

تأثیر ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی الکتریکی بر خواص الکتروکرومیک پوشش‌های WO_3

پریسا کاظمی‌زاده^۱، مصطفی میرجلیلی^{۲*}، قاسم براتی دربند^۳

چکیده

مواد الکتروکرومیک وقتی در میدان الکتریکی قرار می‌گیرند، تغییر رنگ می‌دهند و از مهم‌ترین کاربردهای این مواد، می‌توان به پنجره‌های هوشمند اشاره کرد. این پنجره‌ها نقش مهمی در صرفه جویی مصرف انرژی و همچنین کنترل شرایط نوری و دمایی اتاق دارند. اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک، به دلیل بازده رنگی بالا توجه زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در مطالعه حاضر، ولتاژ و زمان بهینه جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌هایی که بر اساس ویژگی‌های نوری، ریزساختاری و چرخه ولتامتری انجام شد، نشان داد که ولتاژ کاتدی ۴۵۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید) و زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه باعث بهبود ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌های اکسید تنگستن در الکتروولیت سولفوریک اسید یک مولار شده است. میزان بازده رنگی برای این لایه $12/16 \text{ cm}^2/\text{C}$ به دست آمد و پایداری مناسبی تا ۱۰۰ چرخه از خود نشان داده است.

واژه‌های کلیدی: الکتروکرومیک، رسوب‌نشانی الکتریکی، اکسید تنگستن، شیشه ITO

Effect of Voltage and Time of Electrodeposition on the Electrochromic Characteristics of WO_3

P. Kazemizadeh, M. Mirjalili, Gh. Barati Darband

Abstract

Electrochromic materials change color when placed in an electric field. Among their most important applications, we can mention electrochromic windows. These windows play an important role in saving energy as well as controlling the light and thermal conditions of the room. Tungsten oxide as an electrochromic material has attracted a lot of attention from researchers due to its high color efficiency. We studied the effect of voltage and time on the electrochromic properties to reach optimal conditions for tungsten oxide deposition using electrochemical

^۱ دانشجوی کارشناسی‌ارشد- مهندسی مواد و متالورژی- دانشگاه فردوسی مشهد parisaka77@yahoo.com

^۲ نویسنده مسئول- استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی- دانشگاه فردوسی مشهد mirjalili@um.ac.ir

^۳ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی- دانشگاه فردوسی مشهد baratidarband@um.ac.ir

deposition method. Optical and microstructural investigations and cyclic voltammetry were performed and showed that the cathodic voltage of -450 mV (versus Ag/AgCl reference electrode) and the deposition time of 3 minutes has improved the electrochromic characteristics of tungsten oxide layers in one molar sulfuric acid electrolyte. The color efficiency for this layer was 12.16 cm²/C and it has shown good stability up to 100 cycles.

keywords: electrochromic, electrodeposition, tungsten oxide, ITO glass

۱. مقدمه

تولد تکنولوژی الکتروکرومیسم به گزارش دب در سال ۱۹۷۳ برمی گردد که از آن زمان تلاش‌های زیادی در توسعه‌ی مواد الکتروکرومیک انجام شده است [۱, ۲]. مواد الکتروکرومیک موادی هستند که با اعمال میدان الکتریکی تغییر رنگ می‌دهند. پدیده الکتروکرومیسم در تعدادی از مواد آلی و معدنی مشاهده شده است؛ پلیمرهای رسانا و ویولوژن‌ها را می‌توان از مواد آلی الکتروکرومیک نام برد [۳, ۴]. می‌توان گفت تمام مواد معدنی مورد نظر، همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، اکسیدهایی هستند که به گروه عناصر واسطه تعلق دارند؛ بنابراین خاصیت الکتروکرومیسم وابستگی شدیدی به ساختار الکترونی مواد دارد [۷-۵]. مواد الکتروکرومیک معدنی دارای مزایایی مانند پایداری بهتر، وزن سبک‌تر و تولید آسان‌تر در مساحت بزرگ هستند [۸]. از این میان، اکسید تنگستن دارای راندمان رنگی بالا، زمان پاسخ سریع و پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا می‌باشد [۹, ۱۰].

جدول ۱. ویژگی مواد الکتروکرومیک معدنی مطالعه شده.

مرجع	در حالت کاهش	در حالت اکسایش	کاتدی/آندی	اکسید
[۱۱]	آبی	شفاف	کاتدی	CeO ₂
[۵, ۶]	آبی	شفاف	کاتدی	WO ₃
[۱۲]	آبی	شفاف	کاتدی	MoO ₃
[۱۳]	شفاف	قهوه‌ای/مشکی	آندی	NiO
[۱۴]	آبی	شفاف	کاتدی	TiO ₂
[۱۵, ۱۶]	مشکی	شفاف	کاتدی	Ta ₂ O ₅
[۱۷]	آبی	زرد	کاتدی/آندی	V ₂ O ₅

[۱۸, ۷]	قهوه‌ای / مشکی	شفاف	کاتدی	Nb ₂ O ₅
[۱۹]	شفاف	نارنجی	آندی	MnO ₂
[۲۰]	قهوه‌ای	آبی تیره	آندی	CoO ₂
[۲۱]	شفاف	خاکستری	آندی	IrO ₃
[۲۲]	آبی	شفاف	کاتدی	ZnO

با توجه به فرآیند انتقال الکترون، مواد الکتروکرومیک به دو دسته کاتدی و آندی تقسیم می‌شوند. مواد کاتدی موادی هستند که با دریافت الکترون رنگی می‌شوند؛ در حالی که در مواد آندی، رنگی شدن در اثر از دست دادن الکترون رخ می‌دهد [۲۳]. برخلاف شیشه‌های معمولی که نمی‌توانند میزان عبور نور خورشید را تنظیم کنند، شیشه‌های الکتروکرومیک امکان تغییر میزان انتقال نور را با اعمال میدان الکتریکی کوچک فراهم می‌کنند. این قابلیت تغییر رنگ، در آینه‌ها و نمایشگرهای هوشمند نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابلیت مات و شفاف شدن این پنجره‌ها علاوه بر کنترل انرژی دریافتی، در ایجاد فضایی امن به عنوان مثال در اتاق جلسات، سرویس‌های بهداشتی و حمام حائز اهمیت است [۲۴].

روش‌های مختلفی برای رسوب‌نشانی اکسید تنگستن وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های هیدروترمال، سل-ژل، تبخیر حرارتی، کندوپاش و رسوب‌نشانی الکتریکی و ... اشاره کرد [۲۵-۲۷].

در میان روش‌های ایجاد لایه، رسوب‌نشانی الکتریکی یک روش خوب برای ساخت مواد نانو ساختار گزارش شده است [۲۸]. در این روش، کنترل بالایی بر روی ضخامت و ساختار وجود دارد. بنابراین توزیع یکنواختی از ذرات و تخلخل‌ها را خواهیم داشت. این روش، امکان رسوب‌نشانی در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند. علاوه بر آن، برخلاف روش‌های رسوب‌نشانی فیزیکی (تبخیر، کندوپاش)، تحت فشار و دمای متعارفی قابل انجام است؛ بنابراین جزء روش‌های کم‌هزینه محسوب می‌شود [۲۵, ۲۹, ۳۰].

جهت تشکیل لایه‌ی اکسید تنگستن، در ابتدا طبق واکنش‌های ۱ و ۲ یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ در اثر حل شدن سدیم تنگستات در محلول آبی H_2O_2 تولید می‌شوند. سپس یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ به شکل H_xWO_3 آبی‌رنگ کاهش یافته و در نهایت H_xWO_3 آبی به اکسید تنگستن شفاف تبدیل می‌گردد.



در طول فرایند رسوب‌نشانی الکتریکی، اگرچه دافعه الکترواستاتیک بین سطح باردار منفی و یون‌های منفی وجود دارد، اما باعث نفوذ یون‌ها به سطح می‌شود که ضخامت لایه نفوذی با زمان افزایش پیدا می‌کند [۳۱، ۳۲].

ولتاژ و زمان مورد نیاز جهت رسوب‌نشانی، تأثیر زیادی بر روی شفافیت لایه‌ها و خواص الکتروکرومیک آن‌ها دارد. در واقع، اگر ولتاژ رسوب‌نشانی کم باشد، منجر به خواص الکتروکرومیک ضعیف خواهد شد و ولتاژ رسوب‌نشانی زیاد نیز باعث می‌شود که شفافیت لایه‌ها تحت تأثیر قرار گیرد و رنگ لایه‌ها قهوه‌ای شود. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی، به دلیل تراکم مواد رسوب‌نشانی شده، روی شفافیت لایه‌ها اثرگذار است [۳۳، ۶].

پارامتری مهم برای مقایسه خواص لایه‌های الکتروکرومیک، بازده رنگی (CE) است که به آن بازده الکتروکرومیک نیز می‌گویند و بایستی در طول موج ثابت و مشخص تعیین شود. واحد بازده رنگی cm^2/C است که به صورت معادله (۲-۲) تعریف می‌شود.

$$CE(\lambda) = \eta = \Delta OD(\lambda) / q \quad (4)$$

چگالی نوری^۱ (ΔOD) معیاری از میزان عبور نور در طول موج خاصی است که با معادله (۲-۳) بیان می‌شود.

$$\Delta OD = \text{Log } T_b/T_a \quad (5)$$

در معادله بالا، T_b ^۲ و T_a ^۳ به ترتیب بیانگر میزان قابلیت عبور نمونه در حالت بی‌رنگ و رنگی است. q مقدار بار الکتریکی دریافتی یا از دست داده می‌باشد. لازم به ذکر است هرچه بازده رنگی بالاتر باشد، میزان بار الکتریکی کمتری برای پاسخ رنگی، مورد نیاز است [۳۶].

بایستی یک ماده الکتروکرومیک دارای پایداری الکتروشیمیایی عالی، پاسخ زمانی سریع بین حالت‌های روشن و خاموش و تفاوت نوری بالا باشد و در نهایت بازده رنگی بالایی نیز داشته باشد [۳].

در این پژوهش، به بررسی اثر ولتاژ و زمان جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن پرداخته شده‌است.

۲. روش انجام پژوهش

۱.۲. رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن

به‌منظور تهیه‌ی پوشش اکسید تنگستن به روش رسوب‌نشانی الکتریکی، از محلول حاوی یون‌های تنگستن استفاده شد. جهت تهیه‌ی الکترولیت لازم است که 0.025 مولار سدیم تنگستات دی‌هیدراته ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص 99.99% محصول شرکت مرک آلمان به یک لیتر محلول 0.03 مولار هیدروژن پراکساید (H_2O_2) با خلوص 35% محصول شرکت پارس الکل اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی به خوبی مخلوط شوند. زمان مورد نیاز برای انجام واکنش گرمازا 15 دقیقه می‌باشد؛ سپس، محلول به کمک نیتریک‌اسید (HNO_3) با خلوص 65%

^۱ Optical Density

^۲ Bleached

^۳ Colored

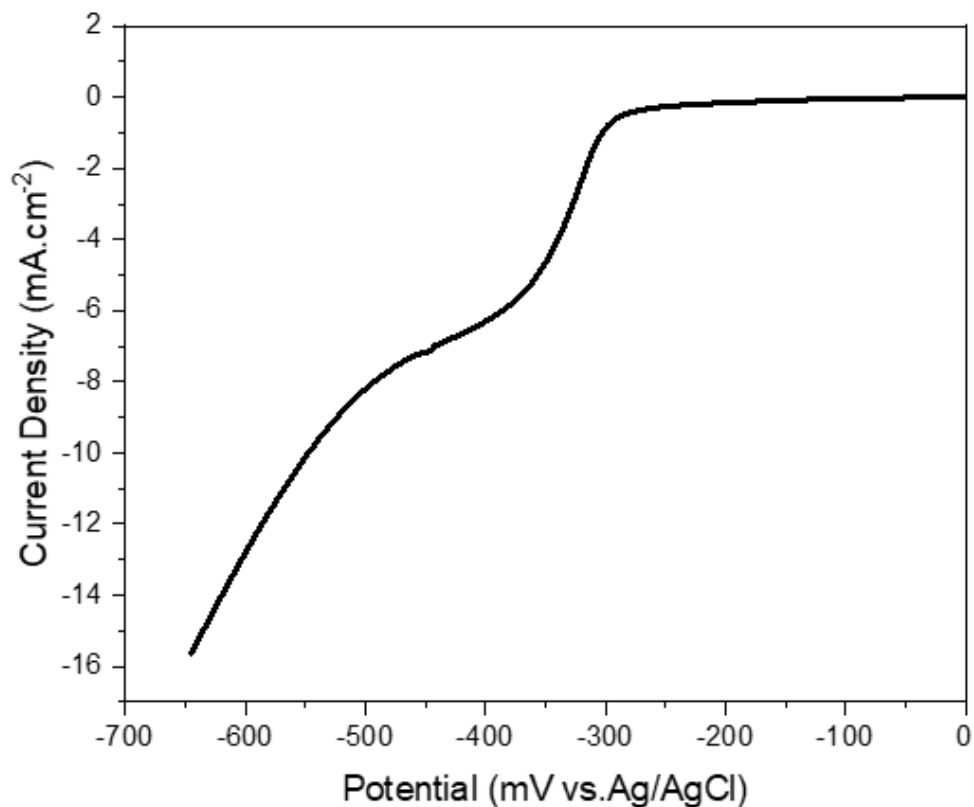
و تهیه شده از شرکت پارس الکل به pH برابر با ۰/۸ رسانده شده و در نهایت محلول پرکسوتنگستیک اسید (PTA)^۱ حاصله به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰°C حرارت داده شد تا محلول همگن و شفاف حاصل گردد.

برای انجام رسوب‌نشانی WO₃ ابتدا زیرلایه‌های (FTO)^۲ با مقاومت ۸ Ω/cm تهیه شده از شرکت نانو بازار را جهت حذف آلودگی‌های احتمالی به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک داخل اتانول با خلوص ۹۶٪ قرار داده شد و سپس در الکترولیت تهیه شده، تحت شرایط پتانسیل کاتدی ثابت در دمای اتاق قرار گرفته شد. جهت انجام آزمون ولتامتری روبش خطی (LSV)^۳ از دستگاه پتانسیواستات ACM (Gill AC Instrument) ساخت کشور انگلستان مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نمودار ولتامتری روبش خطی در شکل ۱، پتانسیل‌های -۳۰۰ میلی‌ولت در دو زمان رسوب‌نشانی ۳ و ۵ دقیقه و نیز پتانسیل‌های -۳۵۰ میلی‌ولت، -۴۰۰ میلی‌ولت و -۴۵۰ میلی‌ولت در زمان ۳ دقیقه انتخاب شدند. از پتانسیل -۵۰۰ میلی‌ولت به بعد، جریان ناشی از تصاعد هیدروژن را نیز خواهیم داشت.

^۱ Peroxo Tungstic Acid

^۲ Foulour Tin Oxide

^۳ Linear Sweep Voltammetry



شکل ۱. آزمون ولتامتری خطی در محلول پیش‌ساز با $\text{pH}=۰٫۸$ بر روی زیرلایه اکسید قلع آرایش شده با فلئور.

پیل سه الکترودی مورد استفاده، شامل ورق شیشه‌ای FTO به ابعاد $۱٫۵ \times ۱ \text{ cm}^2$ به عنوان الکترود کاری، الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع و پلاتین به عنوان الکترود کمکی می‌باشد. در هنگام رسوب‌نشانی، همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌کنید، فیلم اکسید تنگستن آبی رنگی تشکیل می‌شود که با قطع ولتاژ به رنگ شفاف تبدیل می‌گردد.



شکل ۲. تصویری از شیشه رسوب‌نشانی شده با فیلم اکسید تنگستن در حین فرایند رسوب‌نشانی.

در انتها فیلم‌های رسوب‌نشانی شده را در آب مقطر فرو برده و به مدت ۲۴ ساعت در معرض هوای محیط قرار گرفتند. دمای محلول‌ها نیز همواره در بازه‌ی دمای محیط ($21 \pm 3^\circ\text{C}$) بوده است.

ریزساختار سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FESEM) مدل TESCAN BRNO-Mira3 LMU مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis مدل ۱۸۰۰ Shimadzu UV- جهت بررسی خواص نوری نمونه‌ها استفاده شد. خاصیت الکتروکرومیک نمونه‌ها با انجام آزمون ولتامتری چرخه‌ای و آزمون پتانسیواستاتیک^۲ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات^۳ مدل (ACM) و با استفاده از پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی در محلول اسیدسولفوریک (H_2SO_4) خریداری شده از شرکت پارس الکل با خلوص ۹۷/۵٪ و با غلظت ۱ مولار، مورد بررسی قرار گرفت. از الکتروود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد و صفحه پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفت.

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۲ Potentiostatic

^۳ Potentiostat

۳. بحث و نتیجه گیری

همان طور که در معادله ی (۳) می بینید، واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید تنگستن به فرم ساده ذیل نمایش داده شده است:



در این معادله M^+ می تواند یون های هیدروژن یا لیتیم باشد.

اگر کاتیون ها اندازه ی کوچکی داشته باشند، میزان نفوذ افزایش می یابد که این موضوع روی تغییرات نوری لایه ها اثرگذار می باشد. همچنین انقباض و انقباض های شبکه در هنگام ورود و خروج کاتیون ها برگشت پذیر خواهد بود؛ در نتیجه ساختار اصلی فیلم حفظ می شود [۳۴, ۳۵].

۱,۳. نتایج مطالعه ی ریزساختاری سطح لایه ها

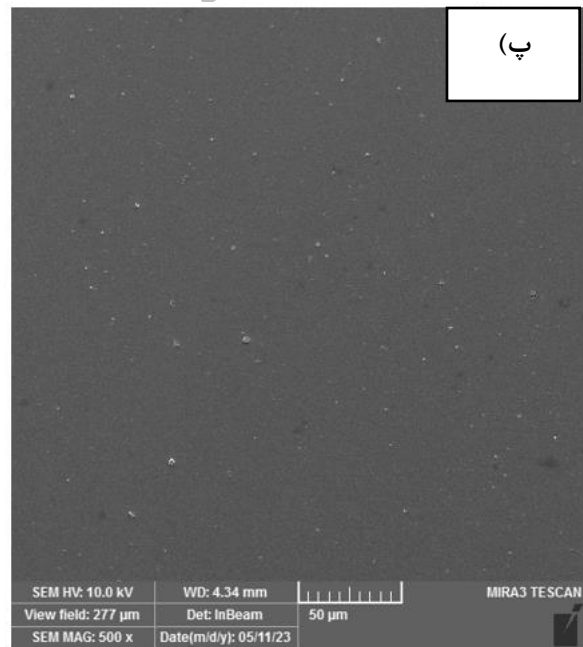
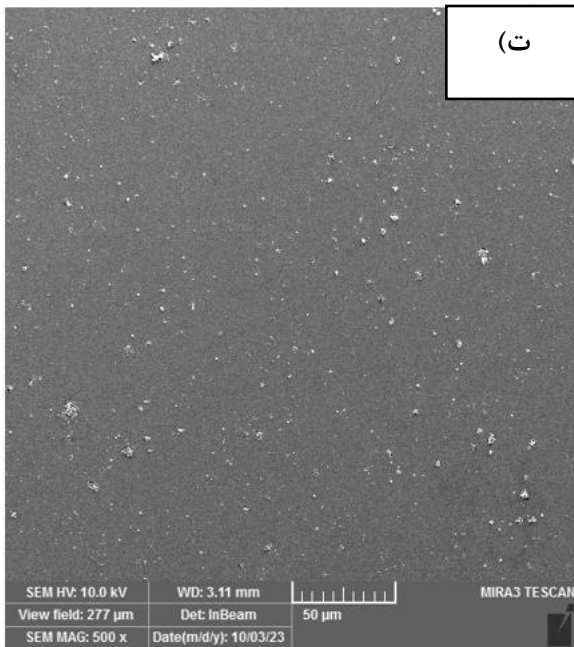
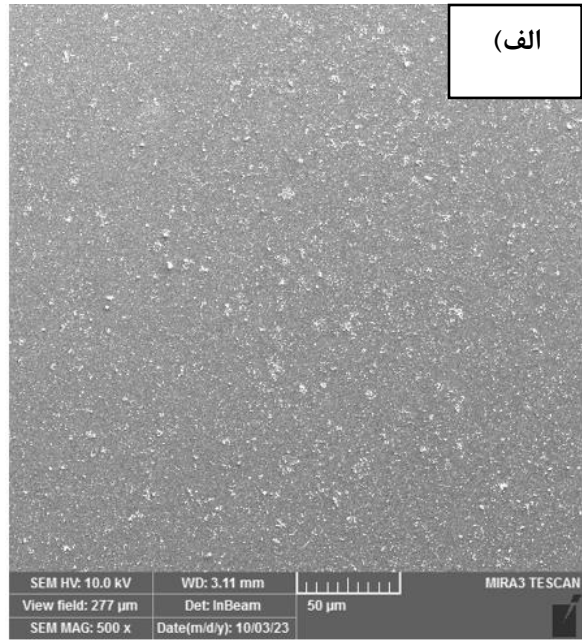
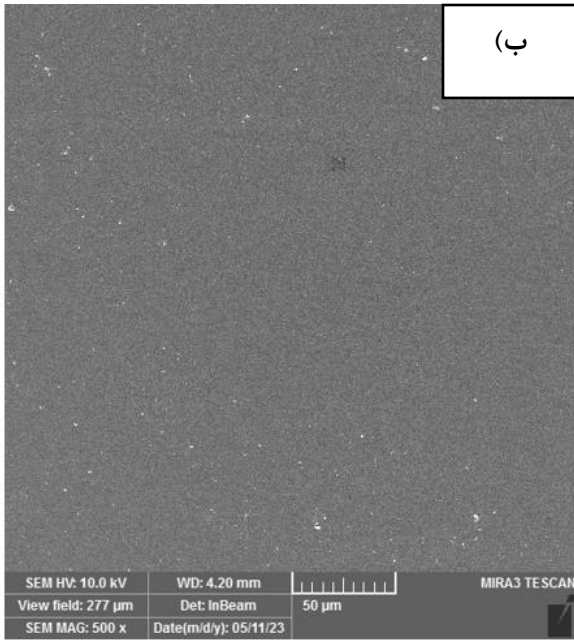
و **Error! Reference source not found.** حاصل از نمونه ها در

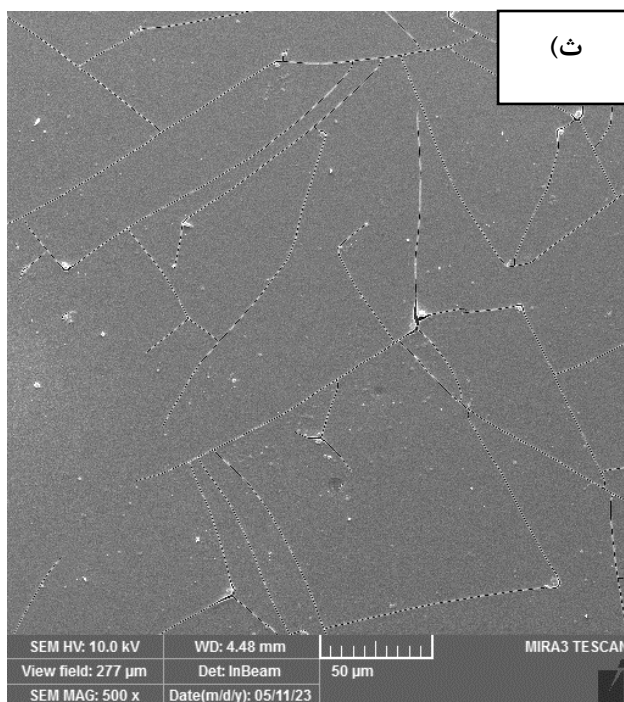
یکنواخت اعمال شده است. واضح شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است پوشش به صورت

است با توجه به

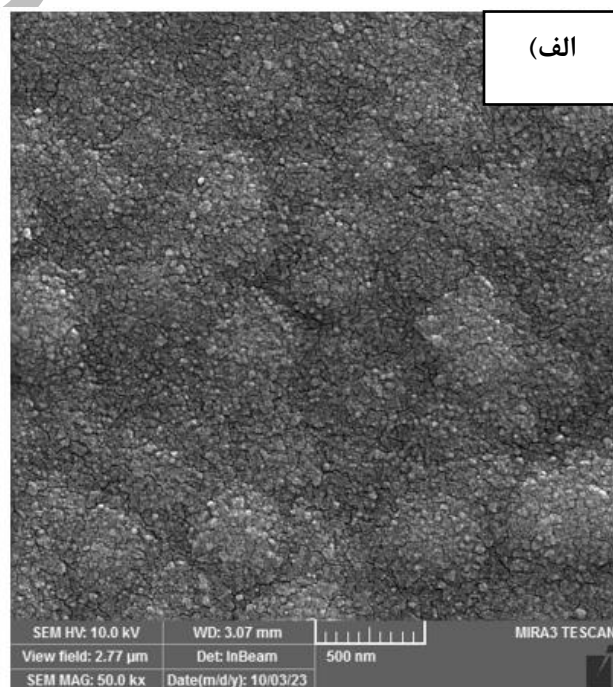
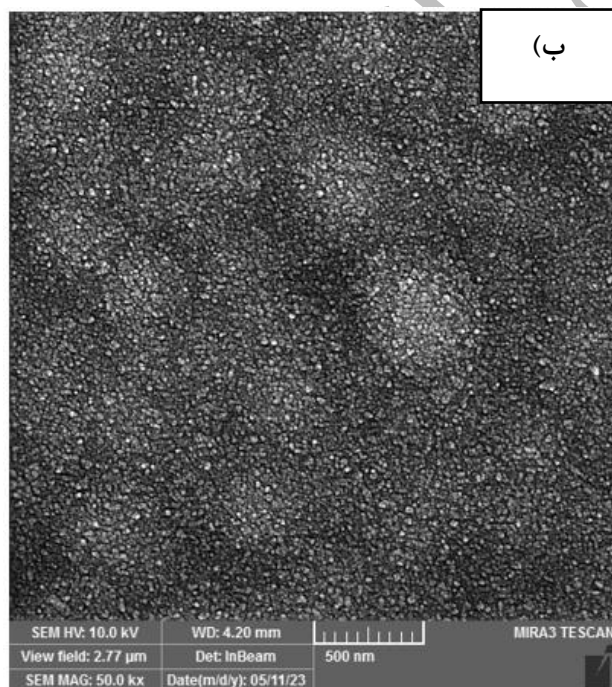
شکل ۲ با افزایش ولتاژ، میزان تراکم ذرات و تخلخل‌ها بیشتر می‌شود. این تراکم‌ها باعث ایجاد شکاف و ترک شده است. کونگ و همکارانش نیز بیشتر شدن شکاف را با افزایش مقدار ولتاژ مشاهده کردند [۲۶]. در پژوهشی دیگر عنوان شده است که حضور شکاف‌ها باعث افزایش میزان مبادله‌ی بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ می‌شود [۳۶].

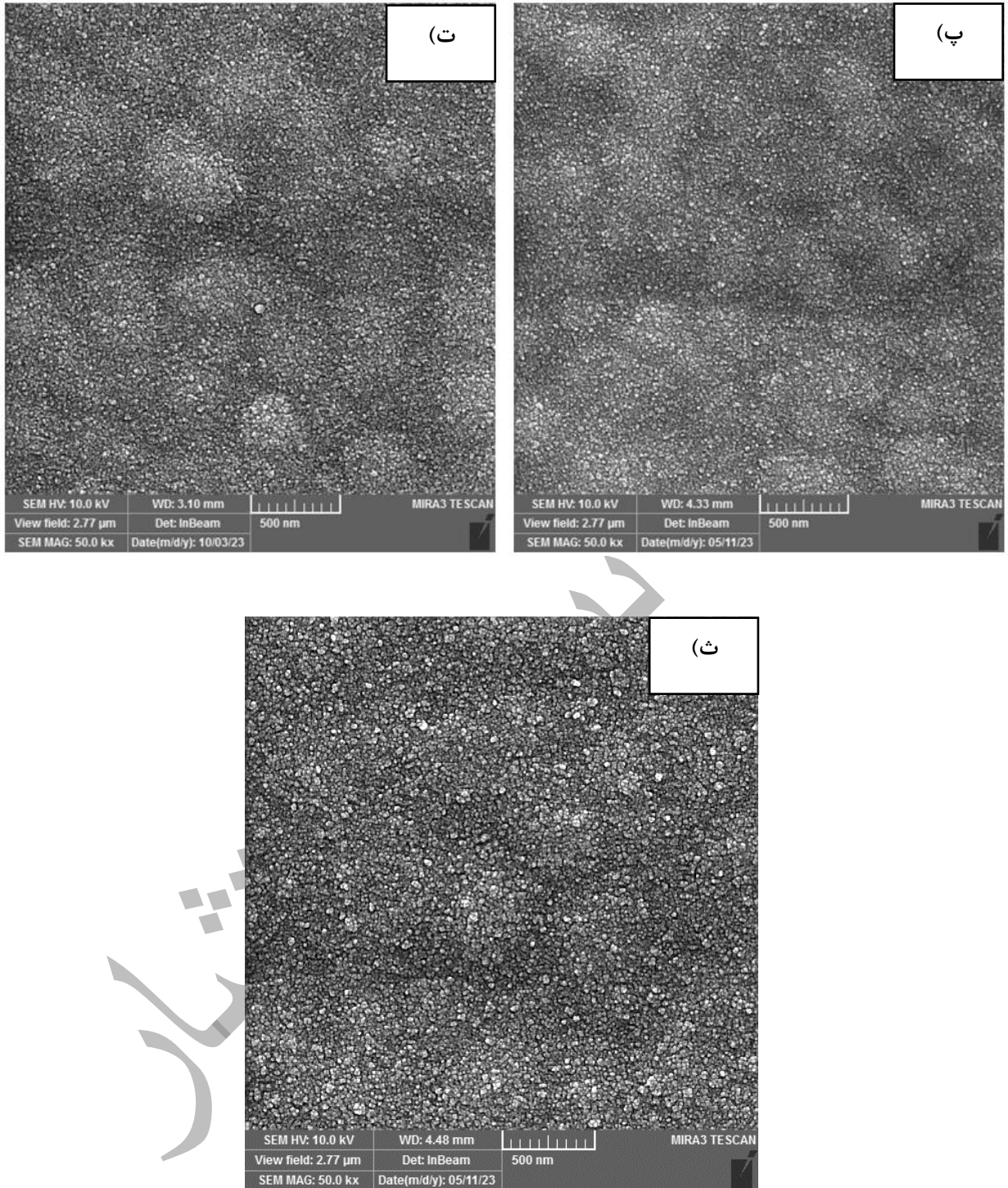
نسخه پیش انتشار





شکل ۳. تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰ میکرومتر با ولتاژهای کاندی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه پ) ۳۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه.



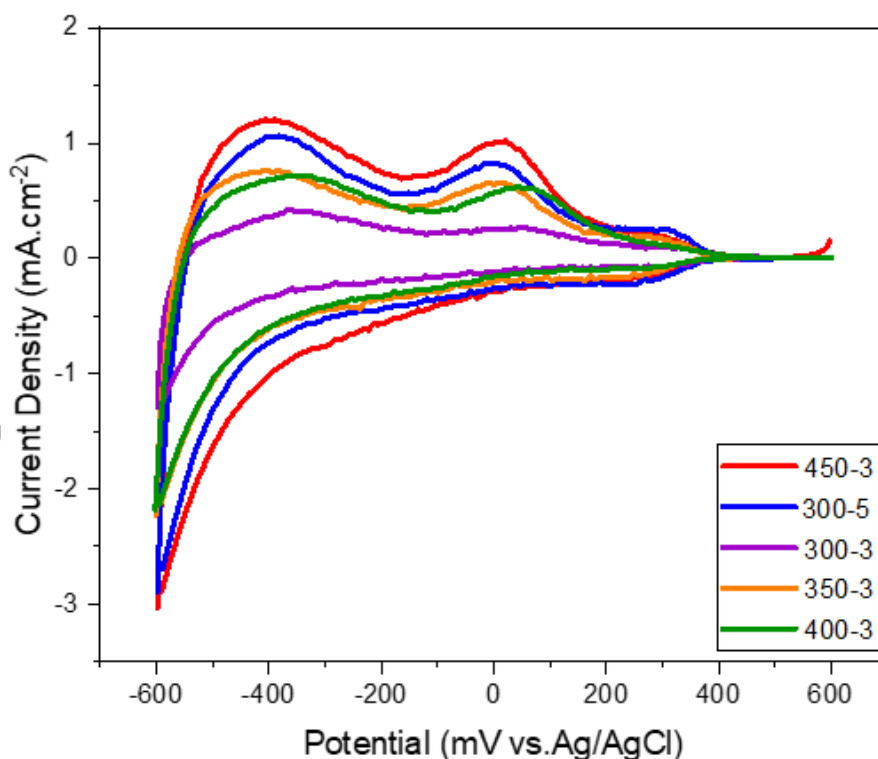


شکل ۲. تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر با ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه پ) ۳۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه.

۱,۱,۳. بررسی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌ها با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (CV)^۱

شکل ۳ نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای را در محلول الکترولیت ۱ مولار سولفوریک اسید (H_2SO_4) برای فیلم‌های اکسید تنگستن به دست آمده نشان می‌دهد.

مساحت کل چرخه ولتامتری، تعیین کننده مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) می‌باشد و هرچه مساحت CV افزایش پیدا کند، مقدار بار مبادله شده افزایش و در نتیجه بازده رنگی کاهش می‌یابد [۳۷, ۳۸]. با توجه به شکل ۵ می‌توان دریافت که با افزایش ولتاژ رسوب‌نشانی از -300 میلی‌ولت تا -450 میلی‌ولت، مساحت منحنی CV افزایش یافته است. نمونه تهیه شده با ولتاژ -300 میلی‌ولت در زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه، پیک چگالی جریان کوچک‌تری نشان می‌دهد.

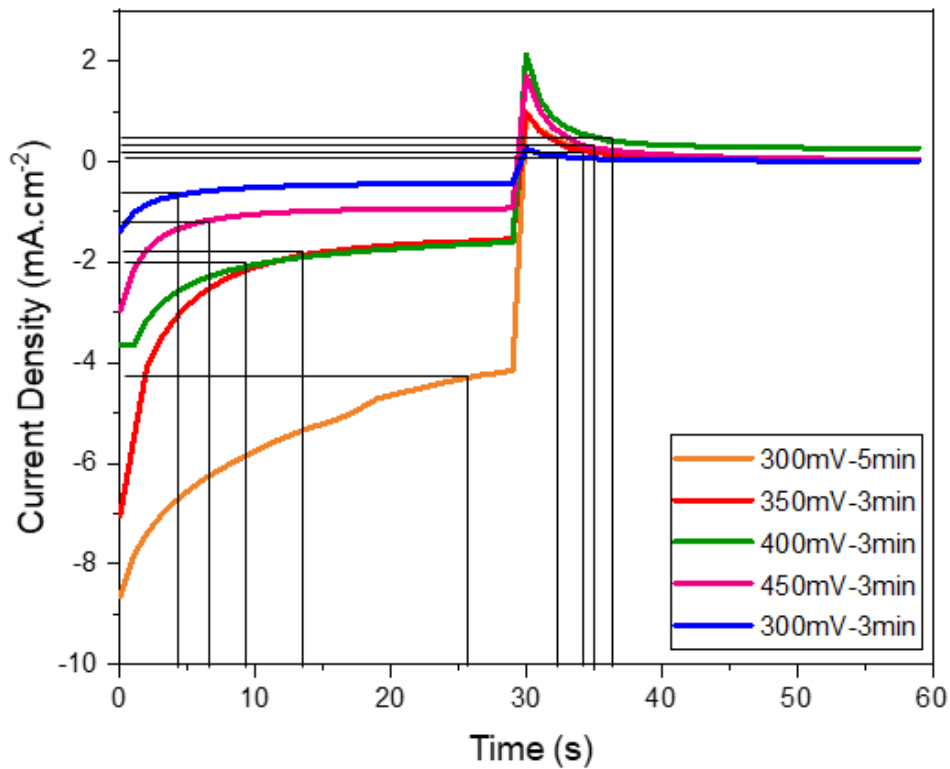


شکل ۳. نمودار چرخه‌ی ولتامتری نمونه‌های پوشش داده شده با اکسید تنگستن در ولتاژها و زمان‌های مختلف. نرخ رویش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه انتخاب شده است و محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک می‌باشد.

^۱ Cyclic Voltgram

۲,۱,۳. بررسی زمان پاسخ لایه‌ها با استفاده از روش کروآمپرومتری (CA)^۱

منحنی‌های کروآمپرومتری با اعمال ولتاژهای ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت به مدت ۳۰ ثانیه در الکترولیت ۱ مولار H_2SO_4 در شکل ۴ رسم شده است. زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های تشکیل شده تحت شرایط مختلف رسوب‌نشانی از منحنی‌های کروآمپرومتری به دست آمده است.



شکل ۴. منحنی کروآمپرومتری لایه‌ها در محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک در پتانسیل‌های اعمالی ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت برای زمان ۳۰ ثانیه.

زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت ولتاژهای

کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف، در جدول ۲ آورده شده است.

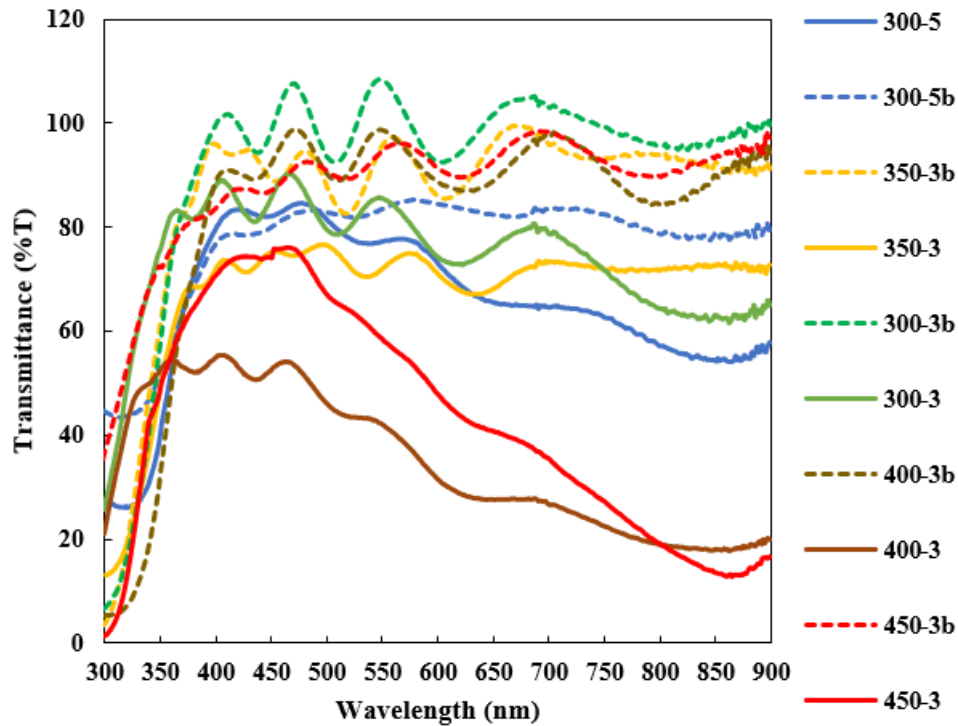
جدول ۲. زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت شرایط مختلف.

شرایط رسوب‌نشانی	۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه	۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه
زمان رنگی شدن	۴ s	۲۵ s	۱۴ s	۹ s	۵٫۵ s
زمان بی‌رنگ شدن	۲ s	۴ s	۴ s	۶٫۵ s	۴ s

از جدول فوق مشاهده می‌کنیم که بهترین پاسخ زمانی مربوط به لایه‌های ۳۰۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه و ۴۵۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه می‌باشد. گفته شده است که افزایش ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی باعث تراکم مواد رسوب‌نشانی شده می‌شود و این مسئله مبادله بار و ورود و خروج یون‌ها را سخت می‌کند [۶].

۳.۱.۳. بررسی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV.VIS، طیف عبوری نمونه‌ها به دست آورده شد که در شکل ۵ ارائه گردیده است. با توجه به شکل ۵ می‌توان دریافت که با افزایش پتانسیل رسوب‌نشانی از ۳۰۰- میلی‌ولت تا ۴۵۰- میلی‌ولت، کنتراست نوری لایه‌ها افزایش یافته است. این کنتراست نوری بالا با توجه به گزارش بابر و همکاران می‌تواند نشانگر کیفیت بلوری نسبتاً بالای لایه‌ها باشد [۳۹]. ریزساختار نمونه‌ها بیانگر این مطلب بود که با افزایش ولتاژ، تراکم پوشش در سطح نمونه افزایش یافته است و بنابراین میزان مبادله‌ی بار و در نتیجه میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ نیز افزایش یافته است. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی برای نمونه ۳۰۰- میلی‌ولت از ۳ دقیقه به ۵ دقیقه، کنتراست نوری کاهش یافته است.



شکل ۵. قابلیت عبور برای لایه‌های رسوب‌نشانی شده در ولتاژهای کاتدی مختلف در دو حالت رنگی و بی‌رنگ، در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر. نمونه‌های بی‌رنگ در پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه و نمونه‌های رنگی در پتانسیل ۶۰۰- میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه نگه داشته شده‌اند. محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک بوده است.

میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده با شرایط رسوب‌نشانی متفاوت، در جدول ۳ آورده شده است.

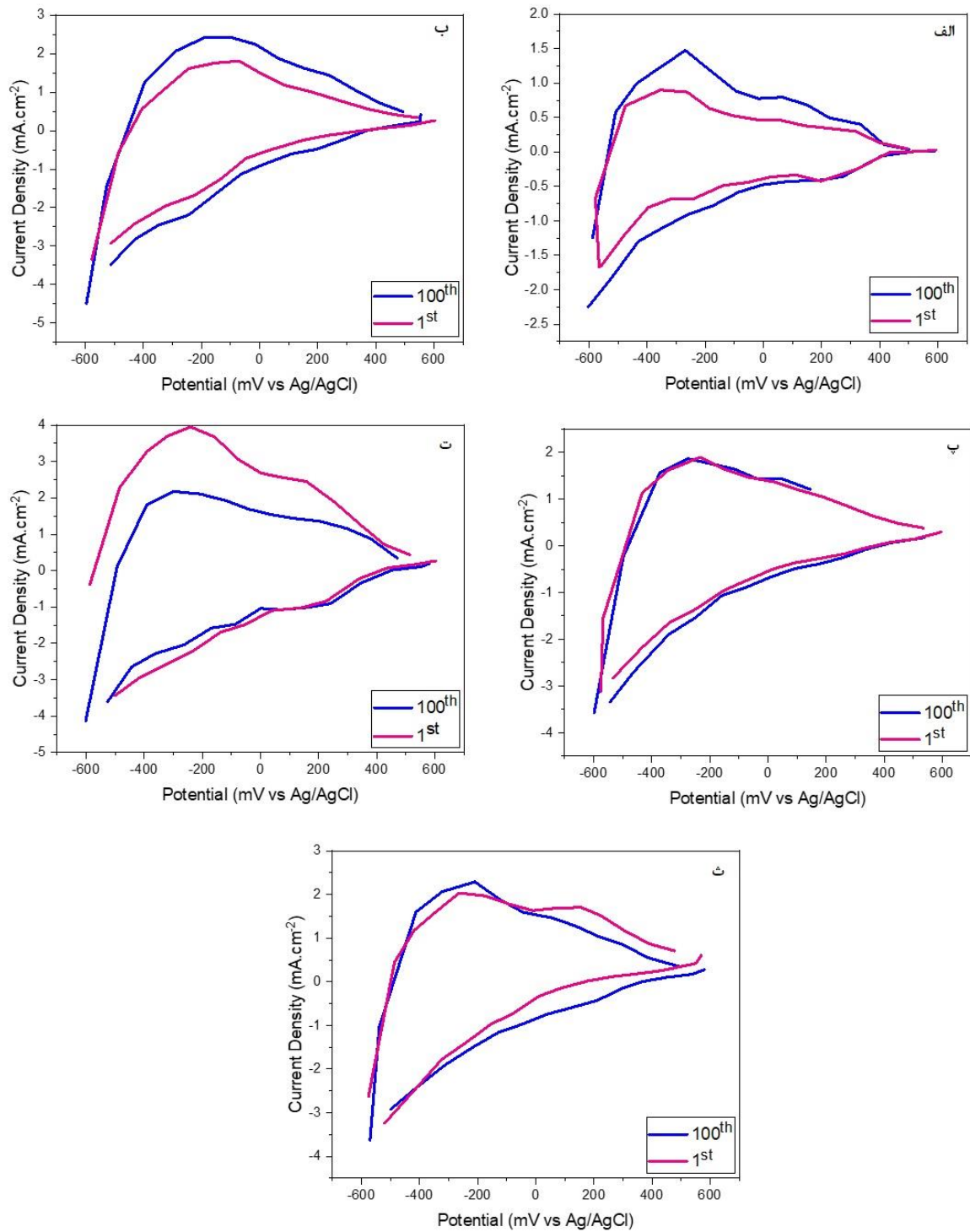
جدول ۳. میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده در شرایط مختلف.

شرایط رسوب‌نشانی	۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه	۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه
ΔT	٪۱۵	٪۱۴	٪۲۸	٪۵۰	٪۵۰
ΔOD	۰٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۱۴	۰٫۳۵	۰٫۳۵
CE (cm ² /C)	۹٫۴۵	۰٫۸۶	۴٫۰۶	۹٫۹۷	۱۲٫۱۶

از جدول ۳ مشاهده می‌کنیم که بهترین بازده رنگی مربوط به لایه‌ای است که به مدت ۳ دقیقه تحت ولتاژ ۴۵۰- میلی‌ولت رسوب‌نشانی شده است.

۴٫۱٫۳. بررسی پایداری الکتروشیمیایی لایه‌ها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای

به منظور ارزیابی پایداری پوشش، منحنی‌های CV برای چرخه‌ی ۱ و ۱۰۰ در دمای اتاق با نرخ روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه گزارش شده است. با احیا اکسید تنگستن، رنگ آن به آبی تغییر می‌کند. این واکنش برگشت پذیر است، بنابراین پیک جریان اکسیداسیون، هنگامی که ولتاژ بصورت مثبت روبش می‌شود، مشاهده شده و WO_3 به حالت بی‌رنگ خود بازمی‌گردد. باتوجه به شکل ۶ مشاهده می‌کنیم که لایه‌ی اکسید تنگستن تشکیل شده در ولتاژ ۴۵۰- میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه پایداری خوبی از خود نشان داده است.



شکل ۶. نمودار چرخه ولتامتری برای مقایسه چرخه اول و صدم لایه‌های اکسید تنگستن رسوب‌نشانی شده تحت شرایط پتانسیل کاتدی و زمان‌های مختلف (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه. نرخ روبش در این نمودارها ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بوده است.

۴. نتیجه‌گیری

روش رسوب‌نشانی الکتریکی، جهت تهیه پوشش الکتروکرومیک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه FTO استفاده شد. انتخاب ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی مناسب، تاثیر زیادی بر روی کیفیت و شفافیت لایه‌ها و همچنین خواص الکتروکرومیک آن‌ها داشت. بررسی‌های الکتروشیمیایی و ریزساختاری جهت انتخاب بهترین ولتاژ و زمان لایه‌نشانی نشان داد که ولتاژ کاتدی ۴۵۰ میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه بالاترین بازده رنگی را دارد. همچنین نتایج نشان داد که در شرایط بالا، پایداری پوشش تا ۱۰۰ سیکل مناسب بوده است.

مراجع

- [۱] Y. Nishikitani, T. Asano, S. Uchida, and T. Kubo, "Thermal and optical behavior of electrochromic windows fabricated with carbon-based counterelectrode," *Electrochimica Acta*, vol. ۴۴, no. ۱۸, pp. ۳۲۱۱-۳۲۱۷, ۱۹۹۹
- [۲] M. Green and D. Richman, "A solid state electrochromic cell—the $\text{RbAg}_2\text{I}/\text{WO}_3$ system," *Thin Solid Films*, vol. ۲۴, no. ۲, pp. S۴۵-S۴۶, ۱۹۷۴
- [۳] S. H. Lee et al., "Crystalline WO_3 nanoparticles for highly improved electrochromic applications," *Advanced Materials*, vol. ۱۸, no. ۶, pp. ۷۶۳-۷۶۶, ۲۰۰۶
- [۴] R. J. Mortimer, "Electrochromic materials," *Annual review of materials research*, vol. ۴۱, pp. ۲۴۱-۲۶۸, ۲۰۱۱
- [۵] G. Zhang et al., "Physical simulation model of WO_3 electrochromic films based on continuous electron-transfer kinetics and experimental verification," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. ۱۳, no. ۳, pp. ۴۷۶۸-۴۷۷۶, ۲۰۲۱
- [۶] L. Jia, W. Ma, Q. Zhuang, Y. Zhang, and J. Dang, "Controllable Electrodeposition Adjusts the Electrochromic Properties of Co and Mo Co-Modified WO_3 Films," *Crystals*, vol. ۱۲, no. ۲, p. ۱۹۰, ۲۰۲۲
- [۷] D. Calloway, "Beer-lambert law," *Journal of Chemical Education*, vol. ۷۴, no. ۷, p. ۷۴۴, ۱۹۹۷
- [۸] A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, and C. Granqvist, "Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications," *Solid State Ionics*, vol. ۱۱۳, pp. ۴۴۹-۴۵۶, ۱۹۹۸
- [۹] S. Y. Kim, T. Y. Yun, K. S. Yu, and H. C. Moon, "Reliable, high-performance electrochromic supercapacitors based on metal-doped nickel oxide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. ۱۲, no. ۴۶, pp. ۵۱۹۷۸-۵۱۹۸۶, ۲۰۲۰
- [۱۰] M. Rao, "Structure and properties of WO_3 thin films for electrochromic device application," *J. Non-Oxide Glasses*, vol. ۵, pp. ۱-۸, ۲۰۱۳

- [11] A. Verma, A. Bakhshi, and S. Agnihotry, "Effect of citric acid on properties of CeO₂ films for electrochromic windows," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 11, pp. 2006-1600-1614.
- [12] F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, and B. Scrosati, "The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 6, pp. 1992, 1038-1033.
- [13] X. Xia, J. Tu, J. Zhang, X. Wang, W. Zhang, and H. Huang, "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 6, pp. 628-633, 2008.
- [14] F. Campus, P. Bonhote, M. Grätzel, S. Heinen, and L. Walder, "Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO₂ thin-film electrodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 86, no. 3-4, pp. 281-297, 1999.
- [15] C.-Y. Tai and J.-Y. Wu, "Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 6, pp. 065303, 2008, 6.
- [16] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, and G. G. Tepehan, "Optical properties of sol-gel dip-coated Ta₂O₅ films for electrochromic applications," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 89, no. 3, pp. 260-270, 1999.
- [17] Y. Lu, L. Liu, D. Mandler, and P. S. Lee, "High switching speed and coloration efficiency of titanium-doped vanadium oxide thin film electrochromic devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 44, pp. 7380-7386, 2013.
- [18] R. Romero, E. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Electrochromic behaviour of Nb₂O₅ thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 222-229, 2009.
- [19] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Electrochromic films composed of MnO₂ nanosheets with controlled optical density and high coloration efficiency," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 12, p. E3844, 2005.
- [20] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. M. E. Raj, and C. Sanjeeviraja, "Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co₃O₄ films," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 717-729, 2017.
- [21] J. McIntyre, W. Peck, and S. Nakahara, "Oxidation state changes and structure of electrochromic iridium oxide films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 6, p. 1264, 1980.
- [22] H. Li, W. Zhang, and A. Y. Elezzabi, "Transparent zinc mesh electrodes for solar charging electrochromic windows," *Advanced materials*, vol. 32, no. 43, p. 2003074, 2020.
- [23] G. Cai, A. L. S. Eh, L. Ji, and P. S. Lee, "Recent advances in electrochromic smart fenestration," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 12, p. 1700074, 2017.
- [24] P. Yang, P. Sun, and W. Mai, "Electrochromic energy storage devices," *Materials today*, vol. 19, no. 4, pp. 394-402, 2016.
- [25] G. Mineo, F. Ruffino, S. Mirabella, and E. Bruno, "Investigation of WO₃ electrodeposition leading to nanostructured thin films," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1493, 2020.
- [26] W. Kwong, H. Qiu, A. Nakaruk, P. Koshy, and C. Sorrell, "Photoelectrochemical properties of WO₃ thin films prepared by electrodeposition," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 717-726, 2013.

- [27] K. Ç. Demir, "Corrosion behavior of electrodeposited WO₃ thin films," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4308-4314, 2020.
- [28] X. Li et al., "Enhanced Electrochromic Properties of Nanostructured WO₃ Film by Combination of Chemical and Physical Methods," *Coatings*, vol. 11, no. 8, p. 909, 2021.
- [29] Z. Yu, X. Jia, J. Du, and J. Zhang, "Electrochromic WO₃ films prepared by a new electrodeposition method," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 164, no. 1, pp. 50-53, 2017.
- [30] X.-b. Li and G.-r. Xu, "Hydrothermal vs electrodeposition: How does deposition method affect the electrochemical capacitor performance of manganese dioxide?," *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 8973-8979, 2017.
- [31] V. H. V. Quy, I.-R. Jo, S.-H. Kang, and K.-S. Ahn, "Amorphous-crystalline dual phase WO₃ synthesized by pulsed-voltage electrodeposition and its application to electrochromic devices," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 94, pp. 2021, 271-274.
- [32] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S. H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO₃ film: Structure and thickness effect," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 702, pp. 20-32, 2010.
- [33] M. Deepa, A. Srivastava, S. Singh, and S. Agnihotry, "Structure–property correlation of nanostructured WO₃ thin films produced by electrodeposition," *Journal of materials research*, vol. 19, no. 9, pp. 2076-2080, 2004.
- [34] V. R. Buch, A. K. Chawla, and S. K. Rawal, "Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 6, pp. 1429-1437, 2016.
- [35] M. Hepel, "Electrochromic WO₃ films: Nanotechnology experiments in instrumental analysis and physical chemistry laboratories," *Journal of chemical education*, vol. 80, no. 1, p. 120, 2003.
- [36] G. Leftheriotis and P. Yianoulis, "Development of electrodeposited WO₃ films with modified surface morphology and improved electrochromic properties," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 38, pp. 2192-2197, 2008.
- [37] A. Kumar, C. S. Prajapati, and P. Sahay, "Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO₃ thin films upon Mo doping," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 90, no. 2, pp. 281-290, 2019.
- [38] V. S. Kumbhar et al., "Electrochromic and pseudocapacitive behavior of hydrothermally grown WO₃ nanostructures," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138214, 2020.
- [39] A. Babar, P. Deshamukh, R. Deokate, D. Haranath, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135404, 2008.

نسخه پبلش انتشار