

УДК 541.135/135.5

С.С.Фоманюк, Ю.С.Краснов, Г.Я.Колбасов

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ НІОБІУ, ОСАДЖЕНИХ З НІОБІЄВИХ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСІВ

Методом катодного електроосадження отримано плівки оксиду ніобію з водних розчинів на основі ніобієвих пероксокомплексів сполук ніобію. Встановлено, що такі плівки володіють електрохромним ефектом з високим контрастом забарвлення у видимій області спектра. Дослідження складу електроліту осадження та процесів електрохімічного формування плівок оксиду ніобію на катоді показали, що в процесі осадження відновлюються різні форми ніобієвих пероксокомплексів. Зі зменшенням величини потенціалу осадження від +300 до -300 мВ колір електрохромного забарвлення утворених оксидних плівок ніобію змінювався від світло-коричневого до чорного. Фізико-хімічні дослідження складу та структури таких плівок показали, що відновлення ніобієвих пероксокомплексів, присутніх в електроліті осадження, при більш від'ємних значеннях потенціалу приводить до формування оксиду ніобію з більшими розмірами нанокристалітів та більшим вмістом води.

ВСТУП. Однією з основних вимог до електрохромних матеріалів є їх оптична однорідність та високий контраст забарвлення. Тому важливо вибрати оптимальну методику отримання плівок електрохромних матеріалів з високим контрастом їх забарвлення. Найбільш простою методикою, що задовольняє ці вимоги, є електрохімічне осадження плівок з водних розчинів електролітів.

Більшість оксидів металів мають низьку ефективність забарвлення у видимій ділянці спектру [1]. На відміну від таких електрохромних оксидів, оксид ніобію (V) має високий контраст електрохромного забарвлення у видимій області спектру [2]. Тонкі плівки оксиду ніобію, отримані методом електрохімічного осадження з водних розчинів електролітів, можуть задовольнити основним вимогам до електрохромних матеріалів. У зв'язку з цим метою роботи було визначення оптимального складу електроліту на основі ніобієвих пероксокомплексів та параметрів електроосадження плівок оксиду ніобію, а також дослідження їх електрохромних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У даній роботі вивчали вплив параметрів електроосадження плівок оксиду ніобію з кислих розчинів ніобієвих пероксокомплексів на їх електрохромні властивості. Процеси осадження на

катоді (струмопровідному шарі SnO_2) досліджували за допомогою потенціостату ЕР-21 методом циклічної вольтамперометрії. Склад оксидних плівок визначали методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі Specord M80 в кюветах, виготовлених із броміду калію, структуру оксидних плівок — рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-2. Морфологію поверхні вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM 6700F. Склад електроліту аналізували методами оптичної спектроскопії та термогравіметричного аналізу. Термогравіметричний аналіз проводили в герметичних керамічних кюветах з патрубком для відводу газів. Застосування нестандартного обладнання допомогло визначити одночасно тепловий ефект термічного розкладу кристалів пероксоніобієвих кислот та кількість виділеного при цьому кисню. Залишок у вигляді безводного оксиду ніобію (V) зважували на аналітичних вагах ВЛР-200.

Розчин пероксоніобату готували шляхом розчинення порошку Nb_2O_5 в суміші концентрованої сірчаної кислоти з 35 %-м перекисом водню при температурі 100 °С.

Аналіз оптичних спектрів поглинання розчину електроліту показав, що в залежності від вмісту перекису водню максимум поглинання при 380 нм зростає зі зменшенням рН розчину від 3 до 2. Як відомо з літературних даних [3], при

таких значеннях рН у розчині можуть перебувати щонайменше три різновиди пероксокомплексів п'ятивалентного ніобію з координаційним числом 8. Термогравіметричний аналіз кристалів пероксокомплексів підтвердив літературні дані [3], в яких комплекси зі стехіометрією по активному кисню відносно атомів ніобію (2:1) існують при рН 3 і заряджені нейтрально, комплекси із стехіометрією (3:1) — при рН 2 і від'ємно заряджені.

Поляризаційні вимірювання показали, що при рН 3 в електроліті на основі ніобієвих пероксокомплексів виникають дві хвилі відновлення та дві хвилі окиснення: перша хвиля відновлення — у діапазоні потенціалів 300—200 мВ, друга — при 100—0 мВ. Виникнення хвиль пов'язано з відновленням пероксокомплексів різного заряду. Від'ємно заряджені пероксокомплекси відновлюються при значеннях потенціалу 300—200 мВ, нейтрально заряджені — при потенціалах 100—0 мВ. Анодні хвилі окиснення пов'язані зі зворотним процесом розчинення утворених на катоді оксидних сполук ніобію. На рис. 1 показано вплив розчиненого кисню на поляризаційні характеристики. Для зменшення концентрації кисню в електроліті проводили продування комірки очищеним аргоном. Як видно з анодних кривих на рис. 1, інтенсивності хвиль зворотного розчинення плівки збільшувались після видалення кисню.

В атмосфері аргону швидкість розчинення продуктів перевищує швидкість їх осадження в 3 рази. Пояснити таку поведінку можна хімічною реакцією окиснення киснем з повітря частково відновлених на катоді сполук оксиду ніобію (V) [4]. Як відомо з літератури [4], в кислому середовищі на відміну від лужних електролітів неможливе відновлення сполук ніобію (V) до металічного ніобію. На катоді паралельно проходить реакція хімічного окиснення утворених оксидів ніобію (IV) та (III) до оксиду ніобію (V) [4]. Таким чином, утворення плівки проходить одночасно за рахунок електрохімічних та хімічних реакцій за участю кисню.

Дослідження плівок оксиду ніобію, осаджених при різних значеннях потенціалу з електроліту на основі ніобієвих пероксокомплексів при рН 3, методом ІЧ-спектроскопії показало, що більш від'ємний потенціал осадження приводив до утворення осадів з більшим вмістом кри-

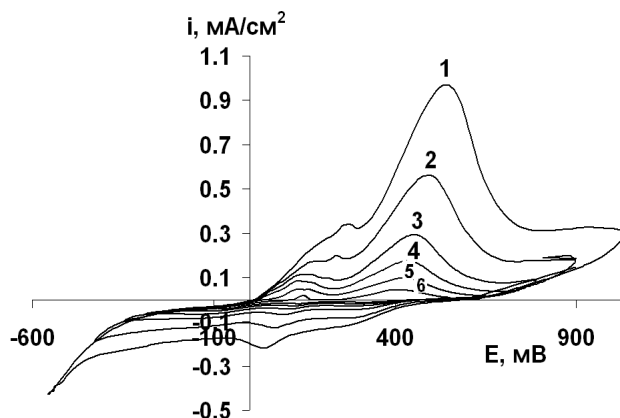


Рис. 1. Циклічні вольт-амперні залежності процесу утворення та розчинення оксидних сполук ніобію з розчину ніобієвих пероксокомплексів в атмосфері аргону, зняті при швидкостях розгортки потенціалу 30 (1); 14.6 (2); 5.7 (3); 3.2 (4); 1.6 (5) та 0.63 (6) мВ/с.

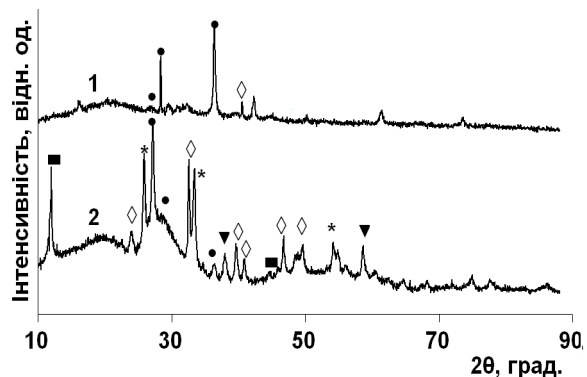


Рис. 2. Дифрактограми продуктів катодного осадження оксидних сполук ніобію: оксид, осаджений при потенціалах від +300 до +150 мВ (1) і від -200 до -500 мВ (2), де \diamond — орторомбичний Nb_2O_5 , \bullet — гексагональний Nb_2O_5 , \blacksquare — моноклінний Nb_2O_5 , \blacktriangledown — тетрагональний Nb_2O_5 , * — NbO_2 рутил.

сталічної води та гідроксидних груп. Відмічено збільшення смуг поглинання на ІЧ-спектрах при 1100, 1622 та 3450 cm^{-1} , що відповідають за гідрооксидні групи, зв'язані з атомами ніобію, та кристалічну воду. Рентгенофазовий аналіз осадів, представлений на рис. 2, показав, що чим від'ємніший потенціал осадження, тим плівки більш полікристалічні. В плівках, отриманих в діапазоні потенціалів від +300 до +200 мВ, спостерігались тільки дві кристалічні модифікації оксиду ніобію (V) — гексагональна та орторомбична. Плівки, отримані при від'ємних значеннях потенціалу від -200 до -500 мВ, мали в своєму

складі понад чотири кристалічні модифікації Nb_2O_5 та одну модифікацію NbO_2 . Скануюча електронна мікроскопія осадів, одержаних при різних потенціалах (рис. 3), показала, що значення потенціалу осадження впливає також на розміри нанокристалітів в плівці. Чим більш від'ємний потенціал осадження, тим більших розмірів утворювались нанокристаліти в плівці.

З проведеного аналізу складу отриманих оксидних плівок ніобію та електроліту їх осадження можна зробити висновок, що дві хвили утворення і розчинення продуктів на катоді відповідають осадженню оксидних та гідрооксидних сполук ніобію. При потенціалах у додатній області з пероксокомплексів, що існують в межах рН 2—3, більшою мірою утворюються оксидні сполуки ніобію, а починаючи від 0 мВ і далі у від'ємній області потенціалів переважає утворення гідрооксидних форм.

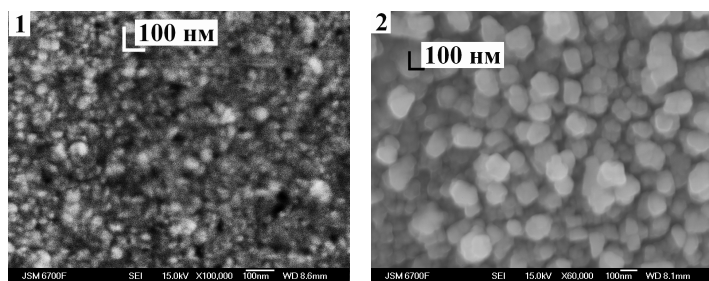


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні плівок оксиду ніобію товщиною 600 нм, що отримані катодним осадженням з водного сірчаноокислого електроліту на основі пероксоніобатів при потенціалах 200 (1) та -200 мВ (2).

Дослідження електрохромних властивостей отриманих плівок оксиду ніобію з розчинів ніобієвих пероксокомплексів у пропіленкарбонаті з розчиненням перхлоратом літію показали, що потенціал їх осадження впливає на колір їх забарвлення. Плівки, осаджені в діапазоні від $+300$ до 0 мВ, мають світло-коричневе забарвлення та поглинають у видимій області спектру (рис. 4). Плівки, осаджені при від'ємних значеннях потенціалу від 0 до -500 мВ, забарвлюються темно-чорним кольором та мають широку смугу поглинання у видимій та ближній ІЧ-області спектру (рис. 4). Показник їх електрохромної ефективності в окремих випадках досягав 30 Кл/см^2 , що перевищує відомі показники, які знаходяться в межах $5\text{—}10 \text{ Кл/см}^2$ [2].

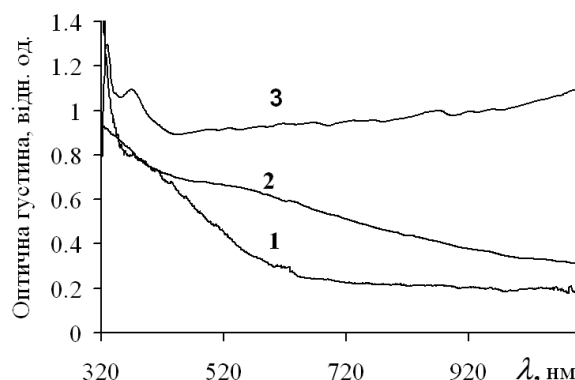


Рис. 4. Спектри оптичного забарвлення плівок Nb_2O_5 при потенціалі -1 В в 1 М LiClO_4 у пропілен-карбонаті, отриманих катодним струмом при різних потенціалах осадження: $+200$ (1), 0 (2) та -200 мВ (3) з пероксоніобієвого сірчаноокислого електроліту на електроді з струмопровідним шаром SnO_2 .

Таким чином, плівки, одержані методом катодного осадження з кислих розчинів пероксоніобієвих комплексних сполук, мають високі показники електрохромної ефективності у видимій області спектра. Дослідження їх електрохромних властивостей показало, що спектр їх електрохромного забарвлення суттєво залежить від потенціалу осадження. Плівки, осаджені при різних значеннях потенціалу, мали відмінності у структурі, складі та розмірі нанокристалітів. Зменшення величини потенціалу осадження приводило до утворення плівок з більшим розміром нанокристалітів, вмістом кристалічної води та гідрооксидних груп.

РЕЗЮМЕ. Методом катодного електроосадження отримані плівки оксиду ніобію з водних розчинів пероксоніобієвих комплексів. Установлено, що такі плівки мають електрохромний ефект з високим контрастом окрашування в видимій області спектра. Дослідження складу електроліту осадження і процесів електрохімічного формування плівок оксиду ніобію на катоді показало, що в процесі осадження відбувається утворення різних форм пероксоніобієвих комплексів. С зменшенням величини потенціалу осадження від $+300$ до -300 мВ колір електрохромного окрашування оксидних плівок ніобію змінюється від світло-коричневого до чорного. Фізико-хімічні дослідження складу і структури таких

пленок показали, что восстановление ниобиевых пероксокомплексов, присутствующих в электролите осаждения, при более отрицательных значениях потенциала приводит к формированию оксида ниобия с большими размерами нанокристаллитов и большим содержанием воды.

SUMMARY. Electrochromic niobium oxide films have obtained from aqueous solutions based on peroxy complexes of niobium(V) by cathodic electrodeposition. It has been found that such films possess electrochromic effect with high color contrast in the visible spectrum. A study of the composition of the electrolyte for deposition and electrochemical processes of formation of niobium oxide films on the cathode showed that the deposition process involves reduction of different forms of peroxy complexes of niobium(V). With decrease in the deposition potential of niobium oxide from +300 to -300,

electrochromic coloration of these films changed from light brown to black. Physico-chemical studies of the composition and structure of these films established that the reduction peroxy complexes of niobium present in the deposition electrolyte with more negative potential leads to the formation of niobium oxide with large-sized nanocrystallites and high water content.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Granqvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Bueno P.R., Avellaneda C.O., Faria R.C., Bulhoes L.O.S.* // *Electrochim. Acta.* -2001. -**46**, № 13-14. -P. 2113—2118.
3. *Неорганические перекисные соединения* / Под ред. И.И.Вольнова. -М.: Наука, 1975.
4. *Гибало И.М.* Аналитическая химия ниобия и тантала. -М.: Наука, 1967.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 09.12.2012