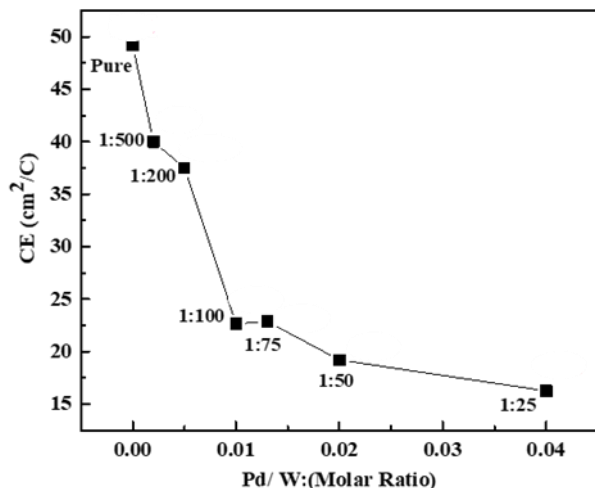
تغییرات ضریب نفوذ شیمیایی گونه‌های یونی H^+ به سطح نمونه‌ها از همان روند تغییرات چگالی جریان کاتدی نمونه‌ها پیروی می‌کند. جریان کاتدی (جریان فاراده‌ای) از مجموع جریان حاصل از نفوذ یون‌ها به سطح الکتروود و همچنین شارش الکترون‌ها به درون الکتروود کار به وجود می‌آید. از طرفی، لایه نفوذی شکل گرفته در محلول الکترولیت (لایه دوگانه الکتریکی) در مجاورت سطح الکتروود (با ضخامت حدود 10^{-6} – 10^{-9} m) برای محلول الکترولیت ۰/۵ مولار H_3PO_4 ، به دلیل غلظت بالای انتخاب شده برای محلول الکترولیت (۰/۵ مولار) همواره از گونه‌های یونی H^+ اشباع است. از این رو در این بخش از پژوهش، سینتیک انتقال الکترونی، عامل محدود کننده جریان کل است. در ادامه به توضیح این مسئله می‌پردازیم که نقش کاتالیستی Pd، در کنار اثر مثبتی که در کاهش ولتاژ مصرفی دارد، از طرف دیگر باعث کاهش نفوذ شیمیایی یون‌های H^+ به درون لایه $\text{WO}_3\text{-Pd}$ می‌شود. بر طبق رابطه (۴–۱۱)، کاهش نفوذ شیمیایی یون‌های H^+ باعث کم شدن واکنش کاهش شیمیایی WO_3 در سطح داخلی الکتروود شده و افت جریان کاتدی را به همراه خواهد داشت؛ زیرا جریان کاتدی همان تعداد گونه‌های یونی H^+ است که وارد لایه WO_3 شده و باعث کاهش شیمیایی آن و رنگی شدن نمونه می‌شود.

۴. محاسبه تغییرات چگالی اپتیکی و بازده رنگی شدن لایه‌های نازک

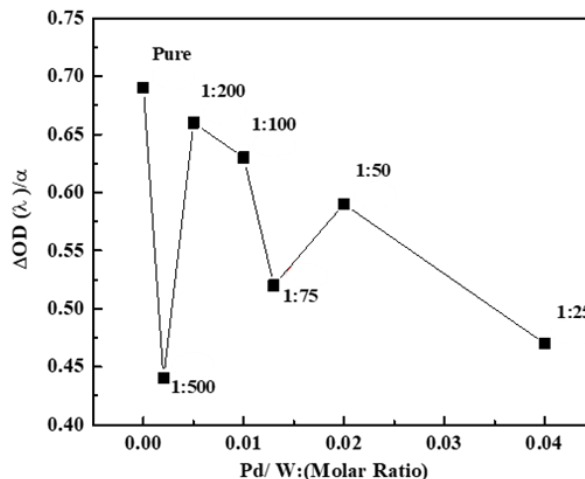
برای محاسبه تغییرات چگالی اپتیکی (ΔOD) و بازده رنگی شدن (CE) لایه‌های نازک، چیدمان اپتیکی عبوری را به کار گرفتیم. در این چیدمان از لیزر هلیوم-نئون (He-Ne) با باریکه‌ای به طول موج nm ۶۳۲/۸ استفاده شده است. همراه با رنگی/شفاف شدن نمونه‌های WO_3 و $\text{WO}_3\text{-Pd}$ طی فرایند الکتروکرومیک در بازه پتانسیل اعمالی $[+0.6 \text{ V} \leftarrow -1.2 \text{ V}]$ ، میزان شدت نور عبوری لیزر از آنها تغییر می‌کند. نمونه‌ها در حالت آبی‌رنگ ($V = -1.2 \text{ V}$)، نور کمتری را نسبت به حالت



شکل ۷. تغییرات چگالی اپتیکی نمونه‌های WO_3 خالص و WO_3/Pd طی فرایند رنگی/شفاف شدن الکتروکرومیک در بازه پتانسیل اعمالی $[+0.6 \text{ V} \leftarrow -1.2 \text{ V}]$ و برای لیزر (He-Ne) با طول موج 632.8 nm .



شکل ۹. بازده رنگی شدن لایه‌ها برحسب نسبت‌های مختلف مولی پالادیم افزوده شده به سل تنگستیک اسید برای لیزر (He-Ne) با طول موج ۶۳۲/۸ nm.



شکل ۸. ضریبی از تغییرات چگالی اپتیکی لایه‌ها برحسب نسبت‌های مختلف مولی پالادیم افزوده شده به سل تنگستیک اسید برای لیزر (He-Ne) با طول موج ۶۳۲/۸ nm.

همان طور که از فرمول نیز دیده می‌شود، بازده رنگی شدن تابعی از طول موج نور فرودی و بار تزریق شده بر هر نمونه است. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، بازده رنگی شدن لایه‌ها با افزوده شدن پالادیم به سل تنگستیک اسید و افزایش نسبت مولی آن در نمونه‌ها، روند کاهشی تقریباً منظمی داشته است. از آنجا که بازده رنگی شدن، همزمان به دو عامل تغییرات چگالی اپتیکی (ΔOD) و بار تزریق شده به واحد سطح لایه (q) وابسته است، می‌توان مهم‌ترین عامل در کاهش بازده رنگی شدن نمونه‌ها را کاهش چگالی گونه‌های یونی H^+ تزریق شده به سطح الکتروود WO_3 دانست. با افزایش غلظت پالادیم، بازده رنگی شدن نیز کمتر می‌شود. در جدول ۳ مقادیر مربوط به این کمیت‌های الکتروکرومیکی ارائه شده است. همچنین شکل ۱۰ کاهش رنگی شدن لایه‌ها را (در پتانسیل اعمالی ۱/۲ V-) بر حسب افزایش غلظت پالادیم افزوده شده به سل تنگستیک اسید نمایش می‌دهد. در اینجا نیز مشاهده می‌شود که کاهش چگالی گونه‌های یونی H^+ تزریق شده به سطح الکتروود WO_3 به دلیل حضور پالادیم، باعث کاهش تباین^۱ رنگ آبی خواهد شد.

حفره‌های الکترونی گفته می‌شود که اغلب درون اکسید فلزات واسطه یا سولفیدها به دلیل نقص‌های ساختاریشان وجود دارند و زمانی که توسط الکترون‌ها اشغال می‌شوند، پدیده رنگ‌زایی و بسیاری خواص جالب دیگر را به وجود می‌آورند [۷]. این الکترون‌ها به جای آن که در ساختار تنگستن اکسید با یون‌های H^+ و WO_3 وارد واکنش شیمیایی شوند و تنگستن اکسید برنزه را تولید کنند، در سطح تماس محلول-الکتروود به خارج از الکتروود WO_3 می‌روند و با یون‌های H^+ ترکیب می‌شوند. بدین ترتیب با افزایش غلظت پالادیم، تعداد مراکز رنگ کاهش می‌یابد.

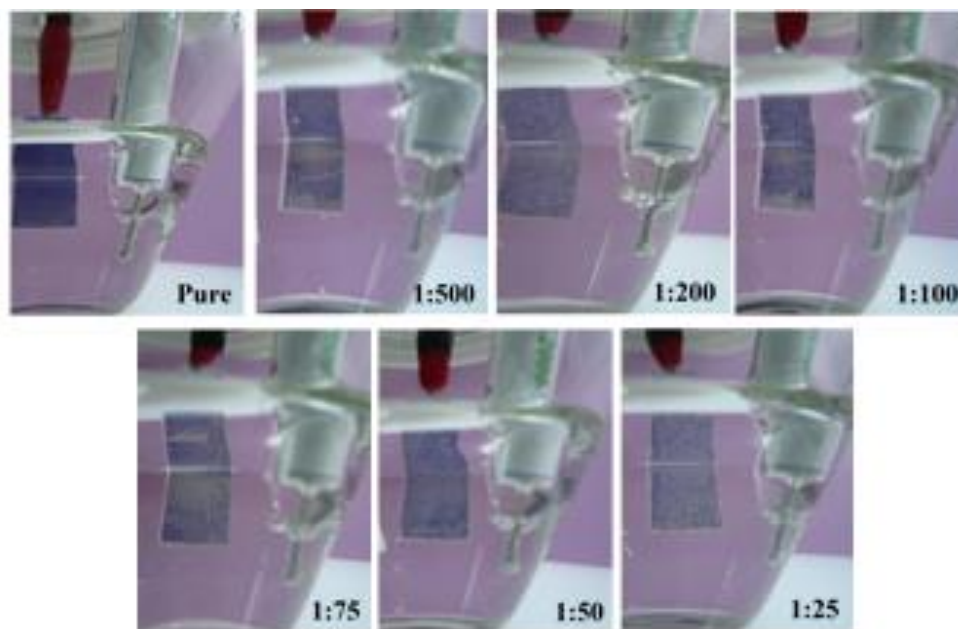
بازده رنگی شدگی (CE)، کمیت مهم دیگری است که برای ارزیابی پاسخ الکتروکرومیکی لایه‌های نازک به کار می‌ورد. بازده رنگی شدن، عبارت است از بزرگی تغییرات چگالی اپتیکی به ازای بار تزریق شده بر واحد سطح الکتروود و از رابطه (۶) به دست می‌آید [۱۴]:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{(Q/A)} = \frac{\log(V_{Bleach}/V_{Color})}{q} \quad (6)$$

که در آن ΔOD تغییرات چگالی اپتیکی لایه‌ها، q بار تزریق شده به واحد سطح الکتروود برحسب $[C \cdot cm^{-2}]$ و CE بازده رنگی شدن لایه‌ها برحسب $[cm^{-2} \cdot C]$ است.

جدول ۳. کمیت‌های اپتیکی تغییرات چگالی اپتیکی (ΔOD) و بازده رنگی شدن (CE) برای لایه‌های WO_3 خالص و WO_3 -Pd برحسب نسبت‌های مولی مختلف برای Pd:W.

Pd:W	V_{bleach} (V)	V_{color} (V)	ΔOD	q ($C \cdot cm^{-2}$)	CE ($cm^2 \cdot C^{-1}$)
۰	۶/۱۶	۱/۲۶	۰/۶۹	۰/۰۱۴	۴۹/۲۱
۱:۵۰۰	۲/۹۵	۱/۰۷	۰/۴۴	۰/۰۱۱	۴۰/۰۰
۱:۲۰۰	۳/۰۰	۰/۶۵	۰/۶۶	۰/۰۱۸	۳۷/۵۱
۱:۱۰۰	۶/۹۳	۱/۶۱	۰/۶۳	۰/۰۲۹	۲۲/۶۴
۱:۷۵	۵/۳۷	۱/۶۰	۰/۵۲	۰/۰۲۳	۲۲/۸۷
۱:۵۰	۵/۸۲	۱/۴۸	۰/۵۹	۰/۰۳۱	۱۹/۱۹
۱:۲۵	۶/۶۳	۲/۲۴	۰/۴۷	۰/۰۲۹	۱۶/۲۴



شکل ۱۰. تصاویر موقعیت رنگی نمونه‌های WO_3 -Pd با نسبت‌های مولی مختلف برای Pd:W (تصاویر مربوط به موقعیت رنگی نمونه‌ها در پتانسیل اعمالی ۱/۲ V- است).

۵. جمع‌بندی

روش سل-ژل به طور موثر برای آلایش لایه‌های اکسید تنگستن با ضخامت حدوداً ۵۰۰ nm با پالادیم به کار برده شد. آلایش لایه‌های اکسید تنگستن ضمن حفظ یکنواختی لایه‌ها و شفافیت بر گاف اپتیکی تاثیرگذار است. پالادیم باعث افزایش کارایی و کاهش پتانسیل کاتدی الکتروکرومیکی لایه‌ها در حضور الکترولیت اسید فسفریک می‌شود. علت

این امر به خاصیت کاتالیزوری پالادیم نسبت به هیدروژن ارتباط دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از جناب آقای دکتر احمدوند برای همکاری در بخش پاسخ دینامیکی نمونه‌ها تشکر می‌کنند.

مراجع

11. U O Krašovec, et al., *Sol. Energy*. **68** (2000) 541.
12. M Smyth and W Vielstich, *Fuel Cells*. **13** (2010) 341.
13. J Owen, *J Electroanal. Chem.* **422** (1997) 201.
14. S H Lee, et al., *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1541.
15. V R Buch, et al., *Mater. Today Proc.* **3** (2016) 1429.
16. R Griessen, et al., *Nat. Mater.* **15** (2016) 311.
17. M A Behbahani, *Sensors Actuators, B Chem.* **188** (2013) 127.
18. J Wu, et al., *Thin Solid Films*. **414** (2002) 275.
1. V Wittwer, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **84** (2004) 305.
2. B Zhou, et al., *Mater. Res. Express*. **4** (2017) 115702.
3. W Feng, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **144** (2016) 316.
4. E Vijayakumar, et al., *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019) D86.
5. S Hoseinzadeh, *Micro Nanosyst.* **11** (2019) 154.
6. X Hu, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **137** (2020) 48917.
7. S K Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **92** (2008) 245.
8. B B Lakshmi, et al., *Chem. Mater.* **9**, 11 (1997) 2544.
9. B B Lakshmi, et al., *Chem. Mater.* **9** (1997) 857.
10. M Zayat, et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **11** (1998) 161.