

OPTIČNE IN ELEKTROKEMIJSKE LASTNOSTI ELEKTROKROMNIH SKLOPOV, PRIPRAVLJENIH PO SOL-GEL POSTOPKIH

B. Orel, U. Opara, F. Švegl, U. Lavrenčič-Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gabersček,
 Kemijski institut, Laboratorij za spektroskopijo materialov, Hajdrihova 19, Ljubljana
 in **A. Krainer, FAGG, Jamova 2, Ljubljana**

Optical and electrochemical properties of electrochemical devices prepared by Sol-gel procedures

ABSTRACT

The WO₃ electrochromic film and three different kinds of ion-storage films, i.e. Sb:SnO₂, Mo:SnO₂ and γ-Fe₂O₃ were deposited via the sol-gel route.

Films were deposited by dip-coating deposition from colloidal solutions prepared from different precursors: peroxopolytungstic acid (for WO₃), SnCl₄ (for Sb:SnO₂ and Mo:SnO₂) and FeCl₃ (for γ-Fe₂O₃). Electrochemical and electrooptical properties of films were characterized by cyclic voltammetry and in-situ UV-VIS spectro-electrochemical methods. The WO₃ is purely cathodic electrochromic film while γ-Fe₂O₃ exhibits mixed anodic and cathodic electrochromism when cycled in 1M LiClO₄/propylen carbonate liquid electrolyte. The behaviour of Sb:SnO₂ and Mo:SnO₂ films is optically passive. Ion conductor of the ormolyte type was synthesized from glycidopropyltriethoxy silane, tetraethylenglycol (TEG) and LiClO₄. The last mentioned serves as a source of Li⁺ ions. ECDs with the following configuration were assembled: WO₃/ormolyte/ion-storage film. This allowed us to verify the advantages of using optically passive ion-storage films in ECD with respect to the γ-Fe₂O₃ exhibiting yellow/greenish colouration. Results showed that owing to the subtractive mixing of colours WO₃/ormolyte/γ-Fe₂O₃ ECD is less acceptable for utilisation as smart window than those using optically passive counter electrodes.

POVZETEK

Po sol-gel postopku smo pripravili aktivno elektrokromno tanko plast volframovega trioksida (WO₃) in treh različnih ionskih hranilnikov: Mo:SnO₂, Sb:SnO₂ in γ-Fe₂O₃. Plasti smo nanegli z vlečenjem iz ustreznih koloidnih raztopin (solov), ki smo jih pripravili iz naslednjih prekurzorjev: peroksovolframove kisline (za WO₃), SnCl₄ (za oba SnO₂ filma) ter FeCl₃ (za γ-Fe₂O₃). Optične, elektrokemijske in elektrokromne lastnosti plasti smo opredelili s ciklično voltametrijjo in in-situ UV-VIS spektroelektričnih merenj. Rezultati so pokazali, da, medtem ko kaže WO₃ katodni elektrokromizem, se γ-Fe₂O₃ odlikuje po mešanem katodnem in anodnem elektrokromizmu. Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ pa se vedeta kot optično pasivni elektrodi, ki ne spreminjata svojih optičnih lastnosti pri interkalaciji/deinterkalaciji ionov.

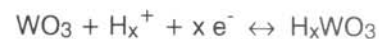
Ionski prevodnik smo pripravili iz glicidopropiltrioksisisilana v kombinaciji z tetraetilenglikolom in LiClO₄, ki je rabil za dopiranje ormolita z Li⁺ ioni. Ormolit smo uporabili za pripravo elektrokromnih sklopov s sestavo WO₃/ormolit/ionski hranilnik. Preverili smo prednosti, ki jih daje uporaba optično pasivnih ionskih hranilnikov Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ v inteligentnih (smart) oknih in sklopih, pred sklopi, pri katerih kaže ionski hranilnik obarvanje. Rezultati meritev so pokazali, da je vpliv subtraktivnega mešanja barv WO₃ in γ-Fe₂O₃ plasti v ustreznem sklopu znaten in da vsekakor zmanjšuje praktično uporabnost tega sklopa za inteligentna okna.

1 Uvod

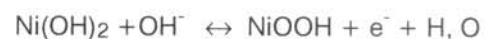
Preprečevanje pregrevanja zgradb z uporabo hladilnih klimatskih naprav zaradi sončnega sevanja skozi okna predstavlja znatno porabo energije. Uporaba absorpcijskih ali refleksijskih tankih plasti ali obarvanega stekla lahko le delno ublaži pregrevanje. Vendar pa nespremenljive optične lastnosti stekel v teh primerih preprečujejo dogrevanje in osvetlitev stavb v zimskem času. Iz teh razlogov so elektrokromna okna s svojo

sposobnostjo spreminjanja optičnih lastnosti (pre-pustnost ali refleksija), ki jo dosežemo s spremembo električnega potenciala, obetavna možnost, s katero bi rešili tako preveliko porabo energije, kot tudi izboljšali bivalne razmere v zgradbah /1/.

Osnovna konfiguracija elektrokromnega sklopa (ECD - electrochromic device) vključuje dve optično pre-pustni elektrodi na steklu (Sb:SnO₂, F:SnO₂ - kappa glass Pilkington, Sn:In₂O₃ - ITO - gloverbel), na katere sta nanoseni plasti aktivnega elektrokromnega materiala (najpogosteje WO₃, Ni-oksidi, TiO₂) in ionskega hranilnika, ki rabi v elektrokromnem sklopu kot protielektroda. Obe elektrodi z nanesenimi plastmi povezuje ionski prevodnik, ki je vsaj pri praktičnih ECD-jih praviloma z Li⁺ ali H⁺ dopiran polimerni elektrolit (laminated ECD). Do obarvanja pride, ko se zaradi pritisnjene napetosti izvrši interkalacija ionov iz ionskega prevodnika in elektronov iz katode v aktivno plast, kar v primeru WO₃ popišemo z naslednjo topokemijsko reakcijo:



Če do obarvanja pride pri negativnih napetostih, je material katodnega tipa, če pa se izvrši obarvanje pri pozitivnih napetostih, imenujemo material anodni (Ir-oksidi, Co-oksidi, Ni-oksidi, itd.):



V tem primeru opravijo funkcijo kompenzacije nabojev, ki odtečejo na transparentno elektrodo pod vplivom anodne napetosti OH⁻ ioni iz elektrolita.

Preko ionskega prevodnika povezani katodni (recimo WO₃) in anodni (recimo Ni-oksidi) elektrokromni plasti delujeta kot komplementarni ECD, v katerem vlogo ionskega hranilnika prevzame ena od obeh plasti. Pri negativnih napetostih pride do istočasnega obarvanja obeh plasti, medtem ko se obe pri pozitivni napetosti razbarvata. Prednost komplementarnega ECD-ja je predvsem v večjih barvnih spremembah sklopa. Moti barva ECD-ja zaradi subtraktivnega mešanja barv obeh plasti, ki se sami zase ne obarvata in razbarvata enako /2/. Zato so pred nekaj leti pričeli uporabljati namesto Ni-oksida, ki se obarva v rjavo-črno bronzo v ECD-jih z WO₃, optično prepusten CeO₂-TiO₂ /3/. Te plasti se pri interkalaciji ionov ne obarvajo in prevzamejo vlogo optično pasivnih protielektrod v ECD-jih.

Lepljeni ECD-ji so v zadnjem času postali vse bolj pomembni za industrijsko rabo, predvsem zaradi razvoja z Li⁺ dopiranih polimernih elektrolitov. Dosežene ionske prevodnosti so zadosti velike (10⁻³ S/cm v tankih plasteh ~ 500 nm), so optično prepustne, vendar pa imajo vseeno še vedno premajhno dimenzijsko stabil-

nost in slabe lepilne sposobnosti stekel, zaradi česar pride do njihove delaminacije, da bi bile uporabne v komercialnih ECD-jih.

Elektrokromne plasti in ionske hranilnike navadno pripravljajo z vakuumskimi postopki nanašanja (napršenje, naparevanje z elektronskim curkom), pirolitskim napršenjem, elektrokemijskim nanašanjem in s koloidno precipitacijo. Slednji dve metodi se uvrščata med t.i. "mokre" ali kemične postopke priprave plasti /4/. Med temi je še posebej pomembna metoda vlečenja plasti iz koloidnih raztopin, ki jih pripravimo s sol-gel postopkom /5/. Za pripravo koloidne raztopine (sola) potrebujemo ustrezne izhodne spojine, ki so največkrat topne soli prehodnih kovin ali ustrezni alkoksiidi. Spojine, ki ob določenih pogojih (pH, peptizacijski dodatki kislin) hidrolizirajo in tvorijo koloidne delce z ustrezno reaktivnostjo, ki pripelje do polikondenzacije v večje polimerne delce (tudi do nekaj nm). Pri počasnem vleku podlage (steklo) iz sola se na njeno površino prime tanka plast, ki jo lahko spremenimo v ustrezni oksid z žganjem pri različnih temperaturah. Prednosti nanašanja z vlečenjem iz koloidnih raztopin so enostavnost, možnost vlečenja plasti velikih dimenzij, predvsem pa raznolikost njihove sestave ter homogenost končnega produkta.

Poizkusi, pripraviti ECD s protielektrodami z optično pasivnim odzivom in izključno iz materialov, ki jih dobimo s sol-gel postopki, segajo v leto 1988, ko je Judeinsteinu /6/ uspelo pripraviti ECD iz $\text{WO}_3/\text{gel TiO}_2/\text{SnO}_2$. Pokazalo se je, da tako WO_3 kot tudi ionski prevodnik, narejen iz TiO_2 gela, opravljata svoje funkcije v sklopu. Protielektroda, za katero je rabila komercialno dosegljiva transparentna elektroda SnO_2 (gloverbel), pa se je pri delovanju ireverzibilno obarvala. Oezer /7/ je sestavil ECD iz TiO_2/Li^+ dopiranega polivinilbutirola/ In_2O_3 , v katerem je In_2O_3 odigral vlogo protielektrode, vendar uporabljeni polimerni elektrolit ni bil narejen po postopkih sol-gel kemije. Nadaljnji poizkusi Baudryja /4/, Tonazzija /8/ in Maceda /9/ so pokazali nesporno prednost ECD-jev z optično pasivno protielektrodo, ki je v vseh primerih bila nanokompozitna plast $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. V kombinaciji z Li^+ dopiranim polietilenoksidom kot ionskim prevodnikom so ECD-ji pokazali ponovljivo in zanesljivo obarvanje (nekaj 1000 ciklov).

Prvi ECD, ki je bil sestavljen v celoti iz plasti, pripravljenih po sol-gel postopkih, so sestavljali $\text{WO}_3/\text{gel TiO}_2/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /10/. Pokazalo se je, da je ponovljivost obarvanja manjša od pričakovane, in to predvsem zaradi delaminacije obeh steklenih elektrod, ki se je pojavila zaradi nezadostne lepilnosti ionskega prevodnika. Ne glede na to je bila hitrost obarvanja, in vsaj za nekaj 100 napetostnih ciklov tudi sama velikost obarvanja/razbarvanja, primerljiva z ECD-ji, sestavljenimi s plastmi, pripravljenimi po vakuumskih postopkih nanašanja.

Ormoliti (organically modified electrolytes) /11/ so eni od redkih ionskih prevodnikov, ki jih je možno pripraviti s sol-gel postopki. Ormoliti predstavljajo pomembno izboljšavo ionskih prevodnikov na osnovi dopiranih organskih polimerov, predvsem zaradi strukturne stabilnosti, (samonosne plasti debeline do 2 mm), nizke temperature steklastega prehoda in nizke kristaliničnosti, elastičnosti, lepilnih sposobnosti in predvsem zaradi zadosti visoke ionske prevodnosti ($10^{-3}\text{-}10^{-4}$ S/cm).

Ormoliti so električno prevodni analogi ormosilov in ormocev, ki jih je leta 1985 uvedel Schmidt /12/. Tako je Ravaine /13/ pripravil prve organsko/anorganske hibridne ionske prevodnike, tako da je deloma zamenjal $\text{Si}(\text{OR})_4$ s polietilenglikolom (PEG). Spojine so bile podvržene počasni hidrolizi zaradi cepljenja Si-O-PEG vezi in s tem razpadu. Poisson /14/ in Charbouillot /15/ sta pripravila ionsko prevodne aminosile s hidrolizo in polikondenzacijo prekursorjev $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}_x$ ($\text{R}_x = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$) v kombinaciji z različnimi anioni (CF_3SO_3^- , HCl , HCH_3COO , itd.). Vendar pripravljene geli niso imeli ionske prevodnosti, večje od 10^{-5} - 10^{-6} S/cm.

Judeinstein et al. /16/ so v svojih obsežnih raziskavah ormolitov ugotovili, da je njihova struktura dvofazna s strukturnimi enotami SiO_2 , ki tvorijo fraktalne skupke, povezane z mehčalom, kot je to npr. PEG.

Namen tega dela je uporabiti ormolit, ki smo ga sintetizirali v laboratoriju, za pripravo ECD-ja in pokazati, kakšne so lastnosti teh ionskih prevodnikov v njem. V ta namen smo pripravili ormolit iz glicidopropiltrioksilana (GPTMS) v kombinaciji s PEG in LiClO_4 , ki je bil dodan kot vir Li^+ ionov /17/. Po drugi strani pa smo želeli pokazati, kako vplivajo na delovanje ECD-ja nove protielektrode s pasivnim odzivom za interkalacijo ionov na bazi SnO_2 , dopiranega z Mo in Sb.

Prve SnO_2 plasti s sposobnostjo hranjenja ionov so sintetizirali Olivi et al. /18/ z esterifikacijsko reakcijo, izhajajoč iz Sn citrata kot prekursorja. Vendar je bila sposobnost za hranjenje ionov teh plasti le $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, vsekakor premajhna za delovanje ECD-ja. Bistveno boljše SnO_2 plasti nam je uspelo pripraviti iz koloidnih raztopin SnCl_4 prekursorja /19-21/. Njihova ionska kapaciteta je bila do $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, predvsem zaradi poroznosti plasti in dokaj visoke elektronske prevodnosti ($100\text{-}1000$ S/cm), ki smo jo dosegli z dopiranjem SnO_2 z Sb in Mo.

Kot zadnji cilj tega prispevka pa želimo opredeliti optične lastnosti ECD-jev. V ta namen smo pripravili dva tipa ECD-jev: prvega s sestavo $\text{WO}_3/\text{ormo-lit}/\text{Sb}:\text{SnO}_2$ in $\text{WO}_3/\text{ormolit}/\text{Mo}:\text{SnO}_2$ ter drugega z enako sestavo vendar protielektrodo, ki nima optično pasivnega odziva. V ta namen smo izbrali $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) (22), ki kaže mešan anodni/katodni elektrokromizem in se pri interkalaciji ionov razbarva iz osnovne rumene v zelenkasto-sivo barvo.

Lastnosti ECD-jev smo predstavili tako, da smo izmerili njihov električni odziv s ciklično voltometrijo, elektrokromne lastnosti pa smo opredelili z in-situ UV-VIS spektroelektrokemijskih merjenj sklopov in posameznih plasti. Vizualni učinek (photopic transmittance) in obarvanje obeh vrst ECD-jev pa smo izrazili z barvnimi koordinatami ter svetlosti plasti. Ta način je nujen, če želimo opredeliti vpliv subtraktivnega mešanja barv, do katerega pride v ECD-jih z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2 Eksperimentalni del

a) Priprava tankih plasti in ECD-jev

- (i) Transparentne prevodnike smo dobili pri podjetju Pilkington (UK) (K-glass) s plastno prevodnostjo $10 - 16 \Omega/\square$ in debelino stekla 3 mm.

- (ii) Aktivno elektrokromno plast WO_3 smo sintetizirali iz perokso-polivolfra-move kisline po postopku, ki ga je uvedel Kudo /23/. Tako smo kovinski W (5 g, Fluka) raztopili v 30 % H_2O_2 (20 g) in po 10 urah mešanja ob prisotnosti Pt mrežice, ki je rabila za katalitsko odstranitev nezreagiranega, t.i. proste-ga H_2O_2 , dodali v turbidno motno belo raztopino EtOH in mešali še dve uri, vse dokler se ni raztopini spremenila barva v rumeno. Viskoznost smo potem uravnali z dodatkom EtOH. Plasti smo pripravili z vlečenjem (1 cm/min) K-glass podlage iz sola in po žganju pri 200 °C (15 min) naredili WO_3 z amorfno strukturo. Debelina enkrat povlečenih plasti je bila 150 nm, kar kaže na dober izkoristek depozicijske metode.
- (iii) Ionska hranilnika Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ smo pripravili po postopkih, navedenih v svojih prejšnjih objavah /19-21/. Debelina plasti, uporabljenih v ECD-jih, je bila 276 nm za Sb:SnO₂ (3x vlečena plast) in 150 nm v primeru Mo:SnO₂ (1x vlečena plast). Razlog za razliko v številu vlečenj je različen izkoristek nanosa za obe plasti. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ smo tudi pripravili po sol-gel postopku /22/. Plasti imajo navadno debelino 120 nm, ki jo dosegamo z enkratnim vlečenjem iz sola. Vendar smo za pripravo ECD-ja uporabili tanjšo plast (57 nm), kar smo dosegli s primernim razredčenjem sola.
- (iv) Ormolit smo pripravili po sol-gel postopku iz GPTMS-ja /17/, ki rabi kot elastična matrika z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi v kombinaciji s tetraetoksisilanom (TEOS), tetraetilenglikolom (TEG) in litijevo soljo (LiClO_4) /8/. Na koncu priprave smo dodali še $\text{Ti}(\text{OPri})_4$, s čimer smo izboljšali mehansko trdnost ormolita. ECD smo pripravili tako, da smo nanесли ormolit med aktivno in protielektrodo, ki sta bili opremljeni z distančniki (500 nm). Celico smo zalepili z epoksi lepilom (Ciba Geigy, Araldite) in sušili 4 ure pri 80 °C.

b) Uporabljene aparature in meritveni postopki

Eksperimente ciklične voltometrije (CV) in kronoamperometrije (CPC) smo opravili na potenciostatu/galvanostatu EG&GPAR, opremljenim z računalniško opremo 270 Electrochemical Analysis Software. V trielektrodnem sistemu smo uporabili Pt elektrodo kot protielektrodo, Ag/AgCl (1 M LiCl v MeOH), kot referenčno elektrodo za nevodne elektrode (1 M LiClO_4 v propilen karbonatu (PC)) in tanke plasti kot delovne elektrode. Hitrost preleta potenciala je bila 20 mV/s. Elektrokemične meritve plasti in ECD-jev so bile opravljene na enak način. Pri elektrokemičnih materialih ECD-jev smo uporabili proti-elektrodo kot referenčno elektrodo.

Optične in in-situ UV-VIS spektroeletrokemične meritve smo opravili na instrumentu Hewlett Packard 8452A Diode-Array spektrometru, opremljenem s trielektro-dno elektrokemično celico z dimenzijami $\Phi 50 \times 80$ mm, v katero smo nalili LiClO_4/PC elektrolit (1 M). Celica je bila opremljena s kremenovimi okenci, ki so dopuščala merjenje spektrov v spektralnem območju spektrometra, t.j. od 300 do 820 nm. Pri vseh merjenih spektrih v celici je bila referenčna celica napolnjena z elektrolitom.

Spektroeletrokemična celica in ECD-ji so bili vezani na EG&G PAR 273 kompjuteriziran potenciostat/galvanostat, opremljen s softverom 270 Electrochemical Analysis Software, kot je to navedeno že zgoraj.

Impedančne meritve smo opravili s HP 4284A Precision LCR Meter v frekvenčnem območju od 1 MHz do 20 Hz. Merjena plast ormolita v debelini 500 nm je bila razmazana med dvema Cu ploščicama, ki smo ju predhodno očistili z HNO_3 in EtOH. Temperaturno odvisnost ionske prevodnosti smo opravili s temperaturno kontroliranim sistemom Yokogawa U537 (z natančnostjo nastavitve ± 0.5 °C) v temperaturnem območju od 25 do 100 °C. Termočlen smo postavili 1 cm nad merjene Cu ploščice z ormolitom, in sicer v električno gret blok. Arrheniusov diagram smo določili po postopku, navedenem v ref. /24/.

- (v) Barvne koordinate (X,Y) in tristimulus (Y) vrednosti plasti smo določili po standardnem postopku /25/, pri čemer smo uporabili za vhodne podatke merjene spektre plasti v različnih stanjih obarvanja in razbarvanja.

3 Rezultati in diskusija

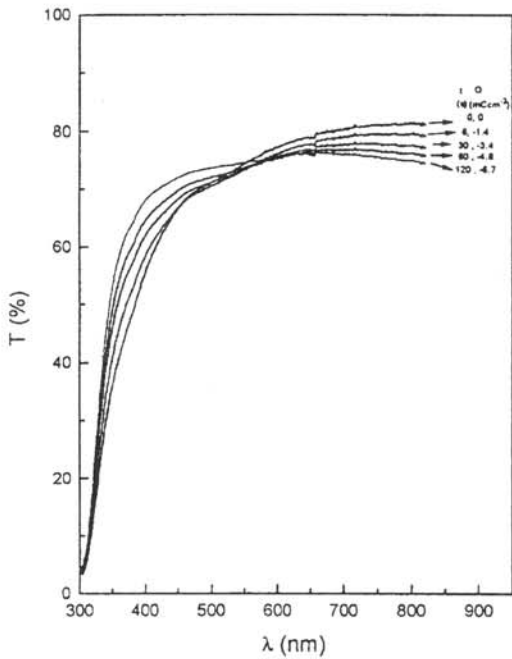
(i) Lastnosti posameznih plasti

a) Optične lastnosti

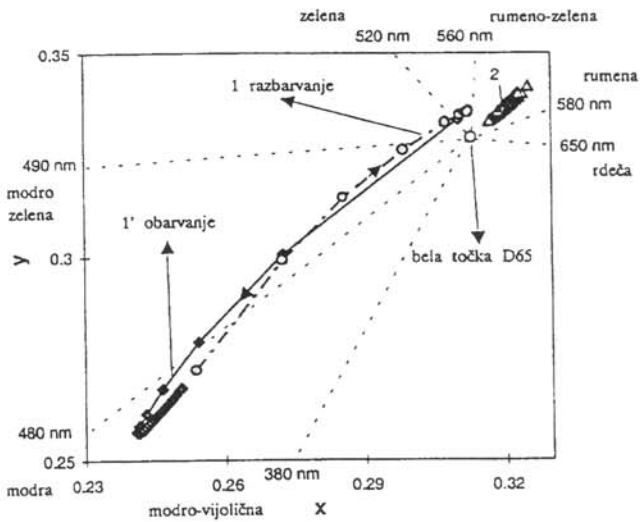
Optična pasivnost Sb:SnO₂ in MoSnO₂ se kaže v tem /20/, da se pri interkalaciji ionov prepustnost plasti v spektralnem območju 300- 820 nm zmanjša oz. poveča pri deinterkalaciji. V tem pogledu sta oba ionska hranilnika celo boljša od CeO₂ plasti, ki vsaj v območju krajših valovnih dolžin $\lambda < 350$ nm kaže izrazito zmanjšanje oz. povečanje prepustnosti z interkalacijo/deinterkalacijo ionov /26/. Podobno se tudi optične lastnosti CeO₂-TiO₂ plasti spremenijo z dodatkom TiO₂ /27/, in sicer tako, da se pojavi absorpcija s centrom pri 310nm, ki je odgovorna za rumenkasto barvo CeO₂-TiO₂ plasti. Nasprotno od CeO₂ in CeO₂-TiO₂, Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ ne spremenita svoje prepustnosti v celotnem vidnem območju sončnega sevanja za več kot 2 %, kar nima vpliva na barvo plasti. Zato barvnih koordinat in ustreznih kolorimetričnih količin za ti dve protielektrodi ne navajamo.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kot zgled ionskega hranilnika z mešanim katodnim in anodnim elektrokromizmom kaže izrazit padec spektralne transmittivnosti pri valovnih dolžinah, večjih od $\lambda = 500$ nm pri katodnih napetostih, t.j. interkalaciji ionov, medtem ko se transmittivnost poveča pri valovnih dolžinah, manjših od 500 nm (Sl. 1). Spremembe v spektralni transmittivnosti plasti se odražajo tudi v spremembi barvnih koordinat in ki jo ima tristimulus (Y) vrednost plasti. Tako imajo npr. plasti takoj po pripravi izrazito rumeno barvo in se pri katodnih napetostih razbarvajo v zelenkasto-sivo. Razbarvanju sledi ponovno obarvanje pri anodnih napetostih, vendar plasti ne dosežejo več enakega barvnega odtenka in svetlosti, kot so jih imeli pred prvim potencialnim ciklom, torej na začetku elektrokromnega procesa. Proces postopnega razbarvanja filmov se nadaljuje s ponavljajočim potencialnim krožnim procesom in se ustavi pri 20-30-tem potencialnem ciklu, ko sta barvni spremembi plasti v obarvanem (oranžna barva) in v razbarvanem stanju (zelenkasto-siva) najmanjši. Kljub temu

je še vedno zadosti veliko, da vpliva na barvno spremembo ECD-ja (gl. dalje) (Sl. 2).

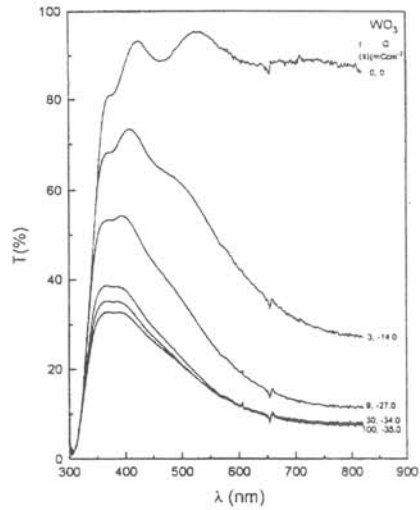


Slika 1: Elektrochromni odziv γ -Fe₂O₃ (d = 57 nm) plasti v spektralnem območju 300-820 nm, merjen v tekočem (1M LiClO₄/PC) elektrolitu. Prikazan je le katodni odziv (-1.5 V) v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja Q (v mC/cm²)

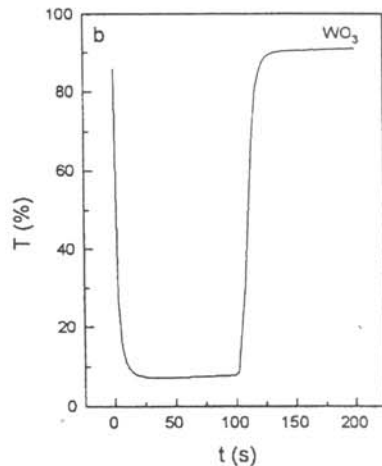
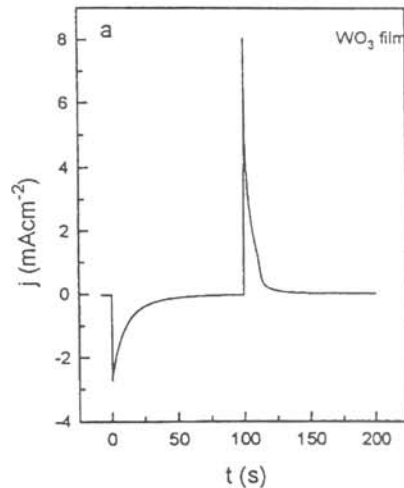


Slika 2: Sprememba barvnih koordinat v CIE 1931 (2° opazovalec) sistemu za WO₃ (1) in γ -Fe₂O₃ (2) plasti pri katodnih in anodnih napetostih (Tabela 1). Puščice označujejo obarvanje in razbarvanje omenjenih materialov

Optične lastnosti elektrochromne aktivne WO₃ plasti se znatno razlikujejo od lastnosti obeh ionskih hranilnikov. Padec transmisije je sicer velik v vsem spektralnem območju, vendar je pri daljših valovnih dolžinah



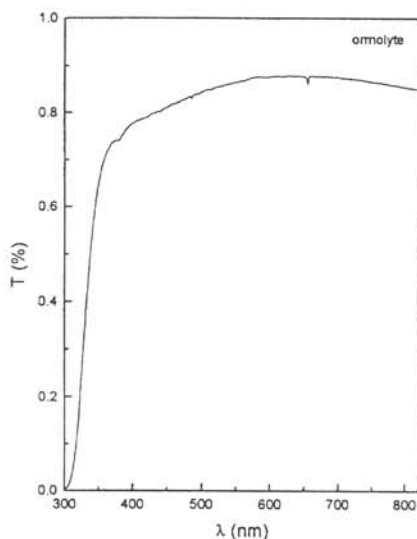
Slika 3: Spremembe spektralnih transmittivnosti (v %) WO₃ (d = 150 nm) plasti v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja Q (v mQ/cm²), izmerjena v tekočem 1M LiClO₄/PC elektrolitu. Katodno obarvanje pri -1 V (Tabela 1)



Slika 4: Monokromatski odziv (v %) (b) WO₃ (d = 150 nm), merjen pri katodnem potencialu -1.0 V in anodnem potencialu +1.0 V v odvisnosti od časa in (a) ustrezna gostota tokovnega odzivanja (v mA/cm²)

($\lambda > 550$ nm) bistveno večji kot pri krajših, kar je tudi razlog za modro obarvanje plasti, ki doseže pri $\lambda = 820$ nm vrednost nad 65 % (Sl. 3). To so že vrednosti, ki jih sicer srečujemo pri najboljših WO_3 plasteh, pripravljenih z naprševanjem ali naparovanjem z elektronskim curkom /28/. Hitrost monokromatskega odziva ($\lambda = 820$ nm) je 25 sekund in se ne spreminja z večanjem števila opravljenih ciklov (Sl. 4). Podobno drži tudi za velikost obarvanja, kar potrjuje potencialno možnost uporabe WO_3 plasti v ECD-jih. Takojšen maksimalni odziv na interkalacijo ionov je prednost po sol-gel postopku narejenih plasti, saj nasprotno temu napršene potrebujejo daljšo aktivacijo z nizko napetostnim krožnim procesom.

Barvne spremembe (Sl. 2) WO_3 plasti so velike in usmerjenost veznice, ki povezuje obe skrajni točki obarvanja in razbarvanja z robom barvnega trikotnika, kaže k $\lambda = 470$ nm, kar potrjuje, da se plast obarva modro. Pri tem se spremeni tudi njegova svetlost, ki pade na vrednosti 30-35 %, kar je že primerljivo z obarvanjem, ki jih kažejo napršeni WO_3 .



Slika 5: Optični spekter (v %) ormolita ($d = 500$ nm) v spektralnem območju 300-820 nm, nanesena med dve ITO stekli, glede na prazno celico (zrak kot referenca)

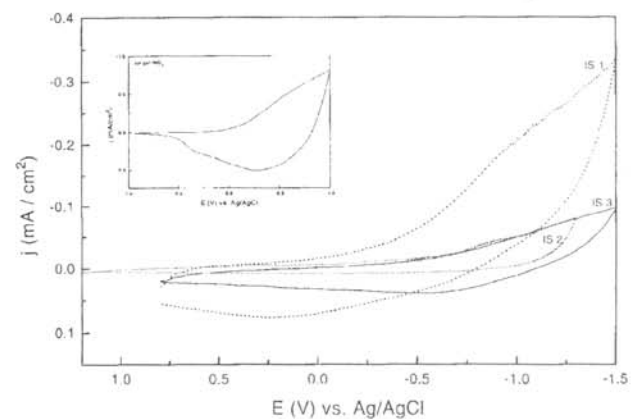
Optične lastnosti ormolita so prikazane na sliki 5. Kot je razvidno iz visoke spektralne transmittivnosti 500 nm debele plasti ormolita, njegova uporaba v ECD-ju bistveno ne zmanjša transmittivnosti celotnega sklopa in je podobna drugim tipom ionskih (H^+ ali Li^+) prevodnikov /29/.

b) Elektrokemične lastnosti

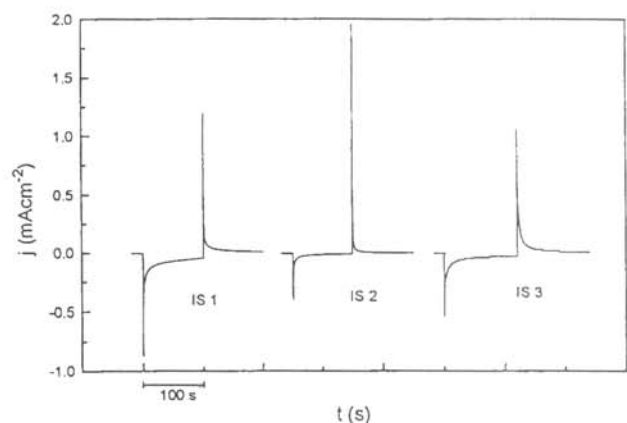
Elektrokemične lastnosti ionskih hranilnikov in WO_3 plasti so prikazane na slikah 6, 7. Ciklični voltamogrami ionskih hranilnikov so si podobni in kažejo slabo definirane redoks procese, ki potekajo v plasteh pri interkalaciji/deinterkalaciji Li^+ ionov iz plasti in v njej, ki je v kontaktu s tekočim Li^+ /PC elektrolitom. Vrednosti interkaliranih nabojev so do 12 mC/cm^2 (Tabela 1) in so najmanjše za $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, in sicer zaradi majhne debeline plasti (57 nm). Dejansko je med vsemi ionskimi hranilniki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ najboljši, kar pove ocena, da je in-

terkalirani/deinterkalirani naboj izražen na enoto debeline plasti (DQ/d) za $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kar $0.1\text{-}0.2 \text{ mC/cm}^2\cdot\text{nm}$, medtem ko je za obe optično pasivni protielektrodi le $0.02\text{-}0.03 \text{ mC/cm}^2\cdot\text{nm}$ (Tabela 1). Zato tudi takšne razlike v uporabljenih debelinah vseh treh plasti. WO_3 ima za razliko od ionskih hranilnikov bistveno bolj izražen anodni vrh v cikličnem voltamogramu, kar kaže na bolj definirane redoks procese teh plasti. Sicer pa je tudi pri tej plasti katodni vrh slabo izražen, kar govori o amorfности plasti. Značilna pa je razlika v velikostih tokovnega odziva, ki je za WO_3 kar trikrat večja od ustreznih vrednosti, ki smo jih ugotovili pri optično pasivnih proti-elektrodah. To je pomembna ugotovitev, saj jasno kaže, da uporabljene protielektrode še vedno niso idealne, kar bi bile le v primeru, če bi bila njihova kapaciteta za skladiščenje ionov (DQ) enaka oni, ki jo ima aktivna elektrokromna plast WO_3 .

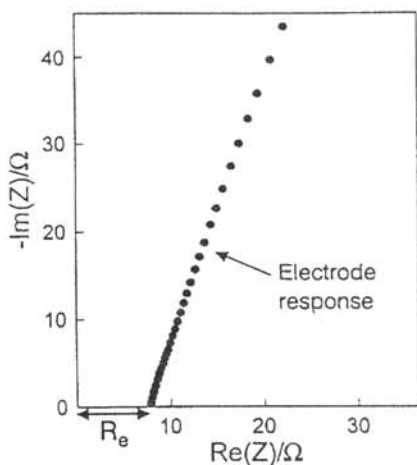
Elektrokemične lastnosti ormolitov, ki smo jih določili z impedančno spektroskopijo (Sl. 8,9) kažejo vedenje, ki je značilno za ionski prevodnik, ki je v stiku s tujima,



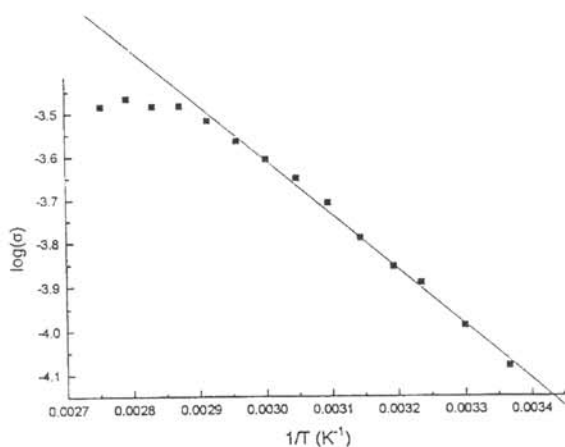
Slika 6: Ciklični voltamogrami WO_3 ($d = 150$ nm) plasti (v okvirju) ter protielektrod $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ (IS1) ($d = 276$ nm), $\text{Mo}:\text{SnO}_2$ (IS2) ($d = 150$ nm) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IS3) (57 nm). Hitrost preleta potenciala 20 mV/s . Za podrobnosti glej tabelo 1



Slika 7: Tokovni odzivi plasti $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ (IS1), $\text{Mo}:\text{SnO}_2$ (IS2) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IS3), merjenih pri potencialih -1.3 V in $+1.2 \text{ V}$ (IS1 in IS2) in -1.5 V in 0.7 V (IS3)



Slika 8: Impedančni odziv ormolita



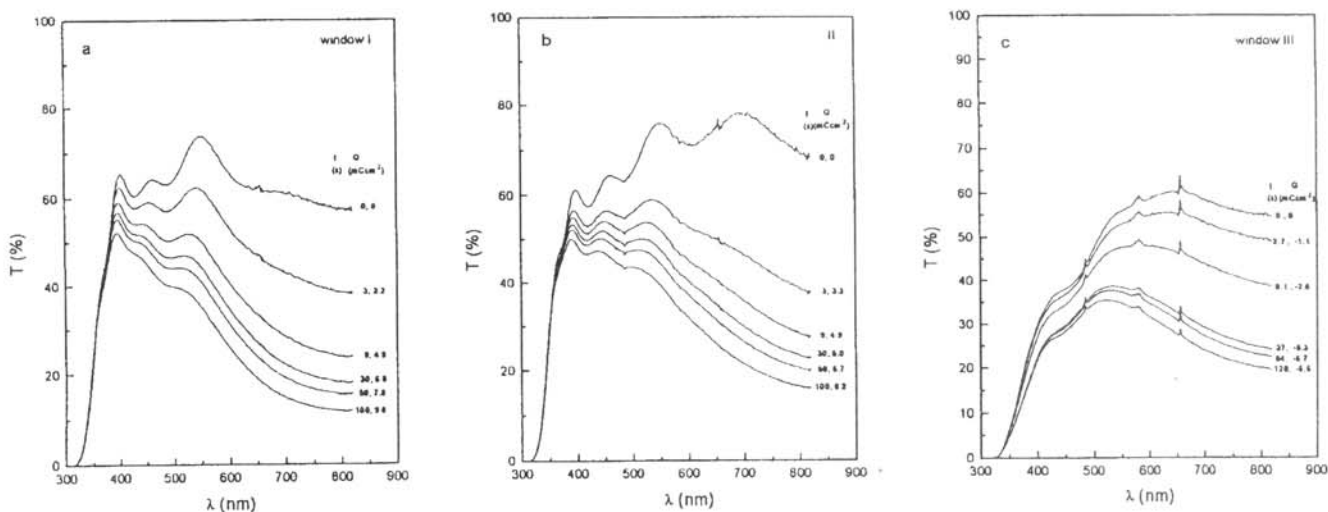
Slika 9: Arrheniusov diagram ormolita v temperaturnem območju od 25°C do 90°C

nesorodnima elektrodama. Visoko-frekvenčni del diagrama na realni osi določa ionsko prevodnost elektrolita (Re), medtem ko se majhni krogi na premici pojavijo zaradi kapacitivnostnega vedenja meje med nosilnima Cu elektrodama in samim ionskim prevodnikom (značilna vrednost kapacitance je $5 \cdot 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$). Temperaturno odvisnost ionske prevodnosti in ustrežno aktivacijsko energijo smo ugotovili iz Arrheniusovega diagrama, ki vse do 80 °C kaže enovit proces prevajanja ionov, za katerega je značilna nizka aktivacijska energija, ki je 0.25 eV - 0.005 eV. Nad 80 °C aktivacijska energija za transport ionov izgine, kar nakazuje, da je prenos elektrine z mobilnimi ioni pri tej temperaturi že nasičen. Stabilnost ormolita je visoka in se je pokazala v tem, da tudi pri segrevanju ormolita 2 dni pri 70 °C ni prišlo do spremembe njegove ionske prevodnosti.

(ii) Lastnosti ECD-jev

a) Optične lastnosti

Spremembe spektralne transmittivnosti vseh ECD-jev (I., II. in III.) z odgovarjajočimi barvnimi spremembami so prikazane na sl. 10 in 11. Če primerjamo spremembe spektralnih transmittivnosti ECD-jev I in II z ustreznimi spremembami samega WO₃ potencialno krožno procesiranega v tekočem Li⁺/PC elektrolitu, je očitno, da spektralna transmittivnost WO₃ določa optični odziv obeh ECD-jev. Za ECD III pa je očitno vpliv tako WO₃ kot γ-Fe₂O₃. Nesporno je tudi dejstvo, da pri ECD-jih I in II ne dosežemo takšnih sprememb spektralne transmittivnosti, kot bi jo pričakovali glede na spremembe, ki jih kaže sam WO₃. To je posledica nezadostne ionske kapacitete protielektrod, ki ne morejo oskrbeti zadostne količine ionov, da bi se aktivirali vsi redoks centri v WO₃. Razlike v DQ-jih aktivne (WO₃) in obeh proti elektrod so namreč prevelike (~1:3) (Tabela 1). Podobno velja tudi za ECD III, pripravljen z γ-Fe₂O₃.



Slika 10: Spremembe spektralnih transmittivnosti ECD-jev WO₃/ormolit/Sb:SnO₂ (a), WO₃/ormolit/Mo:SnO₂ (b) in WO₃/ormolit/γ-Fe₂O₃ (c), pri katodnem obarvanju (-3.0 V za (a),(b) ter -2.0 V za (c)) v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja (v mQ/cm²)

Tabela 1: Elektrokemične in elektrokromne lastnosti ECD-jev s sestavo WO_3 /ormolyte®/IS
 IS: 1 - Sb(7%): SnO_2 (3x), 2 - Mo(10%): SnO_2 (1x), 3 - γ - Fe_2O_3 (1x);
 (1x) oz. (3x) pomeni število plasti

Elektrokromni sklop (ECD)								
Definicija sklopa		$Q_{(de)int}$ mCcm ⁻²				T_{obaran} %	$T_{razbarvan}$ %	ΔT %
		Q_{1a}	Q_{1b}	Q_{2a}	Q_{2b}	$\lambda=820nm$	$\lambda=820nm$	$\lambda=820nm$
I.	IS:1/ormolyte®/ WO_3	-9.8	9.7	-5.6	5.6	11.8	56.8	45.0
II.	IS:2/ormolyte®/ WO_3	-7.4	7.4	-5.0	5.0	15.9	69.3	53.4
III.	IS:3/ormolyte®/ WO_3	-6.6*	6.6*	-5.7	5.6	19.5	53.5	34.0

Elektrokromni WO_3 film				
Definicija sklopa		$Q_{de(int)}$ mC/cm ⁻²		ΔT %
		1M LiClO ₄ /PC		$\lambda=820nm$
		CPC pri -1V 100s	CPC pri 1V 100s	
I.	IS:1/ormolyte®/ WO_3	-35.7	35.0	83.2
II.	IS:2/ormolyte®/ WO_3			
III.	IS:3/ormolyte®/ WO_3			

Q_{1a} : -3V, 100s; Q_{1a}^* : -2V, 120 s;

Q_{1b} : 2V, 100s; Q_{1b}^* : 2V, 120 s;

$Q_{2a,2b}$ - izračunani z integriranjem ciklovoltamogramov

Elektrokemične lastnosti IS filmov					
Definicija filma	d (nm)	$Q_{(de)int}$ mCcm ⁻²		$Q_{(de)int}/d$ μ Ccm ⁻² nm	
		1M LiClO ₄		1M LiClO ₄	
		Q_{1a}	Q_{1b}	Q_{1a}/d	Q_{1b}/d
1.Sb(7%): SnO_2 (3x)	276	-8.9	2.9	-32.2	10.5
2.Mo(10%): SnO_2 (1x)	170	-3.2	1.9	-18.8	11.2
3. γ - Fe_2O_3 (1x)	59	-6.8	5.3	-114.4	90.5

Q_{1a} : -1.3V, 100s; Q_{1a}^* : -1.5V, 120 s;

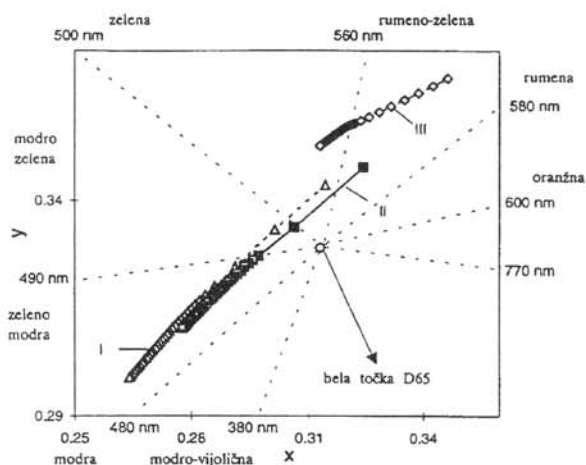
Q_{1b} : 1.2V 100s; Q_{1b}^* : 0.7V, 120 s;

Barvne spremembe ECD-jev v celoti podpirajo zgornje ugotovitve, ki smo jih dobili iz opazovanja ustreznih spektralnih transmittivnosti, le da so rezultati še bolj nazorni. Kot prvo se vidi, da je sprememba barve manjša, na kar kažejo manjše dosežene vrednosti, merjene glede na točko standardnega opazovalca (CIE65 observer), in čista barva na robu barvnega trikotnika. Tudi barvni odtonek se spremeni, saj se smer veznice obeh stanj - obarvanega in razbarvanega - pomakne od 470 nm v primeru samega WO_3 na 475 nm pri ECD-jih. Tudi sprememba svetlosti je pri obeh ECD-jih (I in II) približno enaka (Sl. 12), kar pomeni, da oba ionska hranilnika delujeta približno enako dobro. Majhna razlika v stopnji obarvanja med ECD-jem I in II

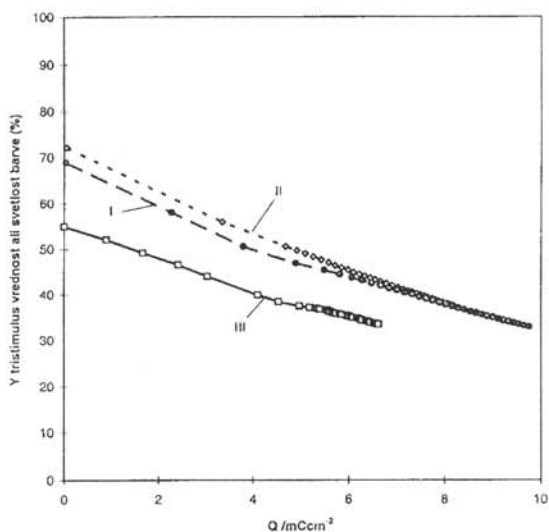
je v skladu z opaženimi vrednostmi spektralnih transmittivnosti obeh sklopov. Drugačne barvne spremembe pričakujemo pri ECD III, sestavljenem iz WO_3 in γ - Fe_2O_3 . Po pričakovanju je fotopična prepustnost, izražena z vrednostjo Y za ECD III podobna, kot za oba druga ECD-ja (I in II). To je v skladu z domnevo, da obarvanje WO_3 določa končno in maksimalno obarvanje ECD-jev.

Sprememba barvnih koordinat pri prehodu iz razbarvanega stanja v obarvano (slika 11) pa pokaže, da je barva sklopa v prvem stanju oranžna ($\lambda = 585$ nm) v drugem pa zelenomodra ($\lambda = 485$ nm). Pri vmesnih napetostih pa se preliva od vmesnih barv - rumene,

rumeno-zelene - do zelene. Barvna sprememba je zvezna in je ni zamenjati s polielektrokromizmom, ki ga kažejo kovinski heksacianometalati, ftalocianini in drugi mešano organski - anorganski sistemi /30/.



Slika 11: Spremembe barvnih koordinat ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) pri katodnem obarvanju (-3.0 V za I,II in -2.0 za III). Vsaka točka odgovarja enemu od spektrov na sliki 11. Puščice označujejo obarvanje in razbarvanje omenjenih materialov

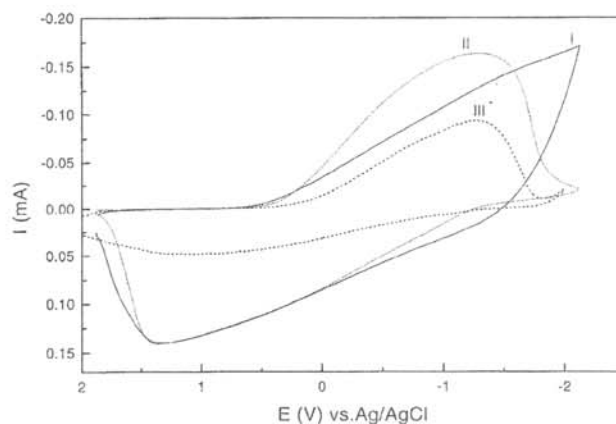


Slika 12: Tristimulus (Y) vrednosti ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) v odvisnosti od interkaliranega naboja Q (mC/cm²). (Tabela 1)

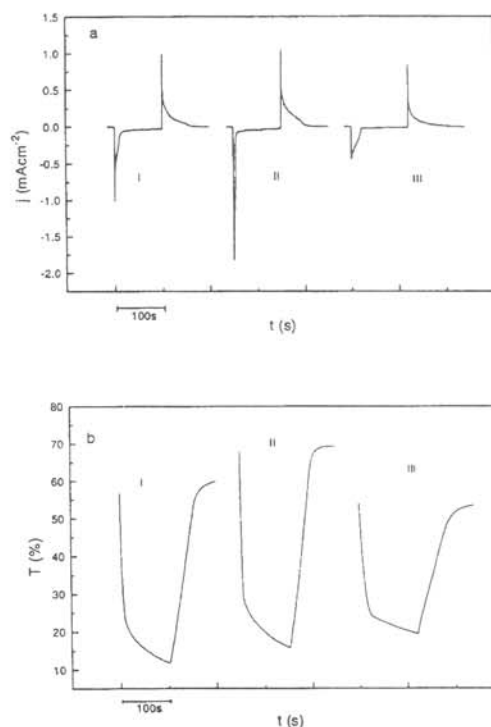
b) Elektrokemične lastnosti

Kot je razvidno iz izmerjenih tokovno-napetostnih odzivov ECD-jev (sl. 13,14), je kulonski izkoristek ECD-ja I in II skoraj idealen, t.j. razmerje med interkaliranim in deinterkaliranim nabojem je blizu 1 (Tabela 1). To tudi drži za ECD III, le da je v tem primeru bistveno slabše izražen anodni vrh v primerjavi s katodnim, kar pa ne drži za ECD I in II, kjer sta oba vrhova enako dobro

izražena in kažeta na dobro definirane redoks procese, ki potekajo na obeh elektrodah sklopa.



Slika 13: Ciklični voltamogrami ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III). Hitrost preleta potenciala 50 mV/s za I,II in 20 mV/s za III. Protielektroda kot referenca



Slika 14: Sprememba toka (a) in monokromatske transmittivnosti ($\lambda = 820$ nm) (b) ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I) WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) pri katodnem potencialu (-3.0 V za I,II in -2.0 V za III)

Hitrost obarvanja in razbarvanja je moč oceniti iz odzivov monokromatske prepustnosti ECD-jev (sl. 14). Vsi so si podobni, so pa precej različni od monokromatskega odziva aktivne plasti WO_3 (sl. 4). To se ujema z

ugotovitvijo, da bi lahko bila hitrost obarvanja ECD-jev I in II še večja, če bi bila ionska kapaciteta obeh protielektrod primerljiva z WO_3 . Očitno ni možno izkoristiti zelo dobre elektrokromne aktivnosti WO_3 -ja, ne da bi v ECD-ju imeli protielektrodo, katere ionska kapaciteta bi bila primerljiva z WO_3 ali vsaj velikostnega reda nad 20 mC/cm^2 . Zato so naši nadaljnji poizkusi usmerjeni v izdelavo novih ECD-jev, v katerih bodo sedanje protielektrode nadomestili z debelejšimi protielektrodnimi plastmi z zahtevano večjo ionsko kapaciteto.

4 Sklep

ECD-ji, ki smo jih pripravili iz plasti, pripravljenih po sol-gel postopku z uporabo optično pasivnih protielektrod so primerljivi z ECD-ji, sestavljenimi iz plasti, narejenih z vakuumskimi metodami nanašanja in Li^+ polimernimi ionskimi prevodniki.

Posebno WO_3 se je pokazal kot plast, ki ima vse možnosti, da se uporablja v komercialnih ECD-jih, seveda če bi za to bila na razpolago tehnologija, ki bi omogočala nanos plasti velikih dimenzij (do 1 m^2).

Obe optično pasivni protielektrodi na bazi dopiranega SnO_2 sta izpolnili pričakovanja: sta stabilni, kompatibilni z WO_3 in ormolitom, in bi v primeru večjih debelin, ki bi zagotavljale ionsko kapaciteto nad 20 mC/cm^2 , že bili zadosti kvalitetni, da bi lahko v celoti izkoristili obarvanje WO_3 v ECD-ju.

Ormolit je opravil svojo vlogo v sklopu, ne da bi se tvorile razpoke, mehurčki ali da bi prišlo do delaminacije sklopa. Njegova ionska prevodnost je zadosti velika, da ne vpliva na hitrost in na obseg obarvanja ECD-jev.

Primerjava izmerjenih mehanskih trdnosti (FAGG) sklopov, lepljenih z ormolitom z vrednostmi, ki jih kažejo ECD-ji pripravljene z Li^+ polimernimi ionskimi prevodniki, je pokazala, da so mehanske lastnosti naših sklopov boljše zaradi odlične adhezivnosti ionsko prevodnih gelov.

Zahvala

Zahvaljujemo se Mihaeli Požnenel za tehnično pomoč. Posebna zahvala gre Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki sofinancira projekt J1-5012.

5 Literatura

1. C.G. Granqvist, *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, Pergamon Press, Oxford, 1991
2. B. Scrosati, *Laminated Electrochromic Display and Windows* p.8, in *Applications of Electroactive polymers*, ed. B. Scrosati, Chapman & Hall, 1993
3. P. Baudry, A.C.M. Rodrigues, M.A. Aegerter and L.O.O. Bulcoes, *J.Non-Cryst.Sol.* 121,1990,319
4. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, London.
5. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk and C.S. Ashley in Z. Hensch and J.K. West (ed.), *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, New York, 1992, 395
6. P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky and P. Rose, *Sol.State Ionics* 28-30,1988,1722
7. N. Oezer, F. Tepehan and N. Bozkurt, *Thin Solid Films* 219,1992,193.
8. J.C.L. Tonazzi, B. Valla, M.A. Macedo, P. Baudry, M.A. Aegerter, *Proc. SPIE, Sol-gel Optics*, 1328,1990,375
9. M.A. Macedo, L.H. Dall'za Antonia, B. Valla and M.A. Aegerter, *J.Non-Cryst.Sol.* 147-148,1992,792
10. M.A. Macedo and M.A. Aegerter, *J.Sol-gel Sci.Technol.* 2,1994,667
11. H. Schmidt, *Mater.Res.Symp.Proc.* 180,1990,961
12. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J.Non-Cryst. Solids* 63, 1984,1.
13. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M.A. Vincens, *J.Non-Cryst. Solids* 82,1986,210
14. C. Poisignon, *Mater.Sci. and Eng.* B3,1989,31
15. Y. Carbouillot, D. Ravaine, M. Armand, C. Poisignon, *J.Non-Cryst. Solids* 103,1988,325
16. P. Judeinstein, J. Titman, P. Stamm and H. Schmidt, *Chem.Mater.* 6,1994,127
17. U. Lavrenčič-Štangar, U. Opara and B. Orel, *J.Sol-gel Sci.Technol.* 1996, v tisku.
18. P. Olivé, E.C. Pereira, E. Longo, J. Varelly and L.O. Bulhoes, *J.Electrochem.Soc.* 140,1993,L81
19. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, U. Opara, M. Gaberšček and K. Kalcher, *J.Mater.Sci.* 5(4),1995,617
20. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, K. Kalcher, *J.Electrochem.Soc.* 141,1994,127
21. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, Z. Crnjak-Orel and P. Bukovec, *J.Non-Cryst. Solids* 167,1994,272
22. B. Orel, M. Maček, F. Švegl, K. Kalcher, *Thin Solid Films* 246,1994,131
23. S. Takano, A. Kishimoro, K. Hinokuma and T. Kuds, *Sol.State Ionics* 70/71,1994,636
24. M. Gaberšček, J. Jamnik and S. Pejovnik, *J.Electrochem.Soc.* 140,1993,308
25. T. Furuto, T. Shimomura, H. Mada, S. Kobayashi, *Japanese J.Appl.Phys.* 20,1981,L768
26. U. Lavrenčič-Štangar, B. Orel, I. Grabec, B. Ogorevc and K. Kalcher, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 31,1991,171
27. M.A. Sainz, A. Duran and J.M. Fernandez Navarro, *J.Non-Cryst. Solids* 121,1990,315
28. A.M. Andersson, C.G. Granqvist and J.R. Stevens, *Appl.Opt.* 28,1989,3295
29. S. Passerini, B. Scrosati, V. Hermann, C.A. Holmblad and T. Barlett, *J.Electrochem.Soc.* 141,1994,1025
30. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism VCH, Weinheim*, 1995,186