

06

Кинетика окрашивания при внутреннем электрохромном эффекте пленок гидратированного пентаоксида ванадия

© С.В. Бурдюх^{1,2}, О.Я. Березина¹, П.П. Борисков^{1,¶},
А.Л. Пергамент¹, Д.С. Яковлева¹

¹ Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

² Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

¶ E-mail: boriskov@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2018 г.

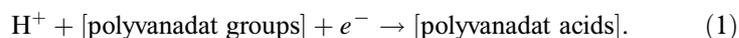
Исследуются кинетика окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия в условиях проявления внутреннего электрохромного эффекта и влияние на этот процесс гидрирования пленок методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Рассматриваются вариант однородной имплантации водорода и неоднородный случай, когда часть пленки не подвержена ионному воздействию. На основе экспериментов по регистрации скорости нарастания площади электрохромно-окрашенной области и протекающего тока обнаружено, что в неоднородном варианте, когда катод находится на негидрированной части пленки, а анод — на гидрированной, происходит значительное усиление электрохромного эффекта.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46570.17412

Изучение физических свойств электрохромных материалов и протекающих в них электронных и ионных процессов позволяет внести вклад в развитие актуальной в настоящее время области исследований физической электроники и материаловедения, которую можно назвать „умные материалы“. Ранее нами был обнаружен и описан внутренний электрохромный эффект (ВЭХЭ) [1–3] в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия (ГПВ), заключающийся в обратимом изменении цвета пленки с серо-зеленого на ярко-красный при электрополевым воздействии.

Особенность данного явления состоит в том, что оно протекает в отсутствие электролита в отличие от обычного электрохромного эффекта, когда изменение оптических свойств материала происходит

в результате инъекции (экстракции) ионов из электролита. Причина изменения цвета пленок ГПВ заключается в полевой миграции протонов в прикатодную область с последующей электрохимической реакцией образования фрагментов высших поливанадиевых кислот [2] как центров окраски типа



При подаче ступенчатого импульса напряжения (потенциостатический режим) или тока (гальваностатический режим) между двумя электродами, приложенными к поверхности пленки, образуется окрашенное (красное) пятно вокруг катода. Обычно окрашенная область сохраняется в течение многих часов, но исчезает за несколько минут после подачи обратного (инверсного) напряжения. Практическое использование пленок ГПВ, например, в качестве электрохромных индикаторов [4] затрудняется основным недостатком ВЭХЭ (по сравнению с обычным электрохромным эффектом в присутствии электролита): малой частотой циклов электрохромизма в биполярном режиме, т.е. медленной скоростью появления и исчезновения области окрашивания. В настоящей работе исследуется влияние на ВЭХЭ гидрирования пленок ГПВ с помощью плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) по временным зависимостям (кинетике) нарастания площади электрохромного катодного пятна и протекающего тока в потенциостатическом режиме.

Синтез пленок ГПВ осуществлялся жидкофазным золь-гель-методом [1–3,5]. В наших экспериментах гель пентаоксида ванадия толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$ наносился на стеклянную подложку. Далее образцы высушивались в течение 24 h при комнатной температуре, так что их состав с частично удаленной водой по результатам рентгеноструктурного анализа соответствовал фазе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$.

Гидрирование (легирование водородом) образцов проводилось в водородной плазме методом ПИИИ [6]. Для генерации водородной плазмы (с давлением 4 Pa) в рабочей камере в контакте с обрабатываемым образцом использовался плазменный источник с накаливаемым катодом. Имплантация ионов из плазмы осуществлялась подачей на образец отрицательных высоковольтных импульсов (2 kV) с частотой 1.7 kHz и длительностью 5 μs . Амплитуда тока импульса была 50 mA, а общее время обработки 30 min. При этом доза имплантации составляла примерно

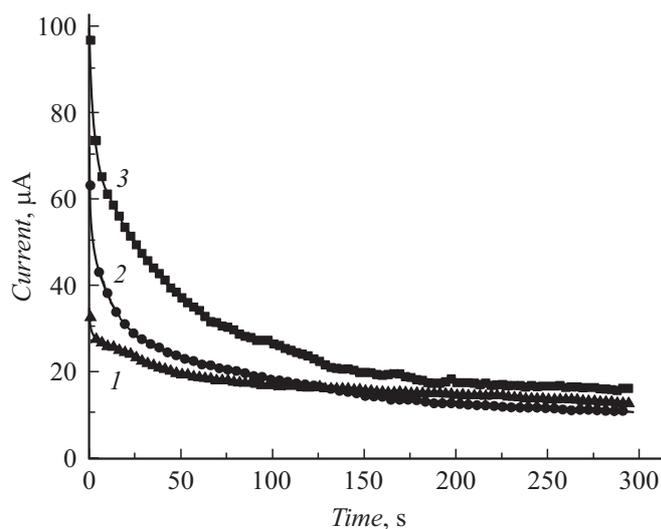


Рис. 1. Кинетика тока, протекающего через электрохромную ячейку. *I* — исходная пленка (эксперимент I), *2* — неоднородный образец (эксперимент II), *3* — полностью гидрированная пленка (эксперимент III).

$3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. При гидрировании часть образца могла закрываться прямоугольной маской; туда протоны не попадали. Область пленки, в которую имплантировался водород, меняла цвет с серо-зеленого на темно-зеленый.

Готовые образцы помещались в электрохромную ячейку под прижимные точечные электроды радиусом $r_0 \sim 0.1 \text{ mm}$ (с расстоянием $h = 3 \text{ mm}$ между ними), на которые подавалось постоянное (ступенчатое) напряжение $U_0 = 30 \text{ V}$. Исследовалась кинетика протекающего тока и нарастания катодного пятна (рис. 1 и 2) в трех вариантах экспериментов: I — исходная пленка ГПВ; II — пленка, где катодная область — исходный ГПВ, а анодная область — гидрированный ГПВ; III — полностью гидрированная пленка. В варианте II (неоднородная электрохромная ячейка) электроды располагались на одинаковом расстоянии (1.5 mm) от границы областей. Как было установлено экспериментально [3], в варианте II скорость роста окрашенной области при ВЭХЭ максимальна.

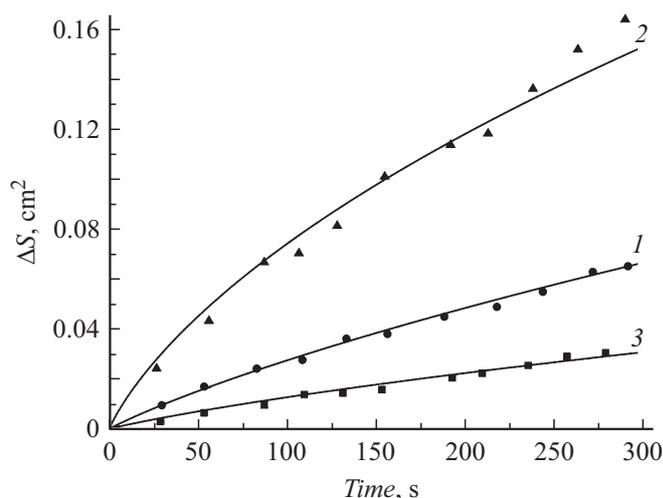


Рис. 2. Временная зависимость площади катодного электрохромного пятна. 1 — исходная пленка (эксперимент I), 2 — неоднородный образец (эксперимент II), 3 — полностью гидрированная пленка (эксперимент III).

При подаче ступенчатого напряжения токи резко (за единицы μs) возрастают до максимума (рис. 1), после чего спадают по закону, близкому к экспоненциальному, до стационарных значений (после 300 s). Наибольший пик тока достигается в полностью гидрированной пленке (кривая 3), а наименьший — в исходной (кривая 1). Интересно, что этот результат не соответствует наблюдаемой скорости нарастания электрохромного пятна в этих экспериментах. Как видно из рис. 2, наиболее эффективное окрашивание имеет место в неоднородном варианте эксперимента (II), более слабый эффект в исходной пленке (вариант I) и ВЭХЭ почти не проявляется в полностью гидрированной пленке (вариант III), где, как указано, пик протекающего тока наибольший.

Можно оценить эффективность окрашивания в экспериментах с помощью следующего параметра. Поскольку для точечного контакта с площадью $S \sim 0.03 \text{ mm}^2$ можно пренебречь адсорбцией водорода на катоде, а также зарядением двойного слоя на границе катод–ГПВ, основная часть ионного тока I_p , протекающего через электрохромную

Параметры электрохромной ячейки ГПВ для вариантов экспериментов I–III: параметр эффективности электрохромизма α , электронный (стационарный) ток I_e и электронное сопротивление R_e

Параметр	Вариант I	Вариант II	Вариант III
α , см ² /С	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$
I_e , μA	11	9	17
R_e , М Ω	4.9	3.5	2.2

ячейку, идет на участие в электрохимической реакции окрашивания при ВЭХЭ (1). Тогда площадь окрашенной области должна быть пропорциональна заряду ионов Q , приходящему к катоду, который представляет собой интеграл от I_p

$$\Delta S(t) = \alpha Q(t) = \alpha \int_0^t I_p(t') dt', \quad (2)$$

где α — параметр эффективности электрохромизма [см²/С].

Если принять, что ток на рис. 1 — это суммарный ионный и электронный ток ($I(t) = I_e + I_p(t)$), то стационарное значение $I(t)$ (после 300 с) должно соответствовать чисто электронной составляющей I_e (см. таблицу), когда ионный ток фактически уже отсутствует. Отметим также, что при малых напряжениях (~ 1 В) можно измерить четырехзондовым методом сопротивления электрохромных ячеек R_e , которые также должны быть чисто электронными (см. таблицу). Действительно, как отмечалось нами ранее [1,2], для ВЭХЭ в ГПВ существуют пороговые напряжения U_{th} , ниже которых эффект отсутствует. В наших экспериментах $U_{th} \sim 9$ В для варианта I и $U_{th} \sim 5$ В для варианта II.

На рис. 2 представлены временные зависимости площади пятна, рассчитанные для трех вариантов экспериментов по выражению (2), где в интеграле ионный ток $I_p(t) \approx I(t) - I_e$ используются экспериментальные значения общего тока $I(t)$ (рис. 1) и его электронной (стационарной) составляющей I_e (см. таблицу). Параметры эффективности ВЭХЭ α (см. таблицу) оценивались по результатам численной подгонки (2) к экспериментальным точкам на рис. 2 (по методу наименьших квадратов).

Как видно из таблицы, наибольший параметр эффективности α , т. е. наиболее интенсивная реакция окрашивания, имеет место в эксперименте II, что может быть вызвано рядом причин.

В результате гидрирования анодной части пленки в эксперименте II увеличивается концентрация протонов, которые не входят в состав структурированной воды ГПВ. Они дрейфуют в сторону катода, проходят границу между областями и уже в исходной (негидрированной) части пленки перемещаются с более высокой подвижностью не по сетке водородных связей воды, а по дефектам кристаллической структуры пентаоксида ванадия. Таким образом, увеличивается общий диффузионный и (или) дрейфовый поток протонов к катодной области для участия в электрохимической реакции ВЭХЭ (1).

Кроме того, как известно [7], скорость электрохимических реакций в электролитах определяется фарадеевским контактным сопротивлением, которое экспоненциально зависит от поляризационного перенапряжения электродов. В нашем случае снижение этого сопротивления и связанное с этим усиление реакции окрашивания при ВЭХЭ в эксперименте II может быть результатом более высокой отрицательной поляризации катода. Действительно, электронное сопротивление в исходной (катодной) области R_{ek} должно быть близко к R_e в эксперименте I, а в гидрированной (анодной) области сопротивление R_{ea} сравнимо с R_e для эксперимента III, и $R_{ek} > R_{ea}$ (см. таблицу). Поскольку потенциал катода η по отношению к потенциалу в глубине пленки (на границе между областями, т. е. в центре между электродами) может быть оценен как

$$\eta = -\frac{R_{ek}}{R_{ek} + R_{ea}} U_0, \quad (3)$$

он должен сдвигаться в отрицательную сторону от значения $\eta = (-1/2)U_0$, равного поляризации катода в однородном (исходном) варианте I, где $R_{ek} = R_{ea}$. Таким образом, более высокое (отрицательное) перенапряжение катода в случае неоднородных электродов создает меньшее фарадеевское сопротивление, т. е. больший фарадеевский ток электрохимической реакции ВЭХЭ (1), а экспоненциальная зависимость от η [7] усиливает этот эффект. Заметим, что наблюдаемое снижение порогового напряжения U_{th} в варианте II свидетельствует в пользу этого механизма усиления ВЭХЭ.

По нашему мнению, слабое, почти отсутствующее проявление ВЭХЭ в варианте III — результат плазменно-ионной модификации

ГПВ, когда воздействие потока протонов на пленку ГПВ частично восстанавливает в нем V^{5+} до V^{4+} [3]. Это приводит к росту электронной (прыжковой) проводимости ГПВ (снижению сопротивления, см. таблицу), но одновременно модификация уменьшает концентрацию поливанадатных центров окраски, в которых ванадий должен быть в пятивалентном состоянии [2,3]. Заметим, что перемена полярности в неоднородном образце (эксперимент II), когда катод располагается на гидрированной части пленки, также ведет к почти полному отсутствию окрашивания. Остается открытым вопрос о том, чем определяется ионный ток в эксперименте III (рис. 1, кривая 3), так как он не связан с электрохромной реакцией (1). Возможно, в данном случае происходит побочная (неэлектрохромная) реакция, например образование фрагментов ванадиевой бронзы $H_x V_2 O_5$, в которой часть ионов ванадия, как известно [5], четырехвалентна, а цвет катодной области остается неизменным.

В заключение можно сделать вывод, что найден способ существенного увеличения скорости электрохромного окрашивания пленок ГПВ с помощью плазменно-ионной имплантации водорода при определенном расположении электродов, а именно когда отрицательный электрод расположен в негидрированной области, а положительный — в гидрированной. Показано, что параметр эффективности электрохромизма, который связывает площадь окрашенной области с ионным зарядом, притекающим к катоду, максимален как раз в указанном выше случае (вариант II), тогда как в однородно гидрированной пленке этот параметр значительно меньше, несмотря на больший протекающий ионный ток. Вопрос о том, какой из предложенных в данной работе механизмов, объясняющих этот эффект, может быть преобладающим или они вносят равнозначный вклад в усиление ВЭХЭ, требует дальнейшего анализа и экспериментальных исследований, в том числе с использованием методов электрохимической импедансометрии. Отметим также, что хотя скорость процесса ВЭХЭ и невелика (длительность цикла на уровне сотен секунд, рис. 2), но этого достаточно для применения, например, в электрохромных индикаторах (сенсорах) химических реакций [8]. Кроме того, быстрое действие может быть увеличено при оптимизации размеров и конфигурации электрохромной ячейки и параметров ПИИИ водорода.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 16.5857.2017/8.9 и реализации Программы развития опорного университета ФГБОУ ВО „Петрозаводский государственный университет“ на период 2017–2021 гг.

Список литературы

- [1] Яковлева Д.С., Малиненко В.П., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 23. С. 75–80.
- [2] Yakovleva D., Pergament A., Berezina O., Boriskov P., Kirienko D., Pikulev V. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2016. V. 44. P. 78–84.
- [3] Burdyukh S.V., Berezina O.Ya., Pergament A.L., Lugovskaya L.A., Kolyagin Yu.G. // Thin Solid Films. 2018. V. 656. P. 22–29.
- [4] Михайлов Д.О., Ефанова В.В., Михайлова А.М. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 8. С. 931–937.
- [5] Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 6. С. 18–21.
- [6] Бурдюх С.В., Стефанович Г.Б., Пергамент А.Л., Березина О.Я., Авдеев Н.А., Черемисин А.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 1. С. 65–71.
- [7] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983. 400 с.
- [8] Zhang F., Cai T., Ma L., Zhan L., Liu H. // Sensors. 2017. V. 17. N 2. P. 276. <https://doi.org/10.3390/s17020276>