

DOLOČANJE ELEKTROKEMIJSKIH LASTNOSTI ELEKTROKROMNIH TANKIH PLASTI

Angela Šurca, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

Determination of electrochemical properties of electrochromic thin films

ABSTRACT

The basic theory behind the transient electrochemical techniques, cyclic voltametry (CV), chronoamperometry (CA), chronocoulometry (CC) and chronopotentiometry (CE) is reported. These techniques are also appropriate for investigating the electrochromic (EC) thin films, which change their optical properties under the influence of an electric field. The electrochemical measurements of EC films (V_2O_5 , V/Ti-oxide, Ni-hydroxide,...) are presented.

POVZETEK

V prispevku opisujemo osnovne značilnosti nekaterih tranzientnih elektrokemijskih tehnik (ciklična voltametrij (CV), kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)). Omenjene tehnike so primerne tudi za preučevanje elektrokromnih (EC) tankih plasti, ki spremenijo optične lastnosti pod vplivom električnega polja. Uporabo teh tehnik pri raziskovanju EC-plasti (V_2O_5 , V/Ti-oksidi, Ni-hidroksidi,...) ponazarjamo v drugem delu prispevka.

1 Uvod

Pri oksidacijsko-redukcijskih procesih pride do izmenjave elektronov med reaktanti in produkti. V homogenih sistemih poteka izmenjava elektronov med reaktanti v isti fazi v vseh smereh. Elektroдна reakcija pa je heterogen proces, pri katerem je prenos elektronov usmerjen pravokotno na fazno mejo, procesa oksidacije (anodni tok) in redukcije (katodni tok) pa sta praviloma prostorsko ločena /1/. Prenos elektronov poteče med elektrodo, ki je navadno kovina ali polprevodnik, in molekulami reaktanta, ki se največkrat nahajajo v raztopini. Elektroaktivne zvrsti v raztopini so lahko organske ali anorganske, nevtralne ali z nabojem, raztopljene ali kar samo topilo; nahajajo se lahko tudi v tanki plasti na površini elektrode ali pa je kar sama elektroda elektrokemijsko aktivna. Študij mehanizmov in kinetike reakcij prenosa elektronov označujemo s pojmom dinamična elektrokemija /2/. Področje obsega veliko število tehnik, s katerimi spremljamo dogajanja v elektrokemijski celici. V nadaljevanju se bomo osredotočili predvsem na nekaj tranzientnih tehnik (ciklična voltametrij, kronoamperometrija, kronokulometrija in kronopotenciometrija), ki so primerne tudi za preučevanje elektrokromnih (EC) tankih plasti. V drugem delu prispevka bomo zato najprej predstavili poglobljene značilnosti EC-plasti, nato pa bomo uporabo omenjenih tehnik ponazorili z meritvami.

2 Teoretične osnove

2.1 Elektrokemijska celica

V elektrokemijski celici poteče elektroliza (kemična reakcija pod vplivom enosmerne toka), kadar sta anoda in katoda potopljeni v raztopino elektrolita, ki je ionsko prevoden, in hkrati preko zunanjega elektronsko prevodnega vodnika vezani na vir enosmerne napetosti /1,2/. Tok I , ki ga izmerimo v zunanjem tokokrogu, je mera za hitrost kemijske reakcije v elek-

trokemijski celici. Reakcija v celici je termodinamsko ugodna in poteče spontano, kadar je sprememba proste energije (ΔG) za celotno reakcijo negativna. V primeru pozitivne ΔG bo reakcija potekla le, če med elektrodi pritisnemo večjo napetost, kot je razlika reverzibilnih potencialov katode (E_e^C) in anode (E_e^A) v celici /1,2/:

$$\Delta G = -nF(E_e^C - E_e^A)$$

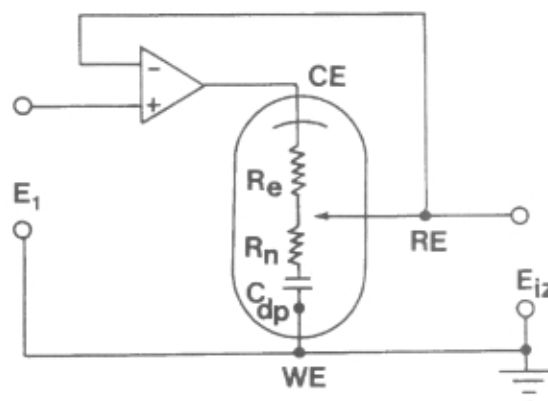
V enačbi je F Faradayeva konstanta, n pa število izmenjanih elektronov. Hitrost elektrolize je odvisna še od kinetike elektrodnih reakcij. Prenos elektronov pospešimo z večanjem prenapetosti η , ki je definirana kot odmik potenciala E od ravnotežne vrednosti E_e /1,2/:

$$\eta = E - E_e$$

Celotno napetost V na celici, ki je potrebna za kemično spremembo, zapišemo kot /1,2/:

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - IR$$

R je upornost elektrolita med elektrodama, I tok, člena η_A in η_C pa sta prenapetosti na anodi in katodi. Zadnji trije členi v enačbi se spreminjajo s tokom na različne načine, kar pomeni, da bi s spremljanjem toka v odvisnosti od potenciala dobili le malo informacij o reakciji v celici. Zato se v elektrokemiji navadno uporabljajo trielektrodni sistemi. Na delovni elektrodi (WE) poteka proces, ki ga opazujemo. Referenčna elektroda (RE)



Slika 1 Poenostavljena skica vezave trielektrodne celice na potenciostat. WE predstavlja delovno elektrodo, RE referenčno elektrodo, CE nasprotno elektrodo, E_1 nastavljeno napetost med RE in WE, E_{iz} izhodno napetost med RE in WE, R_e upornost elektrolita med RE in CE, R_n nekompensirano upornost med RE in WE in C_{dp} kapacitivnost dvojne plasti WE.

ima konstanten potencial, ki se med eksperimentom ne spreminja. Nasprotna elektroda (CE) zagotavlja tok, ki je potreben za reakcijo na WE in ne sme omejevati odziva celice. Bistveno je, da na CE poteka razgradnja elektrolita ali oksidacija-redukcija sestavine elektrolita, tako da teče tok že pri majhnih prenapetostih. Polarizaciji CE se izognemo tako, da je površina CE veliko večja od površine WE.

Poenostavljena skica vezave trielektrodne celice na potenciostat, s katerim uravnavamo potencial med WE in RE, je prikazana na sliki 1 /1/. Ključna komponenta potenciostata je operacijski ojačevalnik. Princip negativne povratne zanke, ko del izhodne napetosti vodimo nazaj na inverzni vhod ojačevalnika, omogoči, da ga uporabimo kot kontrolno napravo. S slike 1 je razviden le osnovni princip delovanja. Dejansko vsebuje potenciostat še vezje za merjenje toka med WE in CE in dodatni ojačevalnik v povratni zanki kontrolnega ojačevalnika. Ta mora imeti zelo visoko vhodno impedanco, da prepreči polarizacijo RE.

2.2 Elektrokemijski proces

V primeru, ko skozi elektrokemijsko celico ne teče tok, je sistem v dinamičnem ravnotežju, ki ga opišemo z Nernstovo enačbo /1,2/:

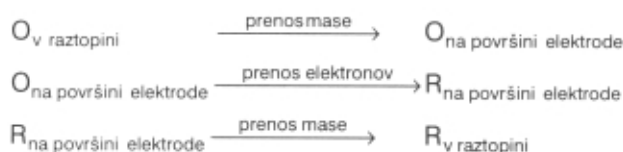
$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O^0}{c_R^0} \right)$$

E_e je reverzibilni potencial, E_e^0 standardni potencial redoks para O/R, R plinska konstanta, T temperatura, n število izmenjanih elektronov, F Faradayeva konstanta, c_O^0 in c_R^0 pa sta koncentraciji oksidanta O in reducenta R na površini elektrode. Pomemben kinetični parameter za prenos elektronov je gostota izmenjalnega toka i_0 , ki doseže red velikosti μAcm^{-2} do mAcm^{-2} , in je definirana kot /1,2/:

$$i_0 = -\bar{i} = \bar{i} \quad \eta = 0$$

i in i sta delni gostoti toka za reakciji oksidacije in redukcije, ki potekata v ravnotežju z enako hitrostjo.

Prenapetost, ki jo pritismo na delovno elektrodo, povzroči odmik sistema iz ravnotežja in skozi celico začne teči tok. Reakcija, v kateri se stabilen in v vodi topen oksidant (O) pretvori v stabilen reducent (R), je sestavljena iz več stopenj /1,2/:



Najpočasnejši proces določa hitrost celotne reakcije /1,2/. Prenos mase lahko poteka z difuzijo, migracijo ali konvekcijo. Pri difuziji se elektrokemijsko aktivne zvrsti gibljejo vzdolž koncentracijskega gradienta, ki se razvije ob elektrodi. Migracija označuje gibanje ionov

zaradi gradienta potenciala in se ji izognemo z dodajanjem inertnega elektrolita. Konvekcija pa nastane zaradi mehanskih sil, na primer z uporabo rotirajočih elektrod.

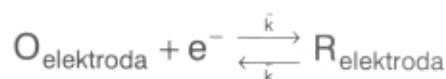
Gostota toka i v celici je vsota delnih gostot toka za reakciji oksidacije in redukcije /1,2/:

$$i = \bar{i} + \bar{i}$$

in jo izračunamo z Butler-Volmerjevo enačbo /1,2/:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right) \right]$$

α_A in α_C sta koeficienta prenosa za anodno in katodno reakcijo in lahko zavzameta vrednosti med 0 in 1. Za preprost prenos elektrona velja, da je $\alpha_A + \alpha_C = 1$. Butler-Volmerjeva enačba je osnovna enačba elektrodne kinetike, ki omogoča izračun kinetičnih parametrov i_0 , α_A , α_C ter standardne reakcijske hitrosti prenosa elektronov k^0 , s katerimi popolnoma opišemo i-E-odziv sistema /1,2/. Razlikujemo dva osnovna tipa i-E-odziva. Prvi je reverzibilni, pri katerem sta konstanti reakcijske hitrosti k in k prenosa elektrona



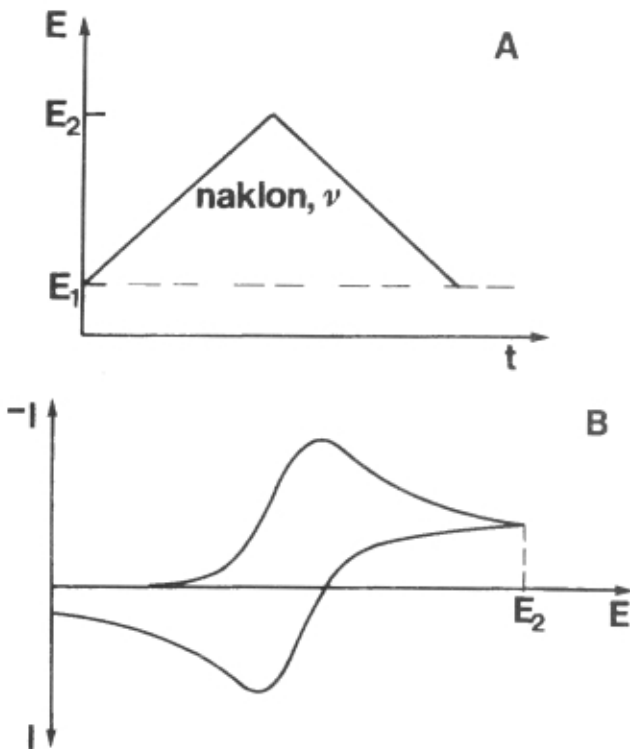
primerljivi in veliki ter je zato prenos mase najpočasnejša stopnja procesa ne glede na prenapetost. Druga vrsta i-E-odziva je ireverzibilni, pri katerem se konstanti reakcijske hitrosti k in k prenosa elektronov znatno razlikujeta. Pri manjših prenapetostih η okoli reverzibilnega potenciala E_e redoks reakcije določa hitrost celotnega procesa hitrost prenosa elektrona. Pri zelo velikih prenapetostih je najpočasnejša stopnja prenos mase do površine elektrode.

2.3 Ciklična voltometrija

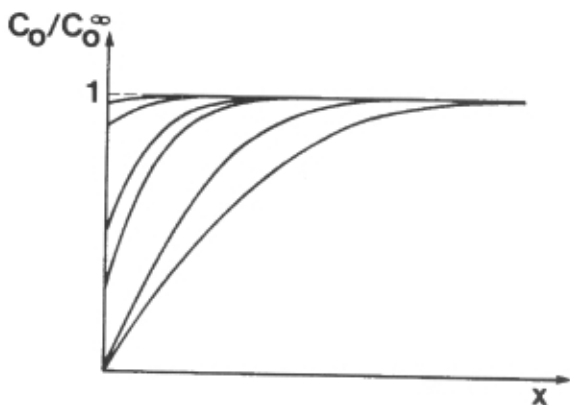
S ciklično voltometrijo (CV) določimo i-E-odziv sistema /1,2/. Tehnika je posebno primerna, ko se s sistemom prvič srečamo. S spreminjanjem potencialnih mej lahko hitro ugotovimo, pri katerih potencialih potekajo procesi v celici in kako so med seboj povezani, oziroma, ali v sistemu potekajo dodatno še kemijske reakcije, adsorpcija na elektrodo, ali nastaja nova faza. Potential delovne elektrode spreminjamo linearno, od potenciala E_1 do potenciala E_2 in nazaj (slika 2A), s hitrostmi preleta potenciala (v) od nekaj mVs^{-1} do nekaj Vs^{-1} . Tipičen ciklovoltamogram, ki ga dobimo za reverzibilno reakcijo $O + ne^- \leftrightarrow R$, je narisano na sliki 2B /1,2/.

Ko doseže delovna elektroda dovolj velik potencial, začne na njej potekati redukcija. Koncentracija O na površini elektrode se zmanjša in vzpostavi se koncentracijski gradient (slika 3) /1/. Zaradi difuzije oksidanta k površini elektrode se koncentracijski gradient relaksira. Obseg relaksacije je odvisen od hitrosti preleta potenciala. Manjša ko je, bolj se difuzijska plast razteza v globino raztopine, bolj se koncentracijski gradient približa linearnemu ravnotežnemu stanju in manjši tok teče skozi celico. Potential WE ves čas spreminjamo, zato se koncentracija oksidanta ob elektrodi nepre-

stano zmanjšuje. Ko doseže vrednost nič, se zaradi relaksacije zmanjša tudi koncentracijski gradient, zato tok v zunanem krogu pade in v ciklovoltamogramu nastane vrh. Hitrejši prelet potenciala pomeni hitrejšo padanje koncentracije oksidanta na površini elektrode, večje koncentracijske gradiente in zato večje tokove. Ko potencial obrnemo, se reducent tvori, dokler se ne približamo standardnemu potencialu redoks para. Nato se začne reoksidacija reducenta R v oksidant O in v zunanem tokokrogu teče tok v obratni smeri. Naboj, ki je povezan z redoks procesom, je enak integralu površine ustreznega vrha.



Slika 2 A) Časovna odvisnost potenciala med ciklično voltametrijo
 B) Ciklični voltamogram za reverzibilni proces $O + ne^- \leftrightarrow R$, ko je v začetni raztopini le stabilen oksidant O



Slika 3 Koncentracija elektroaktivne zvrsti O v odvisnosti od oddaljenosti od elektrode za reakcijo $O + ne^- \leftrightarrow R$ med linearnim preletom potenciala

Matematičen opis ciklovoltamograma reverzibilne reakcije podaja Randles-Sevcikova enačba /1,2/:

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} c_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2}$$

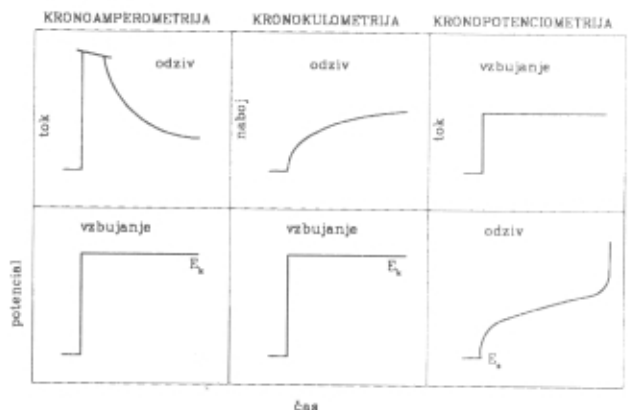
V enačbi, ki velja pri temperaturi 25 °C, je i_p gostota toka vrha ciklovoltamograma v Acm^{-2} , n število izme-njanih elektronov, D difuzijski koeficient v cm^2s^{-1} , ν hitrost preleta potenciala v Vs^{-1} in c_o^∞ koncentracija oksidanta v raztopini v $mol\ cm^{-3}$.

Za ireverzibilne sisteme je značilno, da je pri majhnih hitrostih preleta potenciala prenos elektronov hitrejši kot prenos mase, torej enako kot pri reverzibilnih sistemih. Pri velikih hitrostih preleta potenciala se hitrost prenosa mase poveča in postane primerljiva hitrosti prenosa elektronov. Posledica so nekoliko manjši tokovi glede na reverzibilne sisteme, razmik vrhov z večanjem hitrosti preleta potenciala in vključitev koeficientov prenosa α_A in α_C v matematičen opis i-E-krivulje. V popolnoma ireverzibilnem sistemu dobimo le en vrh.

2.4 Kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)

Pri CA-, CC- in CE-tehnikah /1,2/ vzbudimo sistem v elektrokemijski celici s potencialnim oz. tokovnim preskokom na novo vrednost. Načini vzbujanja in odzivi sistemov so prikazani na sliki 4. Pri CA in CC nenadoma spremenimo potencial delovne elektrode (slika 4) s potenciala, pri katerem reakcija še ne poteka, na potencial E_k , pri katerem določa hitrost celotne reakcije difuzija reaktantov k elektrodi. Koncentracija oksidanta O na površini elektrode takoj po spremembi potenciala pade na vrednost nič. Tokovni odziv pri CA-tehniko opisuje Cottrellova enačba /1,2/, ki je izpeljana za linearno difuzijo k planarni elektrodi neskončnih dimenzij:

$$i = \frac{nFD^{1/2}c_o^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$



Slika 4 Vzbujanja in odzivi elektrokemijskih sistemov pri kronoamperometriji (CA), kronokulometriji (CC) in kronopotenciometriji (CE). E_z in E_k sta začetni in končni potencial.

V enačbi je i gostota toka, n število izmenjanih elektronov v reakciji $O + ne^- \leftrightarrow R$, F Faradayeva konstanta, D difuzijski koeficient, c_{O^∞} koncentracija oksidanta v raztopini in t čas. Enačba se pogosto uporablja za ocenjevanje difuzijskih koeficientov D , če pa so le-ti poznani, lahko izračunamo aktivno površino elektrode.

Kronokulometrična tehnika (CC) se od kronoamperometrične razlikuje le po načinu spremljanja relaksacije sistema, saj pri CC merimo naboj. Difuzija določa hitrost celotne reakcije, kadar je zveza med gostoto toka I in kvadratnim korenem časa $t^{1/2}$ linearna, kar je razvidno iz integrirane oblike Cottrellove enačbe, ki velja pri CC (simboli kot v Cottrellovi enačbi) /1,2/:

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}c_{O^\infty}t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Prednost CC pred CA je v merjenju naboja, ki je časovni integral toka in zato ohrani informacije o velikostih toka pri kratkih časih. Vpliv nabijanja dvojne plasti postane s časom hitro zanemarljiv. Omenjeni tehniki sta primerni predvsem za določanje kinetičnih parametrov sistema.

Pri kronopotenciometrični (CE) tehniki (slika 4) /1,3/ povzroči za reakcijo redukcije tokovni pulz najprej večji padec potenciala zaradi nabijanja dvojne plasti ob elektrodi. Ko delovna elektroda doseže potencial, pri katerem začne potekati redukcija, pa se potencial le počasi zmanjšuje, dokler površinska koncentracija oksidanta O ne doseže praktično vrednosti nič. Ko masni transport oksidanta O k površini ni več dovolj velik, da bi vzdrževal tok, se potencial delovne elektrode hitro zmanjša do vrednosti potenciala, pri kateri začne potekati naslednji elektrodni proces.

3 Eksperimentalni del

Elektrokemijske meritve smo izvedli na potenciostatalgalvanostatu EG&G PAR Model 273 z računalniškim nadzorom (Model 270 Electrochemical Analysis Software). Uporabili smo trielektrodni sistem, in sicer: tanko plast, naneseo na prevodni podlagi (SnO_2/F), kot delovno elektrodo, Pt kot nasprotno elektrodo in $Ag/AgCl$ kot referenčno. V vodnem elektrolitu 0,1 M $LiOH$ smo uporabili nasičeno $Ag/AgCl/KCl_{nas}$ elektrodo s potencialom 0,197 V proti SHE (standardna vodikova elektroda). V 1 M $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC), ki je brezvodni elektrolit, pa smo uporabili modificirano referenčno $Ag/AgCl$ elektrodo s potencialom 0,145 V proti SHE. Pri slednji smo v elektrolitski ključ nalili mešanico 90 vol.% 1 M $LiClO_4$ v PC in 10 vol.% 1 M $LiCl$ v metanolu. Med merjenjem je bil 1 cm^2 površine delovne elektrode v stiku s 30 ml elektrolita. Pri ciklični voltametriji smo uporabili hitrosti preleta potenciala 50 mVs^{-1} . Vse elektrokromne plasti smo pripravili po postopkih sol-gel /4/.

4 Rezultati

4.1 Elektrokromne (EC) tanke plasti

Elektrokromne plasti spremenijo svoje optične lastnosti pod vplivom električnega polja /5/. Sprememba je reverzibilna in plastem se povrnejo prvotne optične lastnosti v nasprotnem polju. Pojav je značilen za anorganske okside nekaterih kovin prehoda in za več or-

ganskih spojin (polianilin, viologeni), izrablja pa se v različnih optičnih napravah /6/: informacijskih zaslonih, za sončna očala in v avtomobilih (okna, zrcala, sončne strehe). Veliko pozornosti se posveča izdelavi inteligentnih oken (EC-sklopi), pri katerih lahko avtomatsko ali individualno reguliramo stopnjo obarvanosti in tako vplivamo na energijski pretok skozi steklo. EC-sklopi so pravzaprav elektrokemijski členi, sestavljeni iz petih aktivnih tankih plasti /5/: med dvema optično prepustnima elektronsko prevodnima tankima plastema (npr. SnO_2/F) se nahajajo EC-plast, trdni ionski prevodnik in ionski hranilnik (slika 5). Pod vplivom napetosti se v katodno EC-plast (npr. WO_3) sočasno interkalirajo elektroni in ioni. Elektroni se vrinejo iz prepustnega elektronskega prevodnika na steklu in povzročijo spremembe optičnih lastnosti EC-plasti. Ioni pridejo z nasprotni strani iz ionskega hranilnika preko trdnega ionskega prevodnika in v EC plasti uravnotežijo naboj. Proces lahko opišemo z enačbo /5/:



v kateri je A^+ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ali drugi ioni, M so anorganske kovine prehoda, p in r pa sta odvisna od posameznega oksida. Dober EC-material mora imeti dovolj veliko elektronsko in ionsko prevodnost, sama struktura oksida pa mora vsebovati dovolj praznega prostora (kanali), v katerega se namestijo vrinjeni kationi /5/. Pregled nekaterih lastnosti anorganskih oksidnih plasti je podan v tabeli 1. Glede na polarizacijo, pri kateri se obarvajo, delimo EC-materiale na katodne in anodne. Nekatere snovi (npr. V_2O_5) izražajo katoden in anoden elektrokromizem, vendar v različnih območjih valovnih dolžin /5/.

Pred pripravo EC-sklopov določamo lastnosti plasti v vodnih in nevodnih elektrolitih (tabela 1). V zadnjih letih se je težišče raziskav preneslo na nevodne medije, predvsem zaradi uporabe trdnih polimernih litijevih elektrolitov v EC-sklopih. Tekoči nevodni elektrolit, ki se najpogosteje uporablja za preučevanje lastnosti in stabilnosti tankih plasti, je 1 M raztopina $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC) /5/. Za kobalt, nikelj in iridij pa velja, da so elektrokromni v obliki hidroksidov v alkalnih oz. kislih vodnih elektrolitih. Zanje v literaturi najdemo dva predložena mehanizma obarvanja, in sicer: interkalacijo hidroksidnih ionov oz. deinterkalacijo protonov /5,8/.



Slika 5 Shema elektrokromnega (EC) sklopa iz petih aktivnih plasti

Tabela 1 Pregled nekaterih lastnosti najpomembnejših anorganskih elektrokromnih oksidov

Oksid	Pol	Barva	η [cm^2C^{-1}]	Elektroliti	Strukturni tip
"CoO ₂ "	an	rjava, črna	-25 do -11	KOH(aq), LiClO ₄ v PC	pl
Cr ₂ O ₃	an	rjava	-4	LiClO ₄ v PC	mr
Fe ₂ O ₃	an	zelena, rjava	-	NaOH(aq), KOH(aq)	mr
IrO ₂	an	modra, črna	-11 do -33	H ₂ SO ₄ (aq), HClO ₄ (aq)	mr
MnO ₂	an		-7	NaOH(aq), LiClO ₄ v PC	mr
MnO ₃	kat	modra	>30	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr/pl
Nb ₂ O ₃	kat	modra, rjava	6 do 34	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr
"NiO ₂ "	an	rjava, črna	-36	KOH(aq), LiClO ₄ v PC	pl
RhO ₂	an	zelena, črna	podobna IrO ₂	NaOH(aq), KOH(aq)	mr
Ta ₂ O ₅	kat		<5	H ₂ SO ₄ (aq)	mr
TiO ₂	kat	siva	<14	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr
V ₂ O ₅	kat-an	zelena, modra, črna	10 do 35	LiClO ₄ v PC	pl
WO ₃	kat	modra	30 do 60 ^a	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr

a - Poročajo tudi o barvni učinkovitosti do nekaj sto cm^2C^{-1} pri interkalaciji H⁺ /5/.

Podatki so zbrani iz literature /5-7/.

Pol - polarizacija: an - anodna, kat - katodna; PC - propilen karbonat

Barvna učinkovitost $\eta(\lambda)$ pove, kakšno spremembo optične gostote povzroči interkalirana gostota naboja ($\Delta OD(\lambda)/\Delta Q$). Optična gostota ΔOD je definirana kot $\log(T_r/T_0)$, kjer T_r in T_0 pomenita prepustnost plasti v razbarvanem in obarvanem stanju.

Strukturni tip označuje sestavo snovi: mr - mreža, pl - plasti MO₆ oktaedrov.

Elektrokemijsko določamo lastnosti tankih plasti predvsem z že opisanimi tranzientnimi tehnikami (CV, CC, CA, CE). V zadnjem času se je močno razvila tudi spektroelektrokemija /1,2,9-12/, pri kateri dogajanje v elektrokemijski celici dodatno spremljamo z različnimi spektroskopskimi tehnikami, kot so: UV-VIS-absorpcijska in refleksijska spektroskopija, FT-IR-refleksijsko-absorpcijska in ATR-spektroskopija, resonančno ramanško sipanje (RRS) in površinsko povečano ramanško sipanje (SERS), fototerična in fotoakustična spektroskopija in druge.

4.2 Ciklična voltometrija

S ciklično voltometrijo (CV) izmerimo tokovno-napetostne odzive tankih plasti, na osnovi katerih lahko /5/:

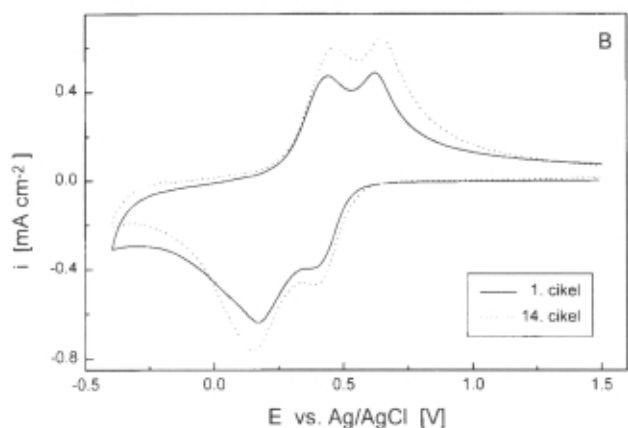
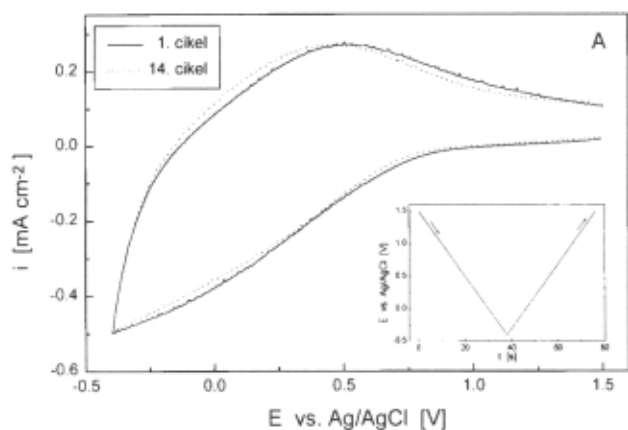
- pridobimo osnovne kvalitativne informacije o procesih v trdni elektrodi (interkalacijskih spojinah)
- razpoznamo reverzibilne oz. ireverzibilne procese
- določimo potencialne limite stabilnega območja in
- kvantitativno določimo gostote interkaliranega oz. deinterkaliranega naboja (integracija površine pod ciklovoltamogramom).

V primeru različnih vrhov v katodni in anodni smeri sklepamo na urejeno kristalno strukturo tanke plasti, neizraziti in razpotegnjeni ciklovoltamogrami pa so značilni za amorfne plasti in ne povsem definirane elektrokemijske procese v plasteh /5/. Primer je tanka plast V₂O₅, katere struktura je po segrevanju pri 200 °C

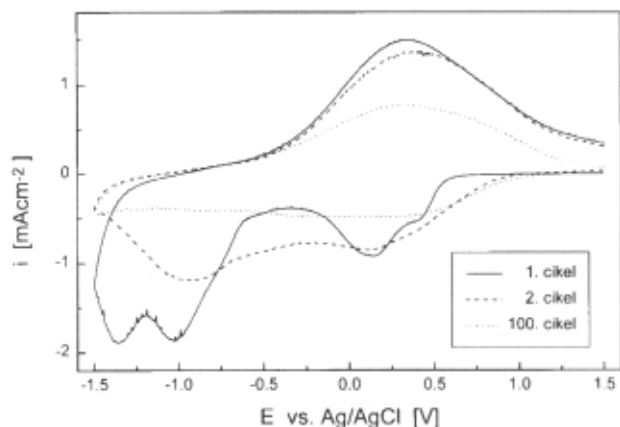
še amorfna, segrevanje nad 300 °C pa vodi do kristalizacije (slika 6) /13,14/.

Ciklovoltamogrami tankih plasti izražajo spremembe v sestavi in strukturi plasti, ki nastanejo po večkratni zaporedni interkalaciji in deinterkalaciji. V literaturi so opisane predvsem možne spremembe oblik CV-krivulj za W-oksidge plasti, ki so med EC-materiali najbolj raziskani /5/:

- Hitro manjšanje toka pogosto pomeni odtapljanje plasti /5/.
- Vrivanje vodnih molekul iz vodnega elektrolita v W-oksidge plast /5/ se izraža kot naraščanje toka in širjenje ciklovoltamogramov z večanjem števila ciklov.
- Dodajanje vode (5%) v 1 M LiClO₄ v PC močno poveča odziv W-oksidge plasti glede na krivulje, izmerjene v elektrolitih z <0.1% in 1% vode /5/.
- Staranje W-oksidge plasti v različno vlažnih atmosferah močno vpliva na obliko ciklovoltamogramov. V primeru sorbirane vode je tokovni odziv največji, pri hidratiranih in hidroksiliranih plasteh pa je manjši /5/.
- Pri dolgotrajnem namakanju W-oksidge plasti v nevodnem elektrolitu (npr. 1 M LiClO₄ v PC) se v plasti vključijo Li⁺ ioni. Trajna inkorporacija Li⁺ ionov povzroči premik ciklovoltamogramov k bolj negativnim potencialom /5/, pa tudi interkalirani naboji niso več enaki deinterkaliranim.



Slika 6 Ciklovoltametrične krivulje plasti V_2O_5 , pripravljenih pri: A) 200 °C, 60 min in B) 400 °C, 60 min. Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC, hitrost preleta potenciala pa $50 mVs^{-1}$. Z manjše slike je razvidna časovna odvisnost potenciala med meritvami.



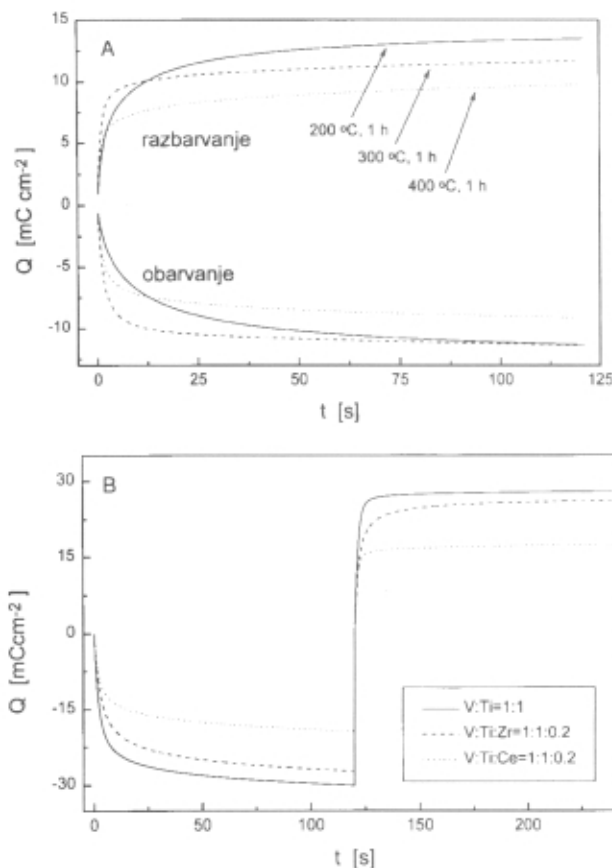
Slika 7 Ciklovoltametrične krivulje plasti V_2O_5 , pripravljene pri 400 °C, 15 min. Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC, hitrost preleta potenciala pa $50 mVs^{-1}$.

Podobno lahko na osnovi sprememb v oblikah ciklovoltamogramov tudi pri drugih EC-plasteh ugotovimo, kakšni procesi se godijo v plasti. Ciklovoltamogrami kristalinične V_2O_5 plasti (400 °C, 15 min), ki smo jih izmerili v potencialnem območju med 1,5 in -1,5 V,

jasno kažejo (slika 7), da se struktura plasti močno deformira že med 1. in 2. ciklom. V 1. ciklu sta za kristalinični V_2O_5 značilna po dva redukcijska vrha, med 0,5 in 0,2 V ter -0,6 in -1,5 V. V 2. ciklu ostaneta le dva široka redukcijska vrhova, pri 0,15 in -0,9 V, ki v 100. ciklu skorajda izgineta. Po 500 ciklih tokovni odziv plasti doseže vrednost nič, kar nakazuje postopno odtapljanje V_2O_5 v 1 M $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC).

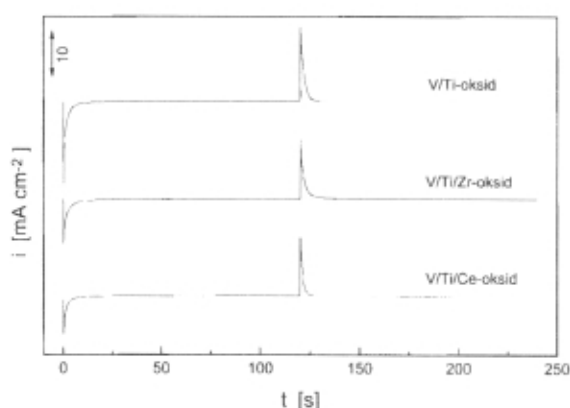
4.3 Kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)

CC-tehnika se veliko uporablja za določanje maksimalne gostote naboja, ki se pri nekem potencialu lahko interkalira v EC-plasti. Pri plasteh V_2O_5 (slika 8A) je gostota naboja najmanjša ($-9,1/9,8 mCcm^{-2}$) pri tistih, pripravljenih pri 400 °C. Interkalirano gostoto naboja smo izmerili pri -1,5 V (120 s) in deinterkalirano pri 1,5 V (120 s). Pri plasteh, pripravljenih pri 200 °C, sta proces interkalacije in deinterkalacije najmanj reverzibilna ($-11,3/13,5 mCcm^{-2}$). V primeru V/Ti-oksirnih plasti (slika 8B) se gostota naboja, izmerjena pri enakih potencialih kot pri plasteh V_2O_5 , zmanjša z $-29,7/28,1 mC cm^{-2}$ na $-26,7/26,4 mCcm^{-2}$ po dopiranju s cirkonijem oz. na $-19,8/17,5 mCcm^{-2}$ po dopiranju s cerijem /15/.



Slika 8 Kronokulometrične krivulje: A) plasti V_2O_5 , pripravljene pri 200, 300 in 400 °C, 60 min, B) V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksirne plasti, pripravljene pri 400 °C, 60 min. Interkalirano gostoto naboja smo izmerili pri -1,5 V proti Ag/AgCl (120 s) in deinterkalirano pri 1,5 V (120 s). Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC.

Na osnovi CA tehnike lahko pridobimo tudi kinetične podatke o interkalaciji v plasti oz. deinterkalaciji iz nje. Kinetika interkalacije je precej zapletena, saj je odvisna od lastnosti mej plast/elektrolit in plast/elektronsko prevodna podlaga, od hitrosti prenosa ionov in elektronov preko plasti ter ionov preko elektrolita, v petplastnem EC-sklopu (slika 5) pa še od meje med elektrolitom in ionskim hranilnikom. Interkalacijski tok pri neki pritisnjeni napetosti je sorazmeren $t^{-1/2}$, pri zelo kratkih časih pa $t^{-1/4}$ /5/. Proces deinterkalacije je enostavnejši, saj je odvisen predvsem od prenosa ionov v plasti /5/ in je sorazmeren $t^{-3/4}$. Omenjena odvisnost velja le do določenega časa t_k , ki je obratno sorazmeren difuzijski konstanti kationov D_{A^+} in kvadratu pritisnjene napetosti. Veljavnost omenjenih časovnih odvisnosti interkalacijskega in deinterkalacijskega toka so že večkrat potrdili predvsem za W-oksidne plasti /5/. Značilne CA krivulje V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksidnih plasti so narisane na sliki 9.



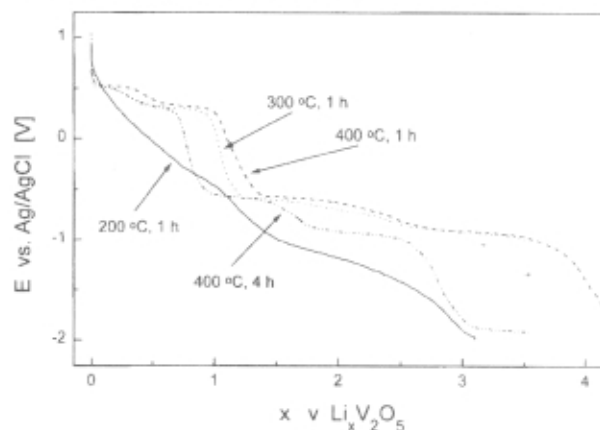
Slika 9 Kronoamperometrične krivulje V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksidnih plasti, pripravljenih pri 300 °C, 60 min. CA-krivulje smo izmerili pri -1,5 V proti Ag/AgCl (120 s) in 1,5 V (120 s). Elektrolit je bil 1 M LiClO₄ v PC.

CE-krivulje tankih plasti se v literaturi najpogosteje podajajo v odvisnosti od stehiometričnega koeficienta x . Ta pomeni razmerje med številom molov interkaliranih Li⁺ ionov m_{Li^+} in molov oksida v plasti, torej za W-oksidno plast $m_{W-oksidi}$ /5/:

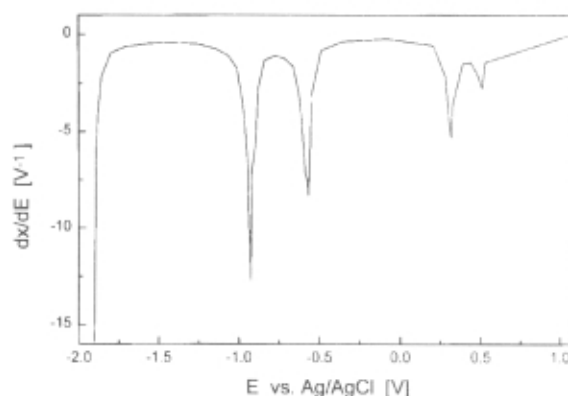
$$x = m_{Li^+} / m_{W-oksidi} = It M_{W-oksidi} / F A d \rho_{W-oksidi}$$

I je tok, t čas, F Faradayeva konstanta, A površina plasti, d debelina plasti ter $M_{W-oksidi}$ in $\rho_{W-oksidi}$ molska masa in gostota W-oksidna. Enačba velja za interkalacijo enovalentnih kationov. Kadar je oksidna plast dobro definirana, je izračun preprost, saj je gostota plasti znana. Pri nedefiniranih mešanica oksidov in amorfni strukturah pa moramo gostoto plasti določiti na osnovi volumna in tehtanja plasti /5/. V primeru V₂O₅ se v literaturi x navadno uporablja kot interkalacijski koeficient, ki je definiran kot razmerje števila molov Li⁺ ionov in molov V₂O₅, torej kot Li_xV₂O₅ /16,17/. E(x)-krivulje Li_xV₂O₅ plasti, pripravljene pri različnih temperaturah, so predstavljene na sliki 10 /13/. Oblika CE-krivulj je odvisna od strukture plasti. Za amorfne sisteme so značilne monotone CE-krivulje, primer je plast V₂O₅, pripravljena pri 200 °C. Dobro definirani prehodi med platoji so odsev pretvorb med posameznimi fazami /5/. Omenjeni prehodi so še bolj razvidni, če podamo prvi

odvod dx/dE (slika 11). Pri CE krivuljah kristaliničnih V₂O₅ plasti (300 in 400 °C) razločimo 4 platoje. V literaturi predpostavljajo nastanek različnih strukturnih modifikacij /16,17/, ki so jih študirali predvsem z rentgensko difrakcijo. Za interkalacijski koeficient $x < 0,1$ predvidevajo nastanek α -Li_xV₂O₅, za $0,35 < x < 0,7$ tvorbo ϵ -Li_xV₂O₅ faze in pojav δ -Li_xV₂O₅ pri $0,9 < x < 1$. Strukturne spremembe v plasteh Li_xV₂O₅ so reverzibilne za $x < 1$, pri $x > 1$ pa postanejo ireverzibilne. V plasteh se tvorijo nove faze (ξ , γ , ω) Li_xV₂O₅ z ne popolnoma znano strukturo /16-18/ ali pa nastane celo mešanica litijevih oksidov /19/.



Slika 10 Potencial (proti Ag/AgCl) kot funkcija množine interkaliranih ionov Li⁺ v plasti Li_xV₂O₅, pripravljene pri različnih temperaturah in časih gretja. CE-krivulje smo posneli s tokom 40 μ A na površino 1,9 cm². Elektrolit je bil 1 M LiClO₄ v PC.



Slika 11 dx/dE -krivulja plasti V₂O₅, pripravljene pri 300 °C

4.4 Difuzija v plast

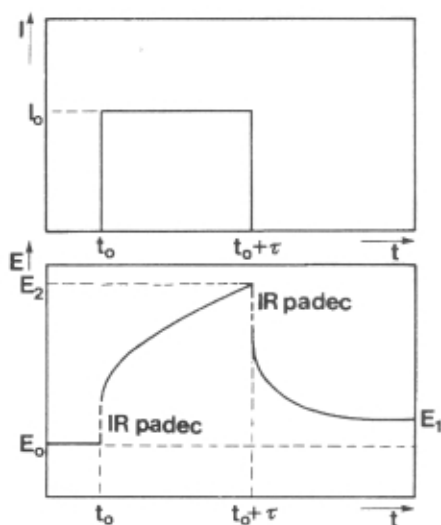
Optične lastnosti EC-plasti določa predvsem interkalacija in deinterkalacija elektronov. Transport ionov rabi predvsem za izravnavanje naboja. Vendar pa je hitrost optične modulacije navadno odvisna tudi od hitrosti difuzije ionov v plast, saj je ta kar za nekaj velikostnih redov nižja kot hitrost difuzije elektronov ($D_{e^-} \sim 10^{-3}$ cm²s⁻¹) /5/. Za plasti V₂O₅, pripravljene po različnih postopkih, so poročali o difuzijskih koeficientih Li⁺ ionov D_{Li^+} med 10^{-13} in 10^{-8} cm²s⁻¹, za W-oksidne plasti pa o D_{Li^+} med 10^{-12} in $5 \cdot 10^{-9}$ cm²s⁻¹ /5/. Podobno se tudi podatki o difuzijskih koeficientih pro-

tonov D_{H^+} v različno pripravljene Ni-hidroksidnih in Ni-oksidičnih plasteh nahajajo v širokem območju med $7 \cdot 10^{-14}$ in $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /5/.

Kemijske difuzijske koeficiente lahko določimo na osnovi vseh že opisanih tranzientnih tehnik (CV, CA, CC, CE) /1,5,20/. Pri omenjenih tehnikah so enačbe izpeljane za difuzijo elektroaktivnih zvrsti iz raztopine k trdni in planarni elektrodi, vendar pri izračunu difuzijskih koeficientov v plasteh predpostavimo, da se difuzijska plast ob elektrodi prenese v notranjost tanke plasti. Na osnovi integrirane oblike Cottrellove (CC) in Randles-Sevčikove enačbe smo izračunali kemijske difuzijske koeficiente D za različne Ni-hidroksidne plasti, pripravljene tudi z organskimi dodatki oz. dodanim silicijem /21,22/. Predpostavili smo, da je difuzija edini način masnega transporta, da poteka redoks reakcija v plasteh reverzibilno, in da vsi nikljevi ioni, ki so v plasteh, tudi sodelujejo v redoks reakciji. Za vse plasti smo izračunali kemijske difuzijske koeficiente z vrednostmi od $1 \cdot 10^{-12}$ do $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, kar je v mejah literaturnih vrednosti /5/. Najprimernejša tehnika za določanje kemijskih difuzijskih koeficientov D v plasteh pa je galvanostatsko prekinitvena titracijska tehnika (GITT - Galvanostatic Intermittent Titration Technique) /20/. GITT-tehnika s kombinacijo tranzientne in ravnotežne tehnike omogoča določanje kinetičnih in termodinamskih vrednosti trdnih elektrod z ionsko in elektronsko prevodnostjo. V plast s potencialom E_0 , ki je v termodinamskem ravnotežju, spustimo konstanten tok I_0 (slika 12), ki v njej povzroči nastanek koncentracijskega gradienta. Za vzdrževanje le-tega se napetost celice zmanjša ali poveča, odvisno od tanke plasti in smeri toka. Po kratkem časovnem intervalu (τ) prekinemo tokovni pulz in se koncentracija ionov Li^+ v plasti prične izenačevati. Med uravnoteženjem, torej difuzijo ionov Li^+ preko plasti, se potencial le-te relaksira proti novi vrednosti E_1 . Če je tokovni pulz dovolj majhen, da je med tokovnim pulzom odvisnost $E(t^{1/2})$ linearna, lahko izračunamo kemijske difuzijske koeficiente po enačbi /20/:

$$D = 4d^2 / \pi \tau ((E_2 - E_0)/(E_1 - E_0))$$

V izrazu je d debelina plasti, τ čas trajanja tokovnega pulza, E_0 potencial po tokovnem pulzu in E_1 potencial



Slika 12 Meritev pri galvanostatsko prekinitveni titracijski tehniki

po relaksaciji. Postopek lahko ponovimo, ko se potencial ustali na ravnotežni vrednosti E_1 in ga lahko ponavljamo, dokler ne pride do faznih sprememb v plasteh.

5 Sklep

Tranzientne tehnike (CV, CA, CC, CE) so nepogrešljivo orodje pri preučevanju tankih EC-plasti z interkalacijskimi lastnostmi. Z omenjenimi tehnikami ugotovimo, kakšni procesi potekajo v plasteh, v katerem potencialnem območju so plasti stabilne, določimo gostoto interkaliranega naboja, pa tudi kinetične podatke o interkalaciji v oz. deinterkalaciji iz EC-plasti.

6 Zahvala

Ministrstvu za znanost in tehnologijo se zahvaljujem za podporo pri raziskovalnem delu. Prav lepa hvala tudi mentorjema, dr. Borisu Orlu in prof. Borisu Pihlarju, ki sta mi svetovala in stala ob strani med opravljanjem doktorskega študija.

7 Literatura

- /1/ R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1990
- /2/ A.C. Fisher, *Electrode Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1996
- /3/ R.W. Murray, *Chronoamperometry, Chronocoulometry and Chronopotentiometry*, B.V. Rossiter, J.F. Hamilton, *Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods*, Vol. II, John Wiley, New York, str. 525-589
- /4/ C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, Boston, 1990
- /5/ C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- /6/ M.A. Aegerter, *Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, Structure and Bonding*, Vol. 85, Springer-Verlag, Berlin, str. 149-194
- /7/ C.G. Granqvist, *Chromogenic Materials for Transmittance Control of Large-Area Windows, Workshop on Materials Science and Physics of Non-conventional Energy Sources*, ICTP, Trieste, 1989
- /8/ R.A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jörissen, W. Witschel, *Solid State Ionics*, 70-71, 1994, 417
- /9/ R.L. McCreery, *Spectroelectrochemistry*, B.W. Rossiter, J.F. Hamilton, *Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods*, Vol II, John Wiley, New York, 1986, str. 591-661
- /10/ A. Neckel, *Microchim Acta [Wien] III*, 1987, 263
- /11/ B. Orel, *Acta Chim. Slov.* 44, 1997, 397
- /12/ K. Ashley, *Spectroscopy*, 5, 1990, 22
- /13/ A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, B. Pihlar, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1999
- /14/ A. Šurca, B. Orel, sprejeto v *Electrochim. Acta*
- /15/ A. Šurca, S. Benčič, B. Orel, B. Pihlar, sprejeto v *Electrochim. Acta*
- /16/ C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics* 69, 1994, 257
- /17/ J.M. Cocciantelli, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, *J. Power Sources* 34, 1991, 103
- /18/ A. Talledo, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 77, 1995, 4655
- /19/ P. Rozier, J.M. Savariault, J. Galy, *Solid State Ionics*, 98, 1997, 133
- /20/ W. Weppner, *Principles of Main Experimental Methods*, P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, New York, str. 295-328
- /21/ A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *J. Electroanal. Chem.* 408, 1996, 83
- /22/ A. Šurca, B. Orel, R. Cerc-Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, *J. Electroanal. Chem.* 433, 1997, 57