

ЭЛЕКТРОХРОМИЗМ И НАНОСТРУКТУРА ПЛЁНОК WO₃ СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛЫ ИНДИКАТОРОВ

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины
пр. Палладина 32/34, 03680, Киев-142*

Проведена модификация наноструктуры катодно осаждённых плёнок аморфного оксида вольфрама путём введения в них молекул органических индикаторов, что позволило получить пленки с новыми электрохромными свойствами. Показано, что введение молекул кислотно-основных индикаторов изменяет наноструктуру самого оксида, тогда как с введением молекул окислительно-восстановительных индикаторов в оптическом спектре плёнок появляются характерные для редокс-реакций этих молекул полосы поглощения, интенсивность которых зависит от значения заданного потенциала.

The nanostructure of cathodically deposited films of amorphous tungsten oxide has been modified by introducing molecules of organic indicators into them, which made it possible to obtain films with novel electrochromic properties. It has been shown that the introduction of molecules of acid-base indicators changes the nanostructure of the oxide itself, where as the introduction of molecules of redox indicators gives rise to absorption bands in the optical spectrum of films, which are characteristic of the redox reactions of these molecules and whose intensity depends on the value of the present potential.

Введение

Из оксидов переходных металлов WO₃, MoO₃, Nb₂O₅, V₂O₅, TiO₂, на которых можно наблюдать электрохромный эффект, аморфный оксид вольфрама (α -WO₃) имеет наиболее высокую эффективность и обратимость процесса окрашивания. Установлено, что его окрашивание и обесцвечивание в видимой и ближней инфракрасной областях оптического спектра осуществляется за счет двойной ион-электронной инжекции и экстракции [1, 2]. Электрохромный эффект в α -WO₃ вызван захватом инжектированных электронов на свободные *d*-орбитали вольфрама, вслед за поглощением кванта света, они могут перейти на соседние W(VI⁺)-центры по механизму межвалентного переноса заряда. Заряд электронов плёнки полупроводникового α -WO₃ компенсируют катионы H⁺, Li⁺ или Na⁺, которые входят в пленку из электролита за счет электростатического притяжения.

Одним из наиболее простых и экономичных методов получения пленок α -WO₃, с высокой эффективностью окраски в видимой области спектра и более высоким быстродействием, чем пленки, полученные другими методами, есть катодное осаждение из водного перекисного электролита на основе вольфрамата натрия [3]. При этом в осаждённых плёнках обнаруживаются наноразмерные кластеры в виде поливольфраматов со структурой Кеггина [4, 5]. Однако из-за недостатка информации о влиянии условий осаждения на структуру и оптические свойства пленок α -WO₃ возможности их катодного осаждения используются пока недостаточно. Определённый интерес представляет также получение плёнок с новыми электрохромными свойствами за счёт модификации

их структуры, например введения в их структуру молекул органических соединений. Судя по известным публикациям, подобная модификация структуры пленок оксида вольфрама до сих пор не проводилась.

Модификация структуры электрохромных плёнок WO_3 молекулами окислительно-восстановительных индикаторов

Плёнки $\alpha-WO_3$ были нанесены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na_2WO_4 (0,2 моль/л) с добавлением 30 %-ного пероксида водорода (0,13 моль/л) и H_2SO_4 (до pH = 1) на прозрачную токопроводящую плёнку SnO_2 , на стеклянной подложке. Осаждение проводили в электрохимической ячейке с платиновым противэлектродом при плотности тока на катоде 1 mA/cm^2 и температуре 296 – 298 К. Введение молекул индикаторов в плёнки осуществляли за счет их адсорбции на поверхности слоя оксида путём периодического прерывания хода его осаждения и помещения плёнки в раствор индикатора. Согласно результатам исследований методами XRD (рентген-дифрактометрия), TEM (термо-электронная микроскопия) и TG-DTA (дери- ватографический анализ), осаждённые плёнки рентгеноаморфны и сильно гидратированы, так как содержат большое количество координационно связанных (до 15 мас. %) и свободных молекул воды. Удельная плотность осаждённых плёнок составляла менее 50 % плотности кристаллического WO_3 что согласуется с низким значением оптического показателя преломления $n = 1,6...1,7$ (при $n = 2,5$ для кристаллического WO_3). Измерения оптических и электрохимических характеристик изготовленных плёночных электродов проводились в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 0,5 моль/л H_2SO_4 , с платиновым противэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (Ag/AgCl), относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). В отсутствие молекул индикатора эффективность обратимого окрашивания плёнок $\alpha-WO_3$ на длине волны $\lambda = 650 \text{ nm}$ составляла $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Kл}$.

На рис. 1 показано спектральное распределение оптической плотности пленки оксида вольфрама, в которую при катодном осаждении были введены молекулы окислительно-восстановительного индикатора метиленового голубого.

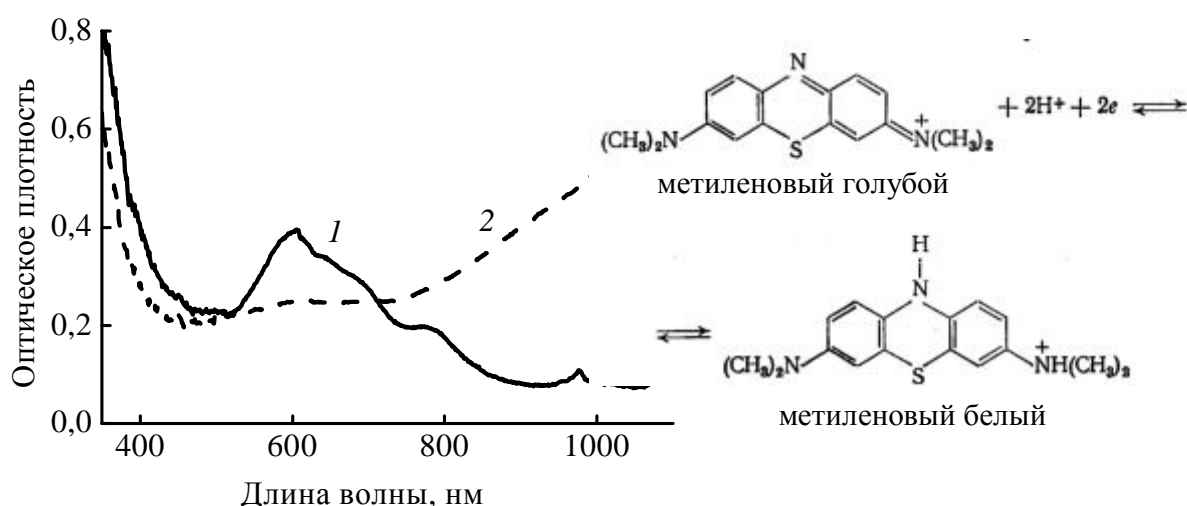


Рис. 1. Оптический спектр поглощения катодно осаждённой плёнки $\alpha-WO_3$ с молекулами окислительно-восстановительного индикатора метиленового голубого при значениях потенциала 500 мВ (1) и 0 мВ (2) относительно Ag/AgCl и редокс-реакция с участием молекулы этого красителя.

На рис. 2 приведены полученные для такой плёнки зависимости величины плотности тока и интенсивности прошедшего света с длиной волны 600 нм от потенциала в области максимума поглощения молекул индикатора при их окислении.

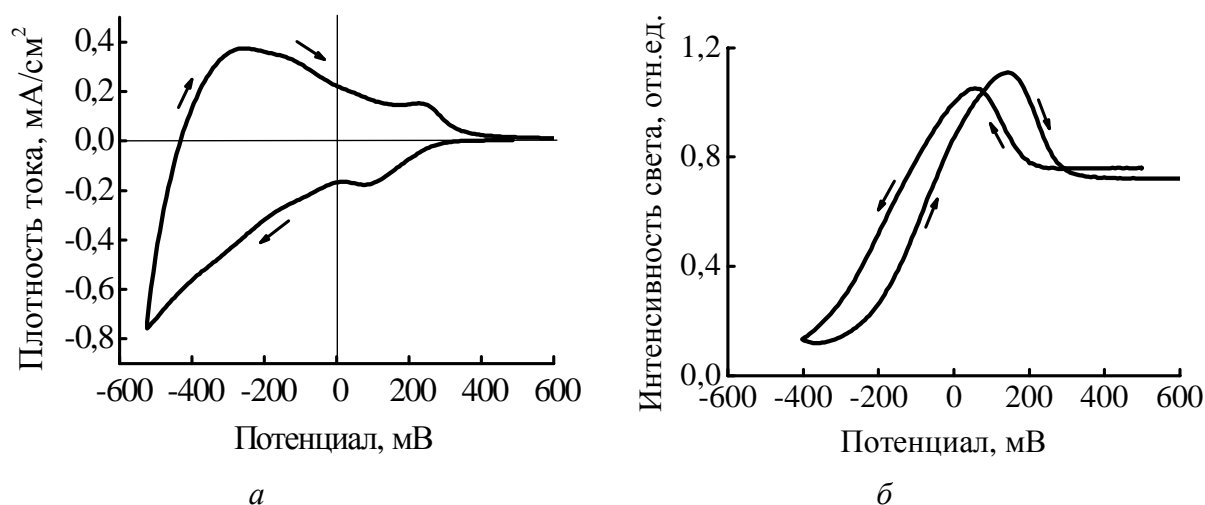


Рис. 2. Плотность тока (*a*) и интенсивность прошедшего света (*б*) на длине волны 600 нм при изменении потенциала относительно Ag/AgCl электрода катодно осаждённой плёнки α -WO₃ с молекулами окислительно-восстановительного индикатора метиленового голубого со скоростью развёртки 10 мВ/с.

При потенциале 500 мВ оксид вольфрама прозрачный, а появление полосы поглощения с максимумом при 600 нм обусловлено поглощением молекул индикатора метиленового голубого. При смещении потенциала пленки от 500 мВ до 0 мВ оксид вольфрама частично окрашивается, а поглощение молекулами индикатора исчезает (рис. 1). Это прослеживается также на рис. 2, *б* где показана зависимость от потенциала интенсивности света с длиной волны 600 нм, прошедшего сквозь пленку. Смещение потенциала пленки в катодную область вначале сопровождается ростом интенсивности этого света за счет восстановления молекул индикатора, но при потенциале $E < 100$ мВ восстановление самого α -WO₃ приводит к постепенному уменьшению интенсивности. О количестве инжектированных в пленку электронов, которое в обоих случаях затрачивается при этом на обратимое восстановление, можно судить по приведенной на рис. 1, *a* зависимости от потенциала величины катодного тока электрода с такой пленкой. Из сопоставления зависимостей, приведенных на рис. 2, видно, что при длине волны 600 нм эффективность окрашивания находящегося в электрохромной плёнке индикатора метиленового голубого в несколько раз превышает эффективность окраски самого оксида вольфрама.

На рис. 3 показана зависимость величины тока от потенциала катодно осаждённой пленки α -WO₃, с молекулами окислительно-восстановительного индикатора нейтрального красного при её циклировании со скоростью развёртки 10 мВ/с, а также обратимые изменения при этом интенсивности прошедшего через такую плёнку света на длине волны максимума поглощения этого индикатора. Приведенная зависимость плотности тока от потенциала близка к такой же зависимости для плёнок без индикатора, на которую в области 0...-200 мВ дополнительно накладываются волны окисления-восстановления внедрённых в плёнку молекул нейтрального красного. При этом количество электронов, обратимо затрачиваемое на восстановление W(VI+)-центров оксида до W(V+), в несколько раз больше их количества, идущего на восстановление молекул индикатора, тогда как на длине волны 500 нм эффективность окрашивания

плёнки этими молекулами в окисленном состоянии выше, чем у восстановленного α -WO₃.

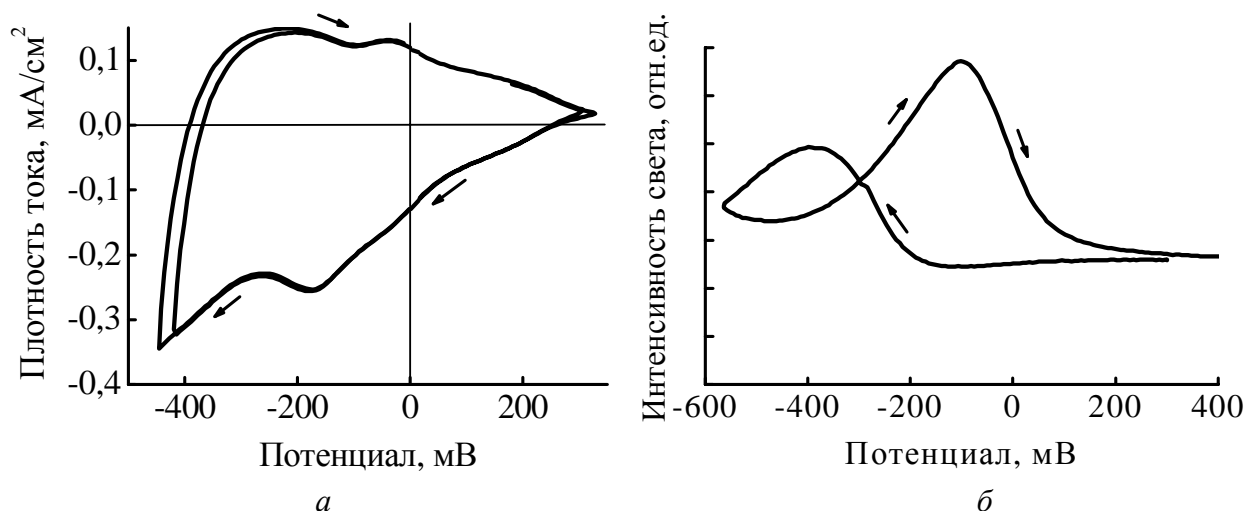


Рис. 3. Изменение величины тока катодно осаждённой плёнки α -WO₃ с молекулами окислительно-восстановительного индикатора нейтрального красного (а) и интенсивности прошедшего света с длиной волны 500 нм (б) при циклировании её со скоростью развертки потенциала относительно Ag/AgCl электрода 10 мВ/с.

Изменение наноструктуры плёнок WO₃ за счёт введения молекул кислотно-основных индикаторов

Несмотря на наличие в катодно осаждённых плёнках α -WO₃ большого количества нанопор с молекулами воды и высокой концентрации (порядка 10^{23} см⁻³) протонов, которые входят в неё при окрашивании одновременно с таким же количеством электронов, введение в такие плёнки молекул кислотно-щелочных индикаторов, реагирующих в водных растворах на значение pH, не приводило к их окрашиванию в объёме плёнок при изменении потенциалу. Это свидетельствует о сильном взаимодействии протонов, инжектированных в электрохромную пленку в виде H₃O⁺, с электронами на W(V⁺)-центрах и периферийных атомах кислорода. Но введение молекул некоторых таких индикаторов приводило к существенному изменению наноструктуры полученных электрохромных пленок α -WO₃. Без этих молекул восстановление пленок за счет протекания катодного тока сопровождается появлением в их оптическом спектре широкой полосы поглощения с максимумом в ближней ИК-области вблизи ~1 мкм [3, 4], а с молекулами такого индикатора, как ауриин, максимум поглощения окрашенной электрохромной пленки (см. рис. 4), приходится уже на область видимого света. Как показано в работах [4, 5], такое смещение максимума поглощения в оптическом спектре α -WO₃ соответствует восстановлению нанокластеров в виде анионов поливольфраматов размером 1 – 2 нм, где каждый атом вольфрама связан с одним конечным атомом кислорода двойной связью типа W = O.

Окрашивание плёнки с молекулами ауриина, спектр которой приведен на рис. 4, начинается с появления в её оптическом спектре поглощения, с максимумом 950 нм что соответствует восстановлению вначале более крупных ассоциатов, в виде нанокластеров размером в несколько нанометров, а при более отрицательных значениях потенциала к этому поглощению добавляется также поглощение в области более коротких длин волн. Детальные исследования зависимости спектрального распределения оптического поглощения таких пленок от потенциала позволили установить присутствие в этих спектрах характерных для восстановленных анионов поливольфраматов широких полос поглоще-

ния с максимумами при 750 и 600 нм. Наиболее четко эти полосы проявляются в спектрах электропоглощения осаждённых пленок [5].

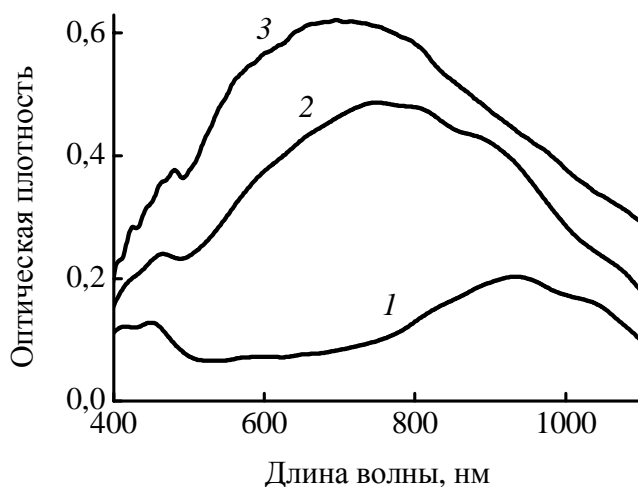


Рис. 4. Спектры обратимого окрашивания электрохромной плёнки α - WO_3 , осаждённой с молекулами аурина при значениях потенциала 0 мВ (1), - 200 мВ (2) и - 400 мВ (отн. Ag/AgCl).

На дифрактограммах полученных катодных осадков наряду с широким дифракционным пиком с максимумом при $2\theta \sim 24^\circ$, положение которого соответствует межплоскостному расстоянию 0,35 нм и близко к расположению наиболее интенсивных острых дифракционных пиков для орторомбического $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, присутствовал также более интенсивный широкий пик при $2\theta \sim 8,6^\circ$. Его положение соответствует величине 1,02 нм межплоскостного расстояния. Это больше, чем для известных кристаллических структур оксида вольфрама или его гидратов, но близко к параметрам элементарной ячейки некоторых гидратированных изополивольфраматов. Наличие этого пика подтверждает присутствие в структуре катодно осаждённых плёнок нанокластеров размером порядка одного нанометра, например в виде анионов метавольфрамата $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, которые имеются и в исходном электролите.

Выводы

Введение в структуру плёнок α - WO_3 молекул некоторых окислительно-восстановительных индикаторов, таких как метиленовый голубой и нейтральный красный, позволило получить плёнки оксида вольфрама с новыми электрохромными свойствами, где индикатор в объеме плёнки, в зависимости от величины задаваемого потенциала обратимо изменяет свой цвет, выступая как отдельный электрохромный материал. Поглощение света с введенными в такой оксид молекулами кислотно-щёлочных индикаторов не зависит от потенциала, что свидетельствует о сильном взаимодействии протонов, инжектированных в электрохромную пленку, с электронами $\text{W}(\text{V}+)$ -центров. Введение молекул некоторых кислотно-щёлочных индикаторов, таких как аурин, приводит к усилению обратимого окрашивания электрохромных плёнок α - WO_3 в видимой области спектра за счёт доминирования в их структуре нанокластеров размером порядка 1 нм. При этом токовую зависимость процесса окрашивания можно рассматривать как зависимость энергетического распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости оксида, образованной свободными d -орбиталями $\text{W}(\text{VI}+)$ -центров; расположение этих состояний по энергии определяется размером нанокластеров, в которых при данном значении потенциала происходит их обратимое восстановление.

Литература

1. Granqvist C.G. Electrochromic Devices // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 2907 – 2912.
2. Raman spectroscopic studies of gasochromic α -WO₃ thin films / Se-H. Lee, H.M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C.E. Tracy, A. Marsarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb // Electrochim. Acta. – 2001. – V. 46. – P. 1995 – 1999.
3. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO₃ // Electrochim. Acta. – 2004. – V. 49, № 15. – P. 2425 – 2433.
4. Оптические свойства и наноструктура плёнок катодно осажденного аморфного WO₃ / Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко, С.В. Волков // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 11 – 12. – С. 92 – 95.
5. Krasnov Yu.S., Volkov S.V., Kolbasov G.Ya. Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films // Journal of Non-Crystalline Solids – 2006. – V. 352. – P. 3995 – 4002.