

بررسی اثر نوع الکترولیت بر رفتار الکتروکرومیک لایه نازک اکسید آهن ایجاد شده به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی

سارا مقیمیان^۱، پروانه سنگ پور^{*۲}، محسن خسروی^۱، فریبا تاج آبادی^۲

^۱ دانشگاه اصفهان، پژوهشکده علوم و فناوریهای نوین، اصفهان، ایران.

^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۹/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۶/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵

چکیده لایه‌های نازک اکسید آهن با ضخامت ۳۰۰ نانومتر به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی بر روی شیشه رسانا FTO نشانده و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند. به منظور تعیین ساختار، مورفولوژی سطح، بررسی خواص الکتروکرومیک و اپتیکی لایه نازک اکسید آهن به ترتیب از آنالیزهای SEM، XRD، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، کروئومتری (CA) و UV/Vis استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهند که لایه نازک اکسید آهن با فاز کریستالی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و اندازه ذرات ۴۰ نانومتر به‌طور یکنواخت بر روی سطح FTO نشانده شده‌اند. جهت بررسی خواص الکتروکرومیک از دو الکترولیت متفاوت لیتیم پرکلرات در حلال پروپیلن کربنات و لیتیم هیدروکسید در آب استفاده گردید. اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروئومتری نشان داد که در محدوده پتانسیل ۱/۵- تا ۱ ولت نوع الکترولیت بر نحوه و رفتار رنگی شدن لایه نازک اکسید آهن تاثیرگذار است.

کلمات کلیدی: لایه نازک، الکتروکرومیک، لایه نشانی الکتروشیمیایی.

Investigation of Electrolyte Dependence on Electrochromic Properties of Electrodeposited Fe₂O₃ Thin Film

Sara Moghimian¹, Parvaneh Sangpour^{*2}, Mohsen Khosravi¹, Fariba Tajabadi²

¹Isfahan University, Department Advanced Sciences and Technologies, Isfahan, Iran.

² Materials and Energy Research Center, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Karaj, Iran.

Abstract Fe₂O₃ thin film with 300 nm thickness is deposited on FTO substrate using electrodeposition technique. After deposition, samples were annealed at 300°C for 30 min. X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Cyclic voltammetry (CV), chronometry and UV/Vis spectrophotometric analysis were used for studying the structure, morphology, electrochromic and optical properties of synthesized thin films, respectively. Based on our results, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with 40 nm size were uniformly distributed on FTO surface thin film. We have used two different electrolytes LiClO₄ – PC and LiOH for investigation of electrochromic behavior of thin films. Results showed that this behavior depends on the electrolyte type in the potential range of -1.5 to 1 V.

Keywords: Thin film, Electrochromic, Electrodeposition.

۱- مقدمه

مواد الکتروکرومیک، موادی هستند که خواص نوری آنها در طی فرایند اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی به واسطه درج یون تغییر می‌کند. بنابراین در پدیده الکترومیسیم، با ورود و خروج همزمان یون- الکترون به لایه نازک در اثر اعمال ولتاژهای کوچک، تغییر رنگ در لایه مشاهده می‌شود [۱]. کاربرد مواد الکتروکرومیک در صفحات نمایش، آینه‌های هوشمند، پنجره‌های هوشمند و استتار نظامی می‌باشد [۲].

مواد الکتروکرومیک به دلیل مصرف انرژی کم، بهره رنگی شدن بالا، تنوع رنگ و زمان پاسخ مناسب توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۱-۲]. زمان پاسخ مواد فاکتور مهمی در وسایل الکتروکرومیک می‌باشد. برای مثال وسایل نمایش نیاز به زمان پاسخ سریع دارند، هرچند که زمان پاسخ نسبتاً آرام برای پنجره‌های هوشمند و استتارهای نظامی قابل قبول است [۳-۲].

خاصیت الکتروکرومیسیم در میان ترکیبات آلی و معدنی مختلفی یافت می‌شود. مواد الکتروکروم معدنی شامل اکسید فلزات واسطه است، در میان عناصر جدول تناوبی یک سری از عناصر واسطه مانند سریم، کرم، کبالت، مس، ایریدیم، آهن، منگنز، مولیبدن، نیکل، رودیم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن دارای خاصیت الکتروکرومیک می‌باشند. این فلزات واسطه در گروه‌های ۴ تا ۱۰ جدول تناوبی یافت می‌شوند، لایه d این عناصر تقریباً پر بوده و منشا الکتروکرومیسیم به موقعیت الکترون‌ها مربوط می‌شود [۳].

اکسید آهن یکی از اکسید فلزات واسطه می‌باشد که به دلیل ویژگی‌هایی مانند قیمت ارزان، ایمنی بالا و سازگار بودن با محیط زیست در سال‌های اخیر مورد تحقیقات زیادی قرار گرفته است. این اکسید دارای ساختارها و فازهای متنوعی بوده که با توجه به خواص شگفت‌انگیزشان به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها از جمله در تشخیص و درمان سرطان، رهایش دارو، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، به‌عنوان الکتروکروم در باتری‌های لیتیومی، در ساختمان سیستم‌های فتوالکتروشیمیایی برای تولید هیدروژن از آب و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

اکسید آهن ماده الکتروکرومیک است که به سبب تعدد ظرفیت آهن در این اکسید و امکان کنترل راحت ظرفیت آن با عملیات حرارتی یا تغییر بازه پتانسیل در سلول‌های الکتروشیمیایی قابل به‌کارگیری است [۴].

سازوکار الکتروکرومیک اکسید آهن بسته به عوامل مختلفی چون نوع الکترولیت، نرخ روبش پتانسیل و فازهای اکسید آهن متفاوت می‌باشد. هر چند که تا به امروز خواص الکتروکرومیک و سازوکار رنگی شدن آن به‌درستی مورد توجه قرار نگرفته است [۵].

در این مقاله ابتدا ساخت لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی بیان شده و سپس خواص اپتیکی و الکتروکرومیک آنها در دو الکترولیت متفاوت آلی و آبی مورد بررسی قرار گرفته است. الکترولیت‌های مورد بررسی به ترتیب عبارتند از محلول پرکلرات لیتیم در پروپیلن کربنات ($\text{LiClO}_4\text{-PC}$) و محلول لیتیم هیدروکسید در آب (LiOH).

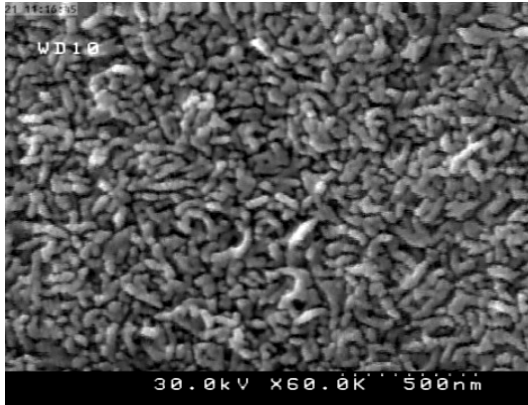
۲- روش تحقیق

۲-۱- روش لایه نشانی

نانوذرات اکسید آهن به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$ با مقاومت $15 \Omega / \square$) در محلول آبی 0.02 مولار کلراید آهن (II) چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و در $\text{pH}=4/1$ نشانده شدند. لایه نشانی در سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی و با الکتروکد Ag/AgCl به عنوان مرجع، شیشه FTO به عنوان الکتروکد مقابل و شیشه FTO دیگر (الکتروکد کار) برای نشانده شدن لایه بر روی آن انجام شده است. پس از آماده سازی محلول و قرار دادن سلول الکتروشیمیایی در حمام آب 75°C لایه نشانی در مدت زمان 500 ثانیه و در پتانسیل $1/2 \text{ V}$ انجام گردید. افزایش پتانسیل یا دما باعث افزایش اکسیژن در الکتروکد کار و در نتیجه کاهش یکنواختی لایه می‌گردد. با کاهش پتانسیل یا دما نرخ رسوب‌گذاری کاهش یافته و در نتیجه زمان لایه‌نشانی طولانی‌تر می‌شود. بنابراین شرایط بهینه برای لایه نشانی، پتانسیل $1/2 \text{ V}$ است [۶]. در نهایت لایه‌ها به مدت 30 دقیقه در کوره و در دمای 300°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. لایه‌های به‌دست آمده از یکنواختی و شفافیت بالایی برخوردار بوده و دارای ضخامتی حدود 300 نانومتر می‌باشند.

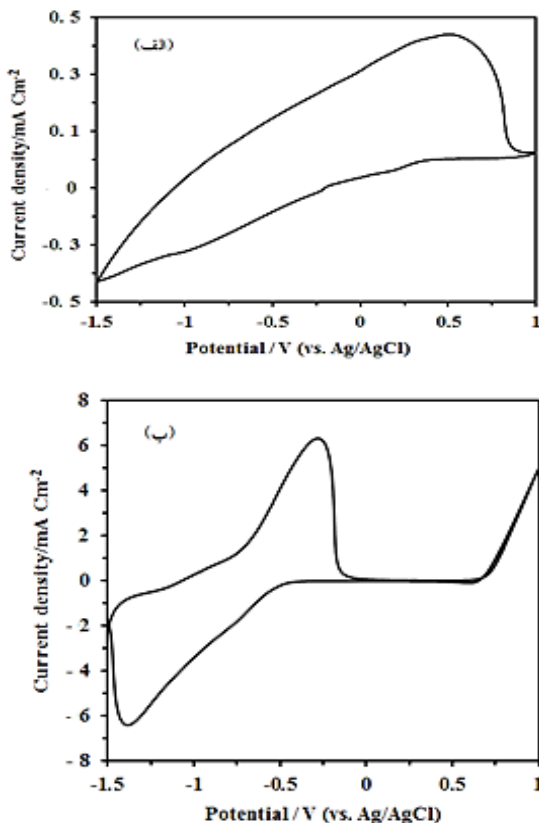
۲-۲- بررسی خواص الکتروکرومیک

در شکل (۲) تصویر SEM از لایه نازک اکسید آهن بعد از عملیات حرارتی نشان داده شده است. با توجه به تصویر ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به صورت کروی به هم چسبیده در اندازه‌های تقریباً یکسان ۴۰ نانومتری بر روی سطح زیر لایه به طور یکنواخت نشانده شده‌اند.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی، آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۱/۵- تا ۱ ولت انجام گرفت. نمودار CV برای لایه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دو الکترولیت مختلف LiOH و LiClO₄-PC در شکل (۳) نشان داده شده است.



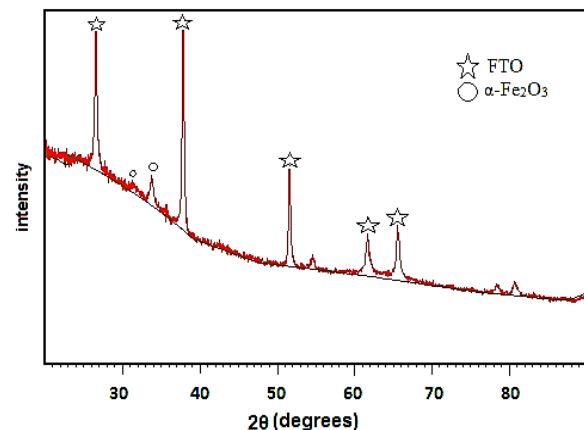
شکل ۳. نمودار ولتامتری چرخه‌ای فیلم اکسید آهن قرار گرفته در (الف)

الکترولیت LiOH. (ب) الکترولیت LiClO₄-PC

به منظور بررسی آزمایش‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات گالوانواستات مدل PGSTAT30 استفاده شد. لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی و در الکترولیت‌های ۰/۱ مولار لیتیم هیدروکسید (LiOH) و محلول پرکلرات لیتیم در پروپیلن کربنات (LiClO₄-PC) مورد بررسی قرار گرفتند. الکترود Ag/AgCl الکترود مرجع و شیشه FTO به عنوان الکترود مقابل به کار برده شدند. برای بررسی خواص الکتروکرومیک از اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و کروئوآمپرومتری (CA) استفاده گردید. اندازه‌گیری‌های CV در محدوده پتانسیل ۱/۵- تا ۱ ولت و با نرخ روبش ۵۰ mv/s انجام پذیرفت. جهت بررسی ساختار کریستالی، مورفولوژی و ابعاد نانوذرات و مشاهده تغییرات اپتیکی از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW 3710 x-ray Diffractometer، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM -Hitachi S4160) و اسپکتروسکوپی نوری (UV-Vis-Perkin Elemer) استفاده شد.

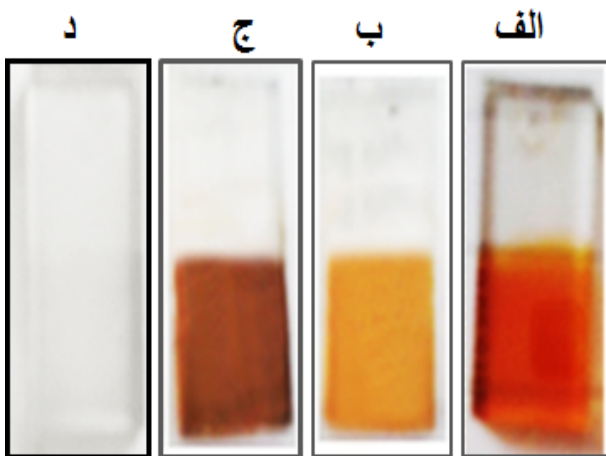
۳- نتایج و بحث

شکل (۱) نمودار XRD لایه نازک اکسید آهن بر روی زیر لایه FTO بعد از عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰°C و به مدت ۳۰ دقیقه را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در $35/67^\circ$ و $33/76^\circ = 2\theta$ مربوط به ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می‌باشند (JCPDS86-0550). پیک‌های $26/53^\circ$ ، $33/76^\circ$ ، $37/79^\circ$ و $51/53^\circ$ نشان‌دهنده ساختار SnO₂ در زیر لایه FTO است.



شکل ۱. نمودار XRD فیلم نازک اکسید آهن بر روی زیر لایه FTO.

پتانسیل آندی زرد رنگ می‌باشد. این رفتار بیانگر الکتروکرومیسم کاتدی برای اکسید آهن است. در شکل (۵) رنگ لایه‌ها در پتانسیل و الکترولیت‌های مختلف نشان داده شده که این لایه‌ها به ترتیب از راست به چپ عبارتند از: لایه قبل از قرار گرفتن در سلول الکتروشیمیایی و اعمال ولتاژ، لایه قرار گرفته در الکترولیت‌ها در ولتاژ 1 V (در ولتاژ مثبت رنگ لایه در دو الکترولیت یکسان بود)، لایه قرار گرفته در الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ در ولتاژ $1/5\text{ V}$ و لایه قرار گرفته در الکترولیت LiOH در ولتاژ $1/5\text{ V}$.

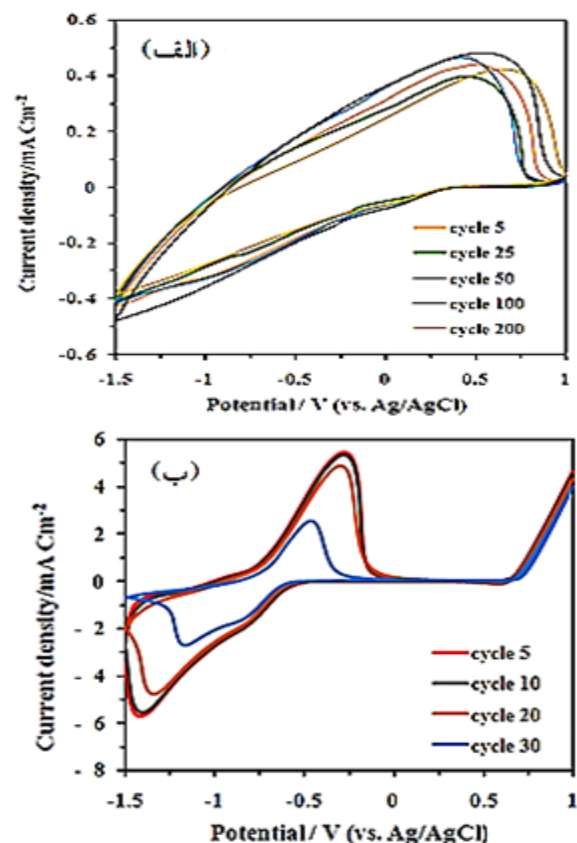


شکل ۵. (الف) لایه قبل از قرار گرفتن در سلول الکتروشیمیایی، (ب) لایه قرار گرفته در هر دو الکترولیت در ولتاژ 1 V ، (ج) لایه قرار گرفته در الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ در ولتاژ $1/5\text{ V}$ ، (د) لایه قرار گرفته در الکترولیت LiOH در ولتاژ $1/5\text{ V}$.

بنابراین سازوکار رنگی شدن متفاوت برای فیلم در دو الکترولیت در ادامه توضیح داده شده است.

در الکترولیت LiOH در ابتدا هماتیت به ترکیبی از Fe_3O_4 و $\text{Fe}(\text{OH})_2$ کاهش می‌یابد (رابطه ۱). فاز Fe_3O_4 یک فاز میانی است که در ولتاژ حدود $1/2\text{ V}$ ولت باعث تیرگی در فیلم می‌شود. در پتانسیل‌های منفی‌تر فیلم به تدریج شفاف شده و در ولتاژ $1/5\text{ V}$ ولت کاملاً بی‌رنگ می‌شود. این واکنش برگشت ناپذیر است و در صورت عملیات حرارتی فیلم در دمای بالای 200°C فاز اولیه ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) دوباره شکل می‌گیرد. در سیکل‌های بعدی تبدیل فازهای $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و $\delta\text{-FeOOH}$ به یکدیگر صورت می‌گیرد و این فازها مسئول تغییر رنگ الکتروکرومیک هستند [V]. بنابراین اثر

با مقایسه تعداد چرخه‌های CV برای لایه نازک سنتز شده در دو الکترولیت این نتیجه حاصل گردید که فیلم در الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ از پایداری خوبی برخوردار بود و بیشتر از ۲۴۰ سیکل رفت و برگشتی همراه با تغییرات رنگی بالا برای فیلم مشاهده شد. از طرفی پایداری فیلم در الکترولیت LiOH به حدود ۴۰ سیکل رفت و برگشتی محدود شد. پایداری بالای لایه در الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ را می‌توان به بهره‌رنگی شدن بالای آن نسبت داد، زیرا تغییرات نوری مشاهده شده به ازای مقدار بار وارد شده کمتری نسبت به الکترولیت LiOH می‌باشد [۸-۹]. همچنین در سیکل‌های بالاتر مقدار بار وارد و خارج شده به لایه در الکترولیت LiOH برابر با مقدار بار در سیکل‌های ابتدایی نیست، به همین دلیل پایداری چرخه‌های CV در این الکترولیت کم می‌باشد.



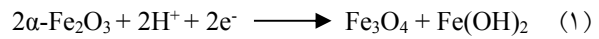
شکل ۴. نمودار ولتامتری چرخه‌ای در سیکل‌های مختلف برای (الف) الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ ، (ب) الکترولیت LiOH

فیلم اکسید آهن در الکترولیت LiOH در پتانسیل کاتدی بی‌رنگ و در پتانسیل آندی زرد رنگ است. این رفتار بیانگر الکتروکرومیسم آندی برای فیلم در محلول آبی است. از طرفی فیلم در الکترولیت آلی در پتانسیل کاتدی سیاه رنگ و در

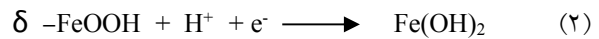
LiOH زمان پاسخ کوتاهتری نسبت به الکترولیت LiClO₄-PC دارد. دلیل آن را می‌توان به کوچکتر بودن یون‌های H⁺ نسبت داد زیرا در الکترولیت LiOH کاتیون وارد شده H⁺ است که سرعت ورود و خروج آن به لایه سریع‌تر از Li⁺ می‌باشد، بنابراین نقل و انتقال بارهای مبادله شده سریع‌تر بوده که این می‌تواند دلیلی برای کاهش زمان پاسخ باشد.

الکتروکرومیک وابسته به سیکل انتقالی از δ-FeOOH به Fe(OH)₂ است (رابطه ۲ و ۳).

در پتانسیل کاتدی:

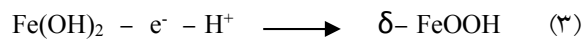


بی‌رنگ(شفاف) + سیاه → نارنجی



زرد → بی‌رنگ(شفاف)

در پتانسیل آندی:



بی‌رنگ(شفاف) → زرد

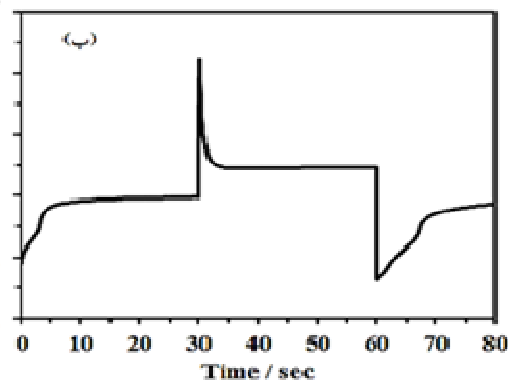
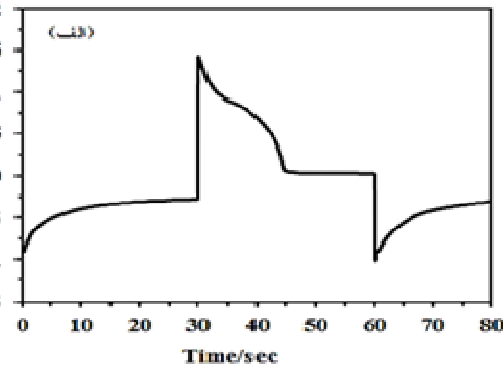
در الکترولیت LiClO₄-PC تیرگی کاتدی در پتانسیل

منفی را می‌توان به درج یون‌های Li⁺ در لایه نسبت داد. طبق رابطه ۴ با ورود الکترون‌ها به لایه، یون‌های Li⁺ نیز به لایه وارد شده و با کاهش یون‌های Fe⁺³ به Fe⁺² جذب سایت‌های Fe⁺² می‌شوند [۸].



در واقع، با قرارگرفتن لایه نازک اکسید آهن در یک مدار خارجی در طول اعمال پتانسیل کاتدی، الکترون به لایه تزریق می‌شود. درصدی از بارهای منفی اضافی با وارد کردن یون لیتیم جبران شده و الکترون‌های مضاف به نوار هدایت منتقل و باعث جابجایی سطح فرمی در ساختار نواری اکسید آهن می‌شود. جابه‌جا شدن سطح فرمی باعث تغییر در لبه جذب اپتیکی شده و به دنبال آن تغییر رنگ در لایه اکسید آهن دیده می‌شود.

یک فاکتور مهم دیگر در سیستم‌های الکتروکرومیک مدت زمان لازم برای تغییر رنگ از یک مرحله به مرحله دیگر است. عموماً مواد معدنی به دلیل ضریب هدایت کم و در نتیجه انتقال الکترون آرام زمان پاسخ نسبتاً طولانی‌تر دارند [۹]. در شکل (۶) نمودار CA برای فیلم در دو الکترولیت نشان داده شده است. با توجه به اندازه گیری‌های کروئوآمپرومتری زمان پاسخ برای دو الکترولیت متفاوت می‌باشد. فیلم در الکترولیت



شکل ۶. نمودار کروئوآمپرومتری دیلم اکسید آهن قرار گرفته در الف)

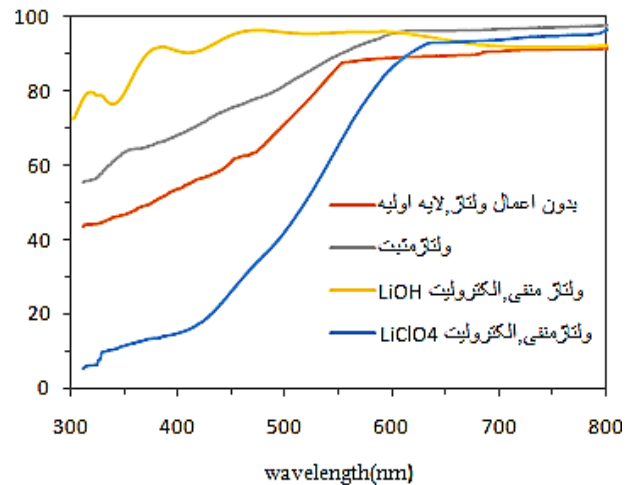
الکترولیت LiClO₄-PC، ب) الکترولیت LiOH.

به‌منظور بررسی خواص اپتیکی طیف عبوری فیلم در دو حالت اعمال ولتاژ +۱ و -۱/۵ ولت از دستگاه طیف‌سنج نوری UV/Vis در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و برای سیکل ۲۰ در دو الکترولیت نشان داده شده است (شکل ۷).

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نمونه قبل از قرار گرفتن در سلول الکتروشیمیایی و اعمال پتانسیل از شفافیت و عبور بالایی برخوردار می‌باشد. با قرار گرفتن لایه در هر دو الکترولیت و اعمال پتانسیل آندی رنگ زرد در لایه عبور بالایی را نشان می‌دهد. در الکترولیت LiOH، در پتانسیل

مراجع

1. Tracy, C. E. , Deb, A. W. "Accelerated Durability Testing of Electrochromic", *Eng. Manage. Int*, 8, 1999, 3195-3202.
2. Peter Bamfield, M. G. H. , "Chromic Phenomena, technological applications of Color Chemistry", *Soc. Chem*, 2nd Edition, 2010.
3. Granqvist, G. N. A. A. C.G., " Electrochromics: Fundamentals and energy- related application of oxide- based devices", *Appl. Phys*, 89, 2007 29-35.
4. Al-Kuhaili, M.F. , Saleem, M. , Durrani, S. M. A., "Optical properties of iron oxide thin films deposited by the reactive", *J. Alloys Compd*, 521, 2012, 178-182.
5. Lobato, G. , Martinez, A. , Zarate, R.A. "Elucidation of the electrochromic mechanism of nanostructure iron oxide films", *Sol Energ Mat Sol C*, 95, 2011, 751-758.
6. Ryan. L., Choi, Kyoung-Shin, "Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe₂O₃ Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition", *Chem. Mater*, 21, 2009, 3701-3709.
7. Garcia-Lobato, M. A. , "New Insight into the Electrochromic Properties of Iron Oxides", *Sol Energ Mat Sol C*, 3, 2011, 751-758.
8. Maruyama , T. Kanagawa, T., "Electrochromic Properties of Iron Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", *Eng. Manage. Int*, 5, 1996, 1675-1677.
9. Cai, Guo-fa , Chang, Jun, Tu, Jiang-ping "An efficient route to a porous Nio/reduced grapheme oxide hybrid film with highly improved electrochromic propertice", 4, 2012, 5724-5730.



کاتدی شفافیت و عبور کامل دیده می‌شود. در الکترولیت LiClO₄-PC به دلیل تیره شدن لایه، عبور کاهش می‌یابد. در طول موج‌های کمتر از ۵۵۰ نانومتر تفاوت عبور بین حالت کاتدی و آندی قابل ملاحظه می‌باشد. در طول موج‌های بالاتر این تفاوت کاهش یافته و درصد عبور فیلم در حالت آندی و کاتدی به یکدیگر نزدیک می‌شود.

شکل ۷. منحنی عبور اپتیکی فیلم α-Fe₂O₃ در الکترولیت‌ها و ولتاژهای مختلف.

۴- نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک اکسید آهن به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی ساخته و در دمای ۳۰۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. با قرار دادن فیلم در محلول آبی LiOH در پتانسیل آندی حالت رنگی و در پتانسیل کاتدی بی‌رنگی برای فیلم مشاهده گردید. همچنین با قرار گرفتن در محلول آلی LiClO₄-PC در پتانسیل کاتدی تیرگی در فیلم دیده شد بنابراین نوع الکترولیت یکی از عوامل موثر در سازوکار رنگی شدن اکسید آهن می‌باشد. با توجه به نتایج CV برگشت‌پذیری فیلم در الکترولیت آلی خوب و تغییرات نوری فیلم در طول موج‌های پایین در هر دو الکترولیت قابل توجه بود.