

# ELEKTROKROMNI SKLOP S TRDNIM REDOKS-ELEKTROLITOM I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup>, PRIPRAVLJENIM PO POSTOPKU SOL-GEL

A. Šurca, J. Vince, B. Orel, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

EC device with the solid redox electrolyte I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup> prepared by sol-gel

## ABSTRACT

We report on the construction of a hybrid EC device without the counter-electrode with the intercalation properties as in usual battery type of EC devices. This is replaced by the redox pair I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup> in the solid sol-gel electrolyte and Pt electrode. The sol-gel electrolyte was prepared from an organic-inorganic ICS-PPG precursor, ethanol, KI and I<sub>2</sub> and acetic or valeric acids as catalysts for the hydrolysis/condensation reactions. The hybrid EC devices color in 10-20 s, while their coloration efficiencies are between 6 and 10 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>. Device functioning was studied with the resonance Raman spectroscopy, focusing the laser with the excitation line of 647 nm on the redox electrolyte encapsulated in the hybrid EC cell. The increase in the relative integral intensity of the symmetric stretching of I<sub>3</sub><sup>-</sup> ions on the Pt-side of the device was accompanied by the drop in the absolute background intensity. We explained this phenomenon with the dissociation of the KI microcrystallites, which formed immediately after the application of the redox electrolyte in the device, because of the intercalation of K<sup>+</sup> ions in WO<sub>3</sub> film.

## POVZETEK

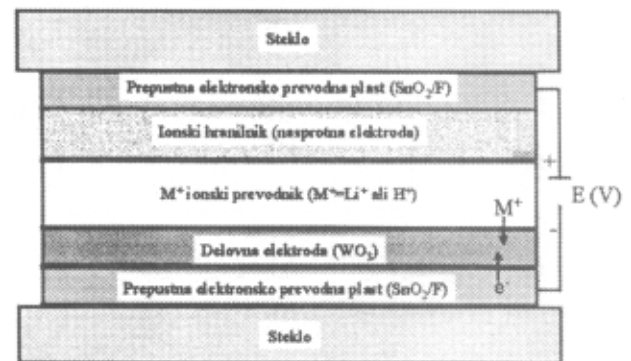
V tem članku poročamo o pripravi hibridnega EC-sklopa, v katerem kot aktivna elektrokromna plast ostaja WO<sub>3</sub>, medtem ko nasprotno elektrodo z interkalacijskimi lastnostmi, ki jo najdemo v standardnem baterijskem EC-sklopu, nadomeščata redoks par I<sub>3</sub><sup>+</sup>/I<sup>3-</sup> v trdnem sol-gel elektrolitu in Pt-elektroda. Sol-gel elektrolit smo pripravili iz organsko-anorganskega prekursorja ICS-PPG, etanola kot topila, KI in I<sub>2</sub> ter očetne ali valerinske kisline kot katalizatorja reakcij hidrolize in kondenzacije. Hibridni EC-sklopi se obarvajo v 10–20 s, barvne učinkovitosti pa so med 6 in 10 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>. Delovanje sklopov smo preiskovali z resonančno ramansko spektroskopijo »in-situ« z vzbujevalno linijo 647 nm, tako da smo žarek laserja usmerili na redoks-elektrolit v hibridnem EC-sklopu. Porast relativne integralne intenzitete simetričnega valenčnega nihanja ionov I<sub>3</sub><sup>-</sup> na Pt-strani EC-sklopa je spremljal padec absolutne intenzitete ozadja. Ta pojav smo razložili z disociacijo mikrokristalitov KI, ki nastanejo takoj po uporabi elektrolita v sklopu zaradi interkalacije ionov K<sup>+</sup> v plast WO<sub>3</sub>.

## 1 Uvod

O pripravi elektrokromnih (EC) preklonih sklopov v našem laboratoriju smo že večkrat poročali /1-3/. Pojav elektrokromizma se lahko izrablja za pripravo EC- oz. »pametnih« oken, za vzvratna ogledala v avtomobilih ali za informacijske zaslone. EC-okna z navadno petplastno (baterijsko) strukturo /4,5/ so na primer že komercialno dosegljiva uporabnikom (Pilkington, Velika Britanija), vendar njihova visoka cena omejuje širjenje. Glede na optično modulacijo EC-oken, do katere pride pod vplivom električne napetosti, lahko z vgradnjo teh oken v poslovne ali stanovanjske prostore znatno vplivamo na bivalne razmere. Z EC-okni lahko zmanjšamo pregrevanje prostorov, toplotne izgube in bleščanje. Primerna hitrost obarvanja in razbarvanja EC-oken za praktično uporabo je nekaj 10 s, vzvratna ogledala se morajo obarvati v 20 s, informacijski zaslone pa pod desetinko sekunde /4,5/.

Standardno EC-okno (baterijska konfiguracija) sestavlja pet plasti (slika 1). Med dvema stekloma, na katerih je nanosena tanka elektronsko prevodna in

optično prepustna plast SnO<sub>2</sub>:F, se nahajajo optično aktivna elektrokromna plast (navadno WO<sub>3</sub>), trden elektrolit (ionski prevodnik) in ionski hranilnik (nasprotna elektroda) /1-5/. Ionski prevodnik vsebuje ione H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> itd. v raztopini (tekočinski sklop), polimerni ali gelski matriki (»laminated design«) ali tanki plasti (»all-thin-film design«) /5/. Pod vplivom katodne napetosti, ioni Li<sup>+</sup> iz elektrolita in elektroni iz elektrode SnO<sub>2</sub>:F pridejo v aktivno elektrokromno plast WO<sub>3</sub>, ki se modro obarva zaradi redukcije wolframa iz oksidacijskega stanja 6+ v 5+. Nasprotni pulz vodi do razbarvanja (oksidacija W<sup>5+</sup> → W<sup>6+</sup>), ioni Li<sup>+</sup> pa preidejo prek elektrolita v ionski hranilnik, ki tudi spada med interkalacijske materiale. Sprememba prepustnosti in odbojnosti EC-sklopa z opisano konfiguracijo je posledica spremembe oksidacijskega stanja kovinskih ionov, na primer volframa.



Slika 1: Shema standardnega EC-sklopa

Opisani EC-sklopi ostanejo obarvani tudi, če prekinemo električni krog (»open-circuit memory«) /5/, saj je ionski prevodnik elektronsko neprevoden. Dovolj veliko optično modulacijo pa dosežemo le v primeru, ko interkalirani kationi prodrejo daleč v globino interkalacijske plasti WO<sub>3</sub> /4/. Hitrost obarvanja in razbarvanja je zato omejena s hitrostjo transporta ionov preko aktivne elektrokromne elektrode, ionskega hranilnika ter elektrolita na nekaj 10 s. Kljub temu pa takšna hitrost obarvanja/razbarvanja zadošča za praktično uporabo za »pametna« EC-okna.

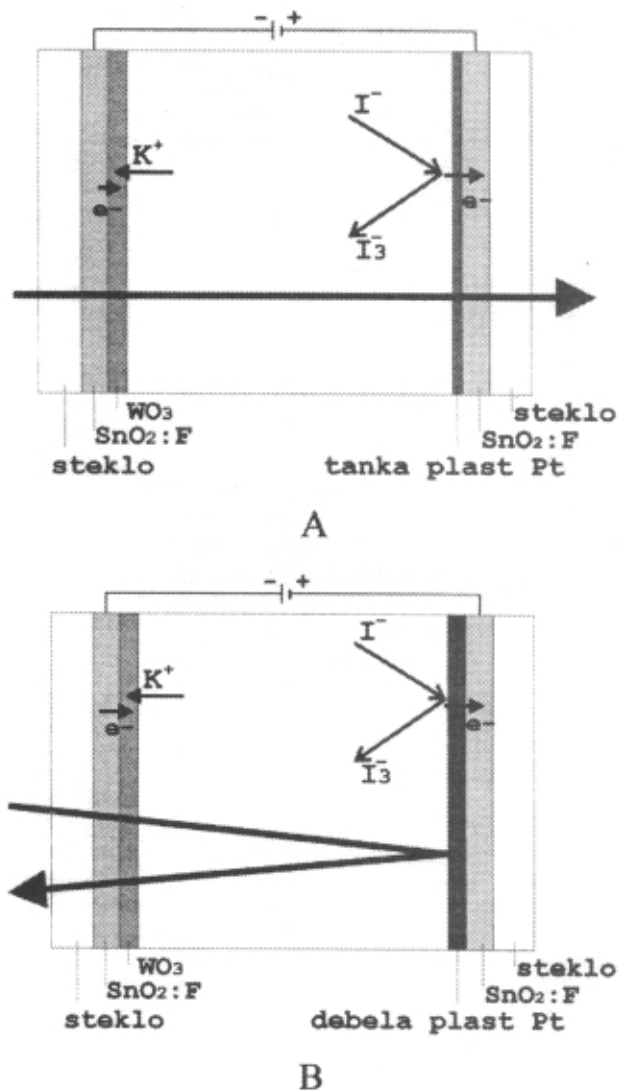
Kljub številnim raziskavam in novim materialom so tanke plasti WO<sub>3</sub> še vedno najboljši optično aktivni EC-material z veliko stabilnostjo na interakcijo/deinterakcijo ionov Li<sup>+</sup> in elektrokromno učinkovitostjo η(λ) nad 40 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> /4/. Elektrokromna učinkovitost mora biti pri aktivnih EC-plasteh čim višja, pove pa, kolikšna je optična modulacija plasti glede na velikost interkaliranega naboja:

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{\Delta Q} = \frac{-\log(T_{col} / T_{bl})}{\Delta Q}$$

Izraz ΔOD pomeni spremembo optične gostote pri določeni valovni dolžini λ, T<sub>bl</sub> in T<sub>col</sub> prepustnost tanke

plasti v razbarvanem in obarvanem stanju ter  $\Delta Q$  velikost interkaliranega naboja v  $Ccm^{-2}$ . Barvna učinkovitost EC-materialov s katodnim elektrokromizmom ( $WO_3$ ,  $InVO_4$ ,...) je po definiciji pozitivna, saj pride do obarvanja pri interkalaciji kationov /4/. Za anodne elektrokromne materiale ( $Ni(OH)_2$ ,...) je  $\eta(\lambda)$  negativna, saj se absorpcija plasti zmanjšuje z interkalacijo kationov. Visoka vrednost barvne učinkovitosti pomeni, da se optične lastnosti plasti močno spremenijo že pri majhnih interkaliranih oz. deinterkaliranih nabojih, kar je zaželeno pri aktivnih EC-materialih. Za nasprotno elektrodo (ionske hranilnike), ki padajo med katodne EC-materiale, pa velja, da naj imajo čim manjšo elektrokromno učinkovitost, torej da se pri velikem interkaliranem naboju tanka plast čim manj obarva. V primeru ko kot ionski hranilnik uporabimo material z anodnim elektrokromizmom, obarvanje nasprotne elektrode doprinese k celotnemu obarvanju EC-sklopa.

Glede na dobre interkalacijske lastnosti plasti  $WO_3$  (do  $40 mC cm^{-2}$ ) je težko pripraviti dovolj dobro plast za nasprotno elektrodo. Danes so poznani številni materiali, ki se lahko uporabljajo kot nasprotne elektrode ( $V_2O_5$  /6/,  $V/Ti$ -oksid /7/,  $MVO_4$  ( $M = In, Fe, Ce, \dots$ ))

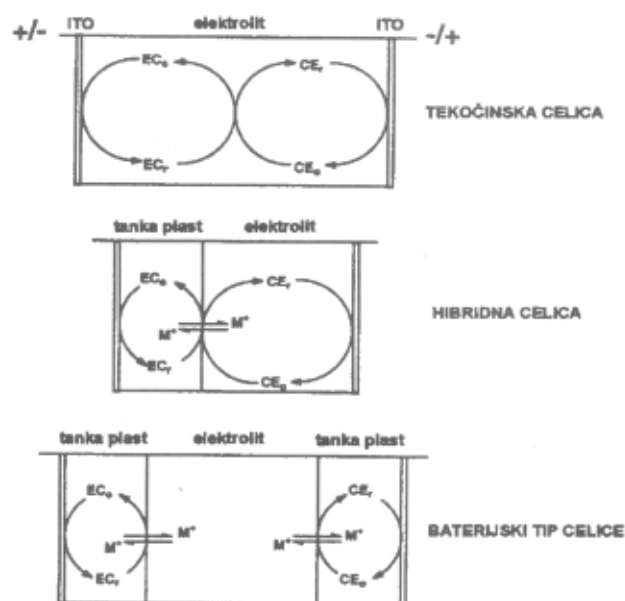


Slika 2: Shemi EC-sklopov s trdnim gelskim elektrolitom z redoks-parom  $I_3^-/I^-$ :  
A) transmisijski in B) refleksijski

/8-10/,  $Li_xCoO$ ,  $Li_xNiO$ ,.../4/), vendar pa njihove interkalacijske lastnosti kot tudi stabilnost ne dosegajo lastnosti  $WO_3$ . Poleg tega večina nasprotnih elektrod ni popolnoma optično pasivnih pri interkalaciji ionov  $Li^+$ , do katere pride v razbarvanem stanju celotnega sklopa, kar neugodno vpliva na prepustnost celotnega EC-sklopa v razbarvanem stanju.

Zaradi pomanjkanja dobrih nasprotnih elektrod in počasnega obarvanja EC-sklopov z opisano konfiguracijo smo se v našem laboratoriju odločili za drugačen način dela. Pripravili smo sklop (slika 2A), v katerem je aktivna EC-plast še vedno plast  $WO_3$ , medtem ko druga redoks-reakcija poteče v elektrolitu (hibridna konfiguracija). Tako smo se izognili uporabi nasprotne elektrode z interkalacijskimi lastnostmi. V novem sklopu se plast  $WO_3$  še vedno obarva pod vplivom katodne napetosti z interkalacijo kationov in elektronov, tj. po redukciji  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$ . Elektroni pridejo v plast  $WO_3$  z elektrode  $SnO_2:F$ , do te pa po zunanjem tokokrogu s Pt, na kateri med obarvanjem sklopa poteka redoks-reakcija  $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ . Pri razbarvanju sklopa kationi preidejo nazaj v trden elektrolit, elektroni pa po zunanjem tokokrogu do plasti Pt, ob kateri poteče redukcija redoks-pare  $I_3^-/I^-$  iz elektrolita. Opisani transmisijski EC-sklop (slika 2A) lahko moduliramo v refleksijski sklop (slika 2B), primeren za praktično uporabo za vzvratna ogledala v avtomobilih, s povečanjem debeline Pt.

O treh možnih konfiguracijah EC-sklopov je pisal že Rauh /5/, in sicer jih je klasificiral kot baterijske, tekočinske in hibridne (slika 3). V tekočinskih in hibridnih EC-sklopih sta ena ali obe optično aktivni elektrokromni substanci raztopljeni v tekočini ali gelu, tako da lahko prosto difundirajo preko te matrice. Intenziteta obarvanja tekočinskih in hibridnih celic je odvisna od gostote toka. Ti sklopi nimajo spomina in ostanejo obarvani le, dokler preko njih teče konstanten tok ( $\rightarrow$ self-erasing type of devices $\leftarrow$ ). Prednost tekočinskih sklopov je enostavna zgradba in nizka cena proizvodnje, slabost pa tesnjenje in tudi možnost zmrzovanja tekočega elektrolita in stabilnost organskih sestavin.



Slika 3: Shematski prikaz možnih konfiguracij EC-oken

O pripravi hibridnega EC-sklopa je nedavno poročal Lin s sodelavci /11/, ki je kot elektrokromno aktivno plast uporabil prusko modro (železov (III) heksacianoferat (II)), ki v brezbarvnem stanju preide v obliko Everittove soli. Raztopina heptil viologena v mešanici vode in izopropanola s KCl je rabila kot elektrolit. Ta hibridni sklop ima komplementaren EC-odziv, saj se sistem ES/PB obarva pri anodnih potencialih,  $V^{2+}/V^{+}$  pa pri katodnih. Z namenom, da bi se izognili težavam s puščanjem tekočega elektrolita, smo v našem laboratoriju v hibridnem EC-sklopu uporabili gel, v katerem smo raztopili KI in  $I_2$  in tako tvorili redoks-par  $I_3^-/I^-$ . Omenjeni gel (redoks-elektrolit) smo najprej uporabljali v sončnih celicah Grätzlovega tipa (DS PEC) /12/ in z njim dosegli učinkovitost 4–5 %, to je najvišjo vrednost, ki je bila do sedaj določena za DS PEC s poltrdnim ali gelskim elektrolitom. Gel smo pripravili iz organsko-anorganskega hibridnega prekursorja ICS-PPG, ki ga s strukturnega stališča uvrščamo v razred II /13/, saj sta organski in anorganski del hibrida med seboj povezana s kovalentnimi vezmi. Organsko-anorganski hibridi so boljše osnova za pripravo gelov kot navadni alkoksilani, saj zaradi svoje hibridne narave omogočajo večjo izbiro topil, molekul in ionskih zvrsti, ki jih želimo inkorporirati v njihovo strukturo. Redoks-elektroliti morajo za uporabo v EC-sklopih ali Grätzlovih celicah imeti naslednje lastnosti:

- topila, katalizatorji in reakcijski produkti hidrolize in kondenzacije morajo ostati inkorporirani v gelih tudi po dolgotrajni rabi celic
- temperaturna stabilnost gelov mora biti vsaj 80 °C
- ionska prevodnost redoks elektrolitov mora biti med  $10^{-4}$  in  $10^{-3}$  S  $cm^{-1}$
- geli morajo biti optično neoporečni; pri delovanju celic ne sme priti do izločanja komponent ali do aglomeracije elektrolita ter s tem do zmanjševanja njihove optične prepustnosti
- mehansko trdnost
- kemijsko inertnost
- fotokemično stabilnost
- adhezijo na elektrode.

Delovanje hibridnih EC-sklopov z redoks-elektroliti  $I_3^-/I^-$  smo preverili z različnimi eksperimentalnimi tehnikami. Optični odziv sklopov smo spremljali z UV-vidno spektroskopijo in-situ, koncentracijske spremembe ionov  $I_3^-$  pa z ramansko spektroskopijo in-situ. Z ramanskimi meritvami, ki smo jih nedavno opravili v našem laboratoriju /14/, smo namreč spremljali koncentracijske razlike ionov  $I_3^-$  pri odprtem in sklenjenem tokokrogu celic DS PEC, ki smo jih neprestano obsevali z laserjem. Pri sklenjenem tokokrogu smo opazili tudi tvorbo kompleksov  $I_2$  z mrežo gela. Z optično mikroskopijo smo dokazali, da se v celicah DS PEC tvorijo kristaliti KI, kar smo nato neodvisno potrdili z EDX-spektroskopijo. Ti rezultati so pokazali, kako pomembna je opredelitev interakcij med mobilnimi ioni in sol-gel matriko. Nastajanje ionov  $I_3^-$  in  $I^-$  v gelih lahko neodvisno študiramo tudi z UV-vidno spektroskopijo, saj se absorpcijska vrhova ionov  $I_3^-$  pojavljata okoli 290 in 360 nm, absorpcija  $I^-$  pa pri 220 nm /15/.

## 2 Eksperimentalni del

Organsko-anorganski hibridni prekursor (ICS-PPG) smo pripravili iz 3-izocianatopropiltrioksi silana (ICS)

in poli(propilen glikola)-bis-(2-amino-propil)etra (PPG) z molsko maso 4000 g  $mol^{-1}$  /16/. Oba prekursorja smo zmešali s tetrahidrofuranom v refluxu (64 °C, 6 ur), po zaključku reakcije acilacije pa smo tetrahidrofuran odstranili z rotavaporjem (80 °C, 6 ur). Po koncu sinteze z IR-spektroskopijo v vzorcu nismo več opazili nihanj  $N=C=O$  nezreaganega ICS. Redoks-elektrolite smo nato pripravili z raztapljanjem KI v mešanici ICS-PPG in etanola, naslednji dan pa smo dodali še  $I_2$  v molskem razmerju KI: $I_2$  = 101. Kot katalizator reakcij hidrolize in kondenzacije smo uporabili očetno (AcOH) ali valerinsko (VaOH) kislino in elektrolit pred uporabo v EC-sklopih mešali vsaj 1,5 ure.

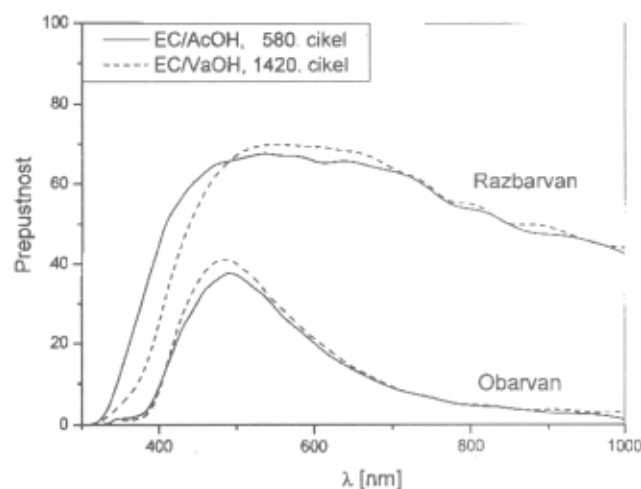
Plasti  $WO_3$  smo pripravili s perokso postopkom iz  $H_2O_2$  in kovinskega W /17/. ICS-PPG smo uporabili kot templat, da so plasti postale nanokristalinične. Plasti  $WO_3$  smo pred pripravo sklopov sprali z etanolom in posušili pri 100 °C (1 uro). Na plast smo nato dali kapljico redoks-elektrolita in takoj pokrili s Pt-elektrodo. Soli -elektroliti, katalizirani z AcOH, so v sklopih gelirali 5–7 ur, soli, katalizirane z VaOH, pa 24 ur. Sklopov po robovih nismo zaščitili pred izhlapevanjem organskih komponent.

UV-vidne spektroskopske meritve smo izvedli in-situ na HP 8452A Diode Array spektrofotometru skupaj s potenciostat-galvanostatom EG&G PAR Model 273. Ciklovoltametrične (CV) meritve EC-sklopov smo izvajali od začetnega potenciala 0 V do -2 V, nato do 2 V in nazaj do 0 V s hitrostjo preleta potenciala 5 in 20 mV  $s^{-1}$ . Potenciali so podani kot potencial plasti  $WO_3$  v EC-sklopu glede na Pt-elektrodo. Vse meritve smo izvajali pri sobni temperaturi. Ramanske spektre smo posneli z vzbujevalno linijo 647,089 nm z Dilor XY spektrofotomom.

## 3 Rezultati

### 3.1 UV-vidna spektroskopija in-situ

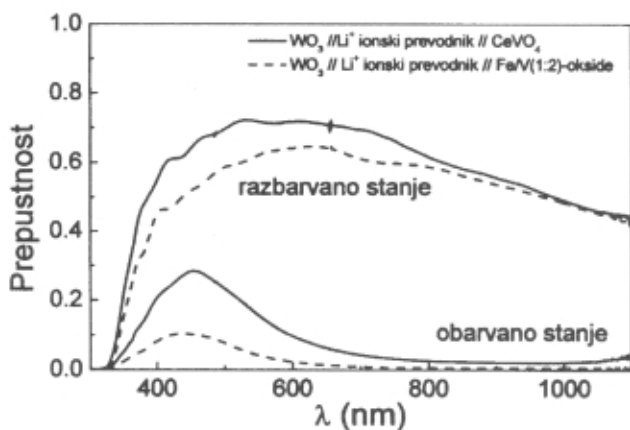
UV-vidni spektri in-situ prepustnosti EC-sklopov, kataliziranih z očetno (EC/AcOH) in valerinsko (EC/VaOH) kislino, v obarvanem in razbarvanem stanju, so prikazani na sliki 4. Oba EC-sklopa smo po ciklovolt-



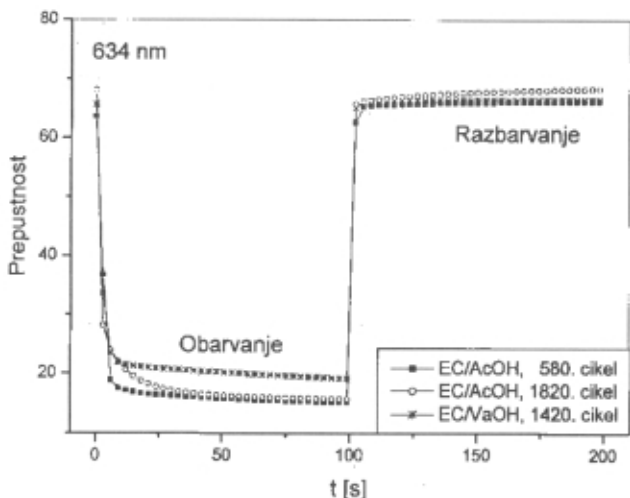
Slika 4: UV-vidni spektri EC/AcOH in EC/VaOH-sklopov in-situ. EC sklope smo obarvali kronokulometrično pri -2 V (100 s) in razbarvali pri 2 V (100 s).

metričnem ciklanju s hitrostjo preleta potenciala 20 mV s<sup>-1</sup> obarvali kronokulometrično (CC) pri -2 V (100 s) in razbarvali pri 2 V (100 s). Spektri obeh sklopov so podobni pri valovnih dolžinah nad 500 nm, pri krajših valovnih dolžinah pa so prepustnosti v razbarvanem stanju nekoliko nižje za sklop EC/VaOH.

Za primerjavo podajamo na sliki 5 UV-vidne spektre prepustnosti tudi za dva različna standardna EC-sklopa z baterijsko konfiguracijo. V obeh sklopih je aktivna elektrokromna plast WO<sub>3</sub>, elektrolit je Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik, razlikujeta pa se po nasprotni elektrodi z interkalacijskimi lastnostmi: CeVO<sub>4</sub> /18/ in Fe-V(1:2)-oksidu /19/. Opazimo, da je optična modulacija sklopa z ionskim hranilnikom CeVO<sub>4</sub> precej podobna odzivom hibridnih EC/AcOH in sklopov EC/VaOH, le absorpcija v obarvanem stanju je nekoliko večja (T < 30 %). Za EC-sklop z ionskim hranilnikom Fe/V(1:2)-oksidom pa je kljub močnemu obarvanju značilna predvsem nizka prepustnost v razbarvanem stanju, kar močno zmanjšuje možnost praktične uporabe kot »pametna« okna.



Slika 5: UV-vidni spektri standardnih EC-sklopov in-situ z baterijsko konfiguracijo: WO<sub>3</sub> // Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik // CeVO<sub>4</sub> in WO<sub>3</sub> // Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik // Fe/V(1:2)-oksid



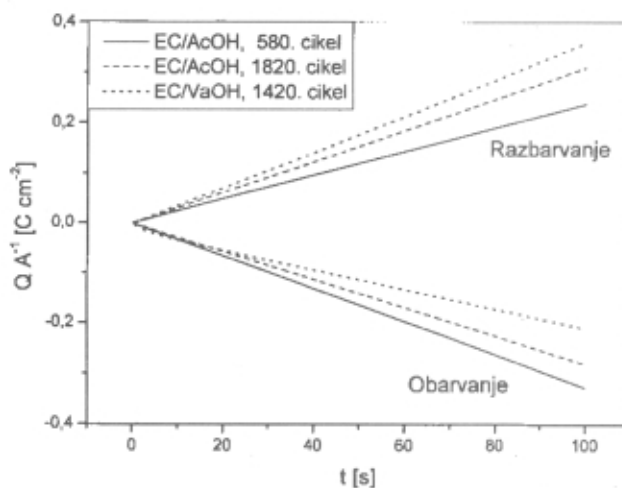
Slika 6: UV-vidni monokromatski (λ = 634 nm) odziv in-situ EC/AcOH in EC/VaOH sklopa, kronokulometrično obarvanega pri -2 V (100 s) in razbarvanega pri 2 V (100 s)

UV-vidni monokromatski (λ = 634 nm) odzivi in-situ obeh vrst hibridnih sklopov se nekoliko razlikujejo (slika 6). V primeru EC/AcOH-sklopa je obarvanje praktično končano po 10 s, medtem ko se EC/VaOH počasneje obarva. Razbarvanje je hitrejše in pri obeh vrstah sklopov skorajda končano po 5 sekundah. To pomeni, da je deinterkalacija ionov K<sup>+</sup>, ki jo spremlja redukcija I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> → 3I<sup>-</sup> na Pt-elektrodi, hitrejša kot njihova interkalacija v plast WO<sub>3</sub>.

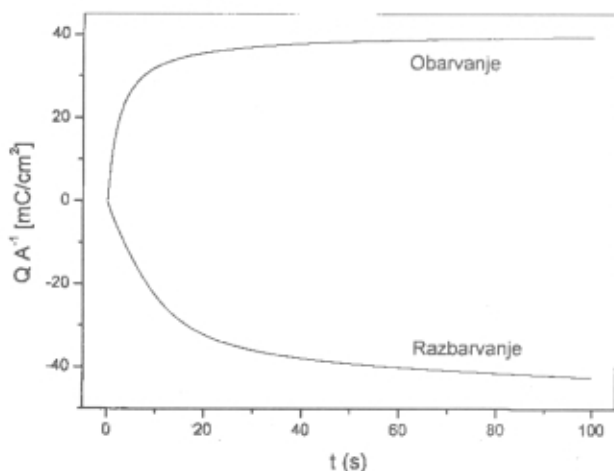
Optično modulacijo sklopov v vidnem delu spektra lahko opišemo kot spremembo prepustnosti pri eni valovni dolžini ali pa s fotopično prepustnostjo /10,19/:

$$T_{\text{vis}} = \frac{\int_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda} \tau(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda}{\int_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda} V(\lambda) \Delta\lambda}$$

Izraz λ pomeni valovno dolžino, τ(λ) spektralno prepustnost vzorca, D<sub>λ</sub> spektralno porazdelitev energije



Slika 7: Gostota naboja EC/AcOH- in EC/VaOH-sklopov med kronokulometričnim obarvanjem pri -2 V (100 s) in razbarvanjem pri 2 V (100 s)



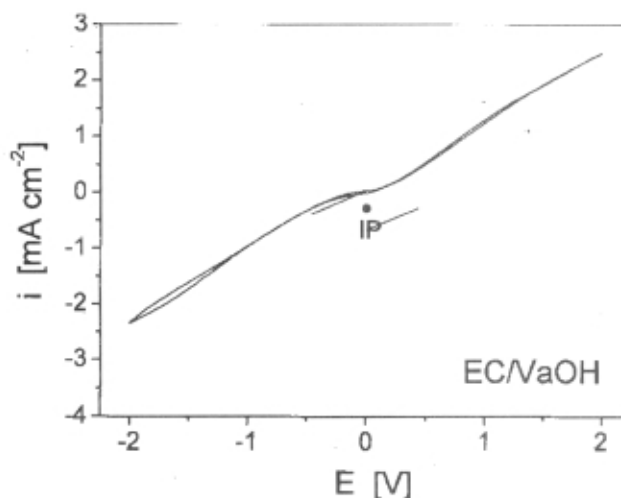
Slika 8: Gostota naboja tanke plasti InVO<sub>4</sub> med kronokulometričnim obarvanjem pri -1,6 V (100 s) in razbarvanjem pri 1,6 V proti Ag/AgCl (100 s) v 1 M LiClO<sub>4</sub>

sončnega sevanja in  $V(\lambda)$  občutljivost človeškega očesa za vidno svetlobo. Fotopična prepustnost je za sklopa EC/AcOH in EC/VaOH v razbarvanem stanju med 66 in 69 %, v obarvanem pa med 27 in 31 % (tabela 1). Na osnovi fotopičnih prepustnosti in interkaliranih nabojev izračunamo učinkovitost obarvanja  $\eta_{vis}$ , ki je osnovna karakteristika EC-sklopov. Ker pa v primeru opisanih hibridnih EC-sklopov (EC/AcOH in EC/VaOH) gostote nabojev naraščajo praktično linearno s časom (slika 7), tudi ko se optična modu-lacija sklopov ne spreminja več (slika 6), je očitno, da gostota naboja ne izraža le redukcije  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$  in s tem interkalacije ionov  $K^+$ , ampak tudi redoks-reakcijo  $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ , ki lahko poteka na obeh elektrodah, tj. Pt in  $WO_3$ . Za primerjavo podajamo značilno kronokulometrično (CC) krivuljo interkalacije/deinterkalacije ionov  $Li^+$  iz tekočega elektrolita (1M  $LiClO_4$  v propilen karbonatu) v tanko plast (slika 8). Tanka plast je v tem primeru  $InVO_4$  s pretežno monoklinsko strukturo, plast pa je bila termično obdelana pri 500 °C (1 uro). Oblika te CC-krivulje (slika 8) je podobna obliki spremembe prepustnosti med meritvijo CC hibridnih EC-sklopov (slika 6) in izraža le interkalacijo ionov  $Li^+$  iz tekočega elektrolita v tanko plast  $InVO_4$  (slika 8). Ugotavljamo, da se naboj po 20 s ustali, kar nakazuje, da je interkalacija ionov  $Li^+$  praktično končana v tem času. Deinterkalacija ionov  $Li^+$  iz tanke plasti  $InVO_4$  je počasnejša od interkalacije.

Glede na dodaten proces ( $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ ), ki poleg interkalacije/deinterkalacije poteka v hibridnih EC-sklopih, smo fotopične prepustnosti izračunali iz UV-vidnih spektrov, ki smo jih izmerili po 10, 20 in 100 sekundah posameznih CC-meritev (slika 7). Pokazalo se je, da je za EC/AcOH oz. EC/VaOH približno 88 oz. 92 % končne  $T_{vis(ob)}$  dosežene po 10 s, 95 oz. 92 % pa po 20 s, torej so prave vrednosti barvnih učinkovitosti nekje med vrednostmi  $\eta_{vis}$  pri 10 – 20 s. Velikosti fotopičnih barvnih učinkovitosti obeh sklopov so si podobne, in sicer dosežejo 10,1 (10 s) / 5,6 (20 s)  $cm^{-2}C^{-1}$  za EC/AcOH oz. 8,6 (10 s) / 6,3 (20 s)  $cm^{-2}C^{-1}$  za EC/VaOH (tabela 1).

Tudi barvne koordinate (x, y) obeh vrst sklopov so podobne (tabela 1). Vrednost koordinate x, ki je relevantna za obarvanje, se v primeru obeh sklopov nahaja v območju, v katerem bela barva preide v modro z dominantno valovno dolžino 490 nm. Ta vrednost je nekoliko večja kot v primeru  $WO_3$  (488 nm). Razlog za porast dominantne valovne dolžine EC-sklopov je rumenkasta barva elektrolita, ki vnese v sklop v obarvanem stanju zelenkasto nianso.

Ciklovoltametrične krivulje obeh sklopov so na sliki 9 prikazane skupaj z monokromatskim odzivom pri 634 nm. CV-krivulje smo posneli s hitrostjo preleta potenciala 20  $mV s^{-1}$ , vendar tokovni vrhovi, ki bi nakazovali redukcijo/oksidacijo W in interkalacijo/deinterkalacijo  $K^+$  niso vidni. Pri obeh vrstah sklopov pa monokromatska prepustnost začne padati, ko v CV-krivulji dose-



Slika 9: UV-vidne meritve in-situ: monokromatski ( $\lambda = 634 \text{ nm}$ ) odziv EC/AcOH- in EC/VaOH-sklopov med ciklovoltametričnimi meritvami. Hitrost preleta potenciala je 20  $mV s^{-1}$ .

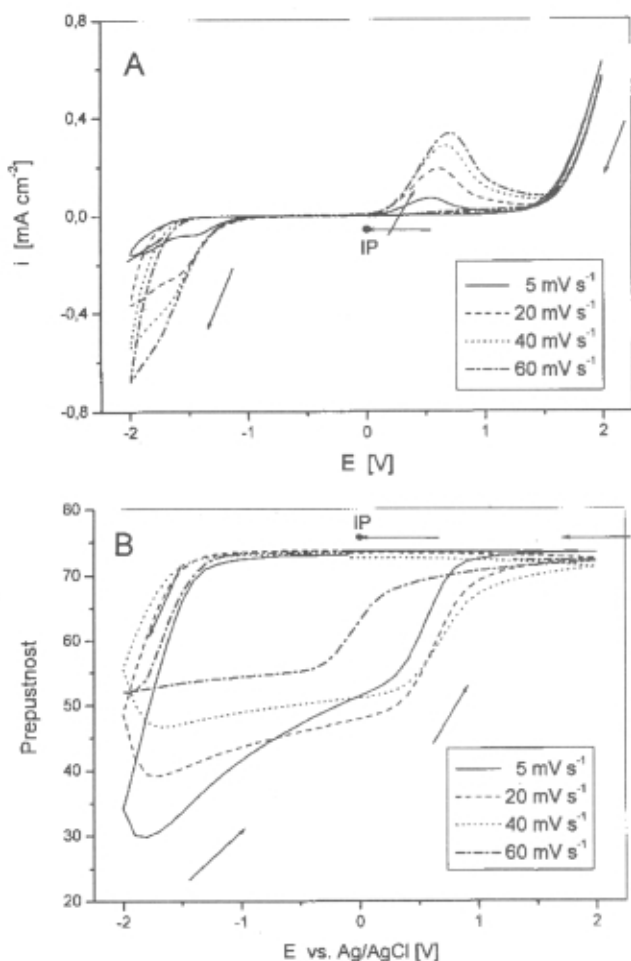
Tabela 1: Fotopična prepustnost in barvna učinkovitost hibridnega EC-sklopa, kataliziranega z očetno (AcOH) in valerinsko (VaOH) kislino

EC-sklop	n	$t_{col}$ [s]	$t_{bl}$ [s]	$T_{vis(col)}$ [%]	$T_{vis(bl)}$ [%]	x	y	Q [ $C cm^{-2}$ ]	$\Delta OD_{vis}$	$\eta_{vis}$ [ $cm^{-2}C^{-1}$ ]
Kataliziran z AcOH	580	10		30,37		0,266	0,321	-0,0337	0,341	10,1
		20		28,51		0,266	0,330	-0,0658	0,369	5,6
		100		27,24		0,263	0,331	-0,3274	0,389	1,2
		100		66,73	0,316	0,341				
Kataliziran z AcOH	1820	10		33,12		0,276	0,333	-0,0297	0,311	10,5
		20		32,30		0,276	0,335	-0,0574	0,322	5,6
		100		30,78		0,271	0,331	-0,2817	0,343	1,2
		100		67,75	0,318	0,343				
Kataliziran z VaOH	1420	10		34,95		0,273	0,334	-0,0344	0,296	8,6
		20		31,24		0,265	0,326	-0,0550	0,344	6,3
		1000		28,93		0,259	0,321	-0,2112	0,378	1,8
		100		69,05	0,327	0,358				

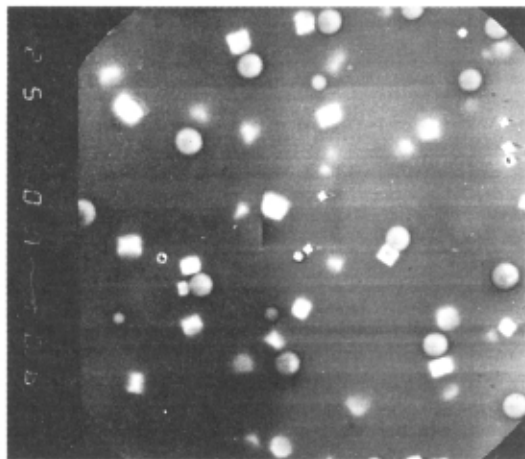
n - število ciklov;  $t_{col}$ ,  $t_{bl}$  - čas barvanja oz. razbarvanja;  $T_{vis(col)}$ ,  $T_{vis(bl)}$  - fotopična prepustnost med barvanjem in po razbarvanju; x, y - barvne koordinate; Q - interkaliran naboj;  $\Delta OD_{vis}$  - fotopična optična gostota,  $\eta_{vis}$  - fotopična barvna učinkovitost



žemo potencial okoli  $-0,5$  V, kar nakazuje, da redukcija  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$  in interkalacija ionov  $K^+$  dejansko pretečeta. Prepustnost pada monotono do 16,7 % za EC/AcOH oz. do 26,6 % za EC/VaOH. Razbarvanje je praktično končano pri 0,5 V. Opazimo pa lahko, da je odziv EC/AcOH-sklopa hitrejši in omejen na ožje potencialno območje kot pri EC/VaOH.



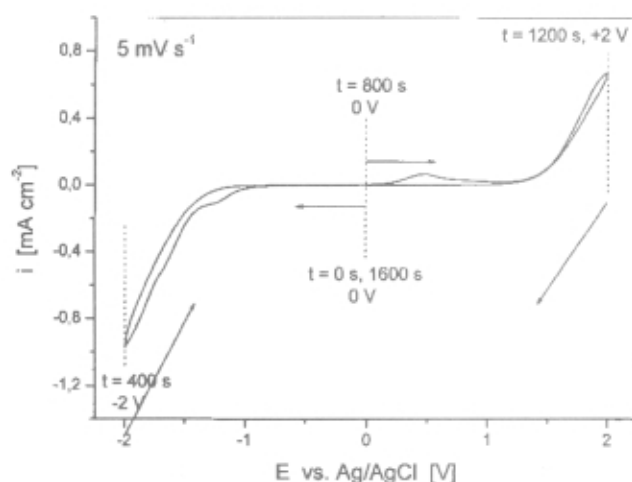
Slika 10: UV-vidna spektroelektrokemija in-situ: A) CV-krivulje in B) spreminjanje monokromatske ( $\lambda = 634$  nm) prepustnosti. CV smo snemali s hitrostjo preleta potenciala 5, 20, 40 in 60  $mV s^{-1}$



Slika 11: SEM-posnetek kristalitev, ki nastanejo v redoks-elektrolitu v EC/AcOH-sklopu med preskusom s ciklično voltametrijo.

Tokovni vrhovi v CV-krivuljah se pojavijo, če pripravimo sklop z debelejšo plastjo redoks-elektrolita (slika 12 v poglavju 3.2) ali če CV posnamemo z večjo hitrostjo preleta potenciala. Na sliki 10A so tako predstavljene CV-krivulje EC/AcOH-sklopa z nekoliko debelejšo plastjo redoks-elektrolita ( $\sim 20 \mu m$  proti navadnim  $10 \mu m$ ), ki smo jih posneli s hitrostjo preleta potenciala 5, 20, 40 in 60  $mV s^{-1}$ . Ugotavljamo, da se absolutne vrednosti katodnega in anodnega toka povečujeta s povečevanjem hitrosti preleta potenciala. Hkrati se katodni tokovni vrhovi počasi pomikajo proti nižjim potencialom, anodni pa proti višjim potencialom, kar nakazuje, da elektrokemijski procesi, ki potekajo v celici, niso popolnoma reverzibilni [20]. Vendar pa je to premikanje tokovnih vrhov v hibridnih EC-celicah precej manj izraženo kot v standardnih baterijskih EC-celicah. Sočasno s CV-krivuljami smo spremljali tudi spremembo monokromatske ( $\lambda = 634$  nm) prepustnosti EC/AcOH-sklopa (slika 10B). Obarvanje sklopa je odvisno od hitrosti preleta potenciala v, saj se pri velikih v manj ionov  $K^+$  interkalira v tanko plast  $WO_3$ , preostali naboj pa se prenese z redoks-reakcijo  $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ . Če si ogledamo spreminjanje prepustnosti med CV, ki smo ga posneli s 5  $mV s^{-1}$ , ugotovimo, da se prepustnost sklopa začne počasi zmanjševati, ko potencial doseže  $-1$  V, kar se ujema s pojavom katodnega tokovnega vrha v CV-krivulji. Prepustnost začne po  $-1,4$  V hitro padati in se nadaljuje še, ko začnemo potencial zviševati od  $-2$  V proti 0 V, do najmanjše vrednosti 29,9 % pri približno  $-1,8$  V. V tej točki gostota toka doseže velikost okoli  $-0,06$   $mA cm^{-2}$ . Čeprav katodni tok še vedno teče v EC-celici, se prepustnost pri nadaljnjem povečevanju potenciala zmanjšuje. Očitno je, da že prihaja do deinterkalacije ionov  $K^+$ , redukcija  $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$  pa poteka ob plasti  $WO_3$ . Razbarvanje EC/AcOH-sklopa poteka v dveh stopnjah. Druga stopnja razbarvanja se ujema z anodnim tokovnim vrhom pri okoli 0,7 V. Večja ko je hitrost preleta potenciala, manj je izraženo razbarvanje EC/AcOH-sklopa v dveh stopnjah.

Opazili smo, da se propustnost sklopov poslabša z naraščanjem števila ciklov. Vendar pa redoks-elektrolit,

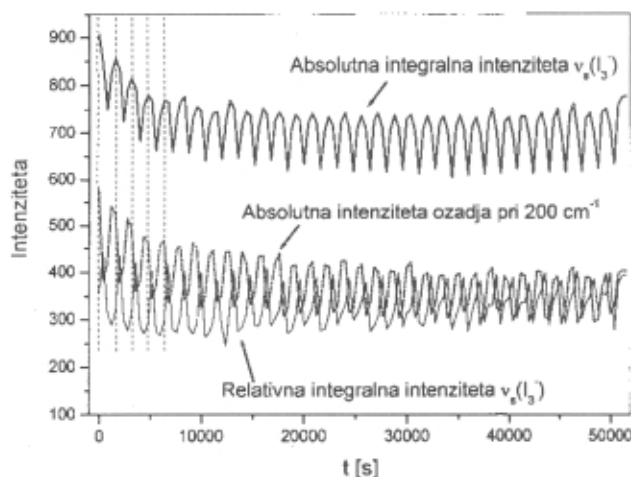


Slika 12: Ciklovoltametrični odziv EC/AcOH-sklopa med meritvami in-situ resonančnih ramanskih spektrov. Hitrost preleta potenciala je 5  $mV s^{-1}$ . Pikčaste črte označujejo potenciala, pri katerih smo začeli snemanje RR-spektrov. Vsak RR-spekter smo snemali 120 s.

kataliziran z oetno kislino, ne razpada enako kot elektrolit, kataliziran z valerinsko kislino. V EC/AcOH-sklopu je gelski elektrolit postal moten in v strukturi gela so nastali majhni kvadratni in okrogli kristaliti. EC/VaOH-sklop pa je z naraščanjem števila ciklov ostal lepo prepusten, praktično brez optičnih napak, kvadratni kristaliti v gelu pa so vseeno nastali. Sklop EC/AcOH smo po dolgotrajnem preskušanju s ciklovoltametrično tehniko (>1800 ciklov) razdrli in elektrode pogledali pod SEM-mikroskopom. Opazili smo kvadratne in okrogle kristalite (slika 11) z velikostjo okoli 10  $\mu\text{m}$ . EDX-analiza je pokazala, da sestava kvadratnih kristalitov 50 at. % K in 50 at. % I ustreza KI. V okroglih kristalilih je bilo 87 at. % K in 13 at. % I, kar nas je napeljalo k sklepu, da pri tvorbi teh kristalitov sodelujejo acetatni anioni. V področju okoli kristalitov je EDX pokazal 35 at. % K in 64 at. % I.

### 3.2 Resonančni ramanski spektri EC-sklopov in-situ

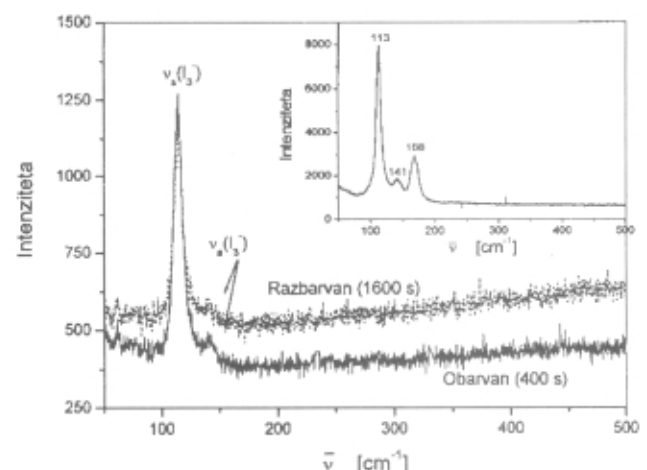
Resonančne ramanske (RR) spektre sklopov smo izmerili tako, da smo sevanje laserja fokusirali v redoks-elektrolit v EC-sklopu. Premer obsevane točke je bil do 10  $\mu\text{m}$ , snemali pa smo vzdolž 120 nm dolge linije. Za ramanske meritve smo pripravili sklope z večjo debelino plasti redoks-elektrolita (~30  $\mu\text{m}$ ) kot navadno (~10  $\mu\text{m}$ ), da bi lahko posneli RR-spektre bližje Pt-elektrodi. RR-spektre EC/AcOH-sklopa smo izmerili med ciklovoltametričnim elektrokemijskim merjenjem s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Vsak ciklovoltamogram smo začeli pri 0 V, nadaljevali do -2 V, do 2 V in nazaj do 0 V (slika 12). RR-spekter smo snemali vsakih 400 s po 120 s, kot je prikazano na sliki 12, tako da je vsak CV predstavljen s štirimi spektri – točkami na sliki 13. V značilnem RR-spekttru redoks-elektrolita (slika 14) najdemo simetrično valenčno nihanje ionov  $\text{I}_3^-$  ( $\nu_s(\text{I}_3^-)$ ) pri 111  $\text{cm}^{-1}$  z majhno ramo pri 141  $\text{cm}^{-1}$ , ki smo jo med našimi študijami DS PEC-celic /14/ že označili kot asimetrično valenčno nihanje ionov  $\text{I}_3^-$  ( $\nu_a(\text{I}_3^-)$ ).



Slika 13: Meritve in-situ resonančnih ramanskih spektrov EC/AcOH-sklopov med ciklovoltametričnim preskusom s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ : absolutna integralna intenziteta  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ , absolutna intenziteta ozadja pri 200  $\text{cm}^{-1}$  in relativna integralna intenziteta  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ . Črtkane linije označujejo posamezne CV-cikle. Vzbujevalna linija je bila pri 647,089 nm in moč laserja pod 5 mW.

Med ponavljanjem CV-meritev smo opazili majhne, vendar razločne spremembe v RR-spektrih. Na sliki 13 so prikazane absolutna integralna intenziteta traku  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ , absolutna intenziteta ozadja pri 200  $\text{cm}^{-1}$  in relativna integralna intenziteta traku  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  EC/AcOH-sklopa. Med katodnim delom CV od 0 do -2 V (prvi dve točki na sliki 13) je absolutna integralna intenziteta traku 111  $\text{cm}^{-1}$ , intenziteta ozadja pa pada. V tem delu CV je absolutna intenziteta ozadja precej velika (>300; slika 14), če jo primerjamo s spremembami v intenziteti traku 111  $\text{cm}^{-1}$ . Zato smo izračunali relativno integralno intenziteto traku 111  $\text{cm}^{-1}$  in le-ta se je v katodnem delu ciklovoltograma povečala, kar nakazuje tudi porast v koncentraciji ionov  $\text{I}_3^-$  v bližini Pt-elektrode. To se sklada z dejstvom, da je prišlo do interkalacije ionov  $\text{K}^+$  od elektrolita in elektronov od optično prepustne elektrode v plast  $\text{WO}_3$ , medtem ko so se na Pt-elektrodi presežni  $\text{I}^-$  pretvorili v  $\text{I}_3^-$  po reakciji  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ . Med razbarvanjem EC-sklopa (od 0 V do 2 V in nazaj do 0 V, slika 12; točke 3-5 na sliki 13; spekter razbarvanega stanja na sliki 14) je padla relativna integralna intenziteta traku 111  $\text{cm}^{-1}$ , kar nakaže znižanje koncentracije ionov  $\text{I}_3^-$  v bližini Pt-elektrode. Opisane spremembe so se ponavljale med celotnim snemanjem RR-spektrov (slika 13).

Zvečanje intenzitete ozadja RR-spektrov je povezano z Rayleighovim sipanjem, ki nastane zaradi povečane nehomogenosti merjenega vzorca in spremenjenega lomnega količnika. Že med našimi študijami DS PEC-celic /14/ smo ugotovili, da v redoks-elektrolitu pride do reverzibilnega obarjanja kristalitov KI s submikrometrijskimi dimenzijami. Večje kristale KI (tudi do velikosti 150 x 150  $\mu\text{m}$ ) smo opazili v tistih delih DS PEC-celic, kjer je bil redoks-elektrolit po dolgotrajni rabi celic uničen. Intenziteta ozadja v RR-spektrih je v primeru DS PEC-celic narasla, ko smo sklenili zunanji tokokrog celice. V spektrih se je poleg povečane intenzitete ozadja v širokem območju frekvenc in traku pri 111  $\text{cm}^{-1}$  pojavil še trak pri 167  $\text{cm}^{-1}$ , ki smo ga pripisali valenčnemu nihanju kompleksa  $\text{I}_2$  z matriko gelskega elektrolita ( $\nu_1(\text{I}_2\text{-ICS-PPG})$ ). Ko smo zunanji tokokrog prekinili, je intenziteta ozadja v RR-spektrih spet padla,



Slika 14: Resonančni ramanski spektri EC/AcOH-sklopa in-situ, izmerjeni med ciklovoltametričnim preskusom s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Prikazana sta RR-spektra, ki smo ju izmerili po 400 s (obarvan) in 1600 s (razbarvan). Na vrisani sliki je RR-spekter gela v istem sklopu, ki smo ga namenoma pokvarili s kronokulometrično interkalacijo pri -4 V, 60 s.

trak pri  $167\text{ cm}^{-1}$  pa ni bil več viden. Sklepali smo, da je v DS PEC-celicah prišlo do reverzibilnega nastajanja kristalov KI po reakciji  $\text{K}^+ + \text{I}_3^- \leftrightarrow \text{KI} + \text{I}_2\text{-ICS-PPG}$ .

Tudi v primeru hibridnega EC/AcOH-sklopa zmanjšanje absolutne intenzitete ozadja na začetku vsakega ciklovoltamograma (sliki 13, 14) nakazuje, da se koncentracija mikrokristalov KI s submikrometskimi dimenzijami (slika 11), ki se tvorijo v gelskem elektrolitu, v tem delu CV zmanjša. Ioni  $\text{K}^+$  se namreč interkalirajo v aktivno elektrokromno plast  $\text{WO}_3$ . V drugem delu CV (slika 12), v katerem poteka razbarvanje EC-sklopa, se mikrokristali KI ponovno tvorijo, kar lahko ugotovimo na osnovi zviševanja intenzitete ozadja in zmanjševanja relativne intenzitete traku  $111\text{ cm}^{-1}$  (sliki 13, 14). Tudi EC/VaOH-sklop kaže enake spremembe ozadja in simetričnega valenčnega nihanja ionov  $\text{I}_3^-$ .

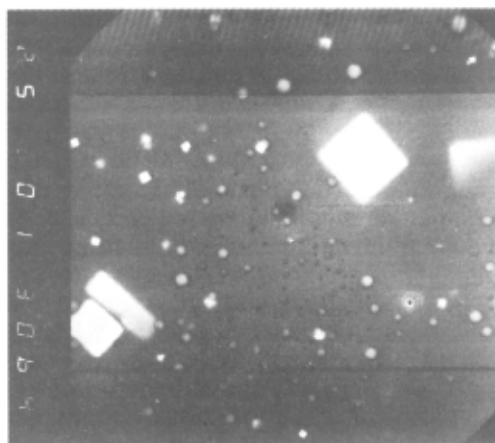
Obstoj mikrokristalov KI v EC/AcOH- oz. EC/VaOH-sklopu, ki še ni bil izpostavljen električnemu toku, ni kontradiktoren, saj zaradi nekoliko prevelike ionofobnosti PPG-verige v obeh redoks-elektrolitih mikrokristali nastanejo tudi v primeru, ko redoks sol sušimo na zraku, v EC-sklopu pa potekajo enake reakcije hidrolize in kondenzacije sola, ki se spreminja v gel. EC-sklopov namreč nismo zalepili in s tem zaščitili pred izhlapevanjem hlapnih organskih komponent.

Trak valenčnega nihanja  $\text{I}_2\text{-ICS-PPG}$  kompleksa pri  $167\text{ cm}^{-1}$  v RR-spektrih EC/AcOH-sklopov (slika 14) nismo opazili. Pojavil pa se je v RR-spektru redoks elektrolita v EC/AcOH sklopu, ki smo ga namenoma, da bi ga uničili, izpostavili prevelikemu potencialu (vstavek na sliki 14). Izvedli smo kronokulometrično obarvanje pri  $-4\text{ V}$  ( $> 60\text{ s}$ ), pri čemer je elektrolit razpokal, pa tudi obarvanje ni bilo več enakomerno in močno. V tem elektrolitu so se pojavili veliki kristali KI (slika 15) z dimenzijami med  $25$  in  $40\ \mu\text{m}$ , nastal je kompleks  $\text{I}_2\text{-ICS-PPG}$ , intenziteta ozadja RR-spektra pa je tudi močno zrasla.

#### 4 Sklep

Hibridni EC-sklopi ( $\text{WO}_3$ /gelski redoks-elektrolit/Pt) brez nasprotne elektrode z interkalacijskimi lastnostmi so korak naprej glede na njihovo enostavnost v primerjavi s standardno konfiguracijo baterijskih EC-sklopov. Zmanjšano je število aktivnih plasti, hitrost obarvanja/razbarvanja se poveča, uporabljen je redoks-elektrolit. Barvna učinkovitost hibridnih EC-sklopov je odvisna predvsem od lastnosti  $\text{WO}_3$ , saj je redoks elektrolit  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  le rahlo rumenkasto obarvan v vidnem delu spektra. Stabilnost opisanih hibridnih EC-sklopov lahko izboljšamo le z izboljšanjem stabilnosti redoks-elektrolitov, iz katerih pri geliranju v EC-sklopih počasi izhajajo hlapni reakcijski produkti hidrolize in kondenzacije.

Resonančna ramanska spektroskopija in-situ je zelo primerna tehnika za zaznavanje sprememb v koncentraciji ionov  $\text{I}_3^-$ . Porast relativne integralne intenzitete traku  $\nu_3(\text{I}_3^-)$  pri  $111\text{ cm}^{-1}$  ob Pt-elektrodi EC-sklopa smo povezali z reakcijo  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ , ki poteka ob Pt-elektrodi med interkalacijo ionov  $\text{K}^+$  od redoks-elektrolita in elektronov od optično prepustne  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -elektrode v optično aktivno tanko plast  $\text{WO}_3$  pri katodnih potencialih. Ob tem intenziteta ozadja, ki je posledica Rayleighovega sipanja, pade. Predvidevamo, da mikrokristali KI, ki nastanejo v EC-sklopu, oddajo ione  $\text{K}^+$ , ki se interkalirajo v plast  $\text{WO}_3$ .



Slika 15: SEM-posnetek kristalita KI pri 300-kratni povečavi. Veliki kristaliti nastanejo v redoks-elektrolitu po dolgotrajnem elektrokemijskem preskušanju ali po namernem uničenju sklopa.

#### Zahvala

Za skrbno pripravo redoks elektrolitov in hibridnih elektrokromnih sklopov se zahvaljujemo Heleni Spreizer. Dr. Andreasu Georgu lepa hvala za Pt-nanose na steklu. Delo je bilo opravljeno s finančno pomočjo Ministrstva za šolstvo, znanost in šport, Ljubljana (Projekt J1-2125-0104-00).

#### 5 Literatura

- /1/ B. Orel, A. Šurca, U. Opara Krašovec, Acta Chim. Slov. 45 (1998), 487
- /2/ U. Opara Krašovec, A. Šurca Vuk, B. Orel, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 73 (2002), 21
- /3/ A. Šurca, Vakuumist 19/1 (1999), 12
- /4/ C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- /5/ R. D. Rauh, Electrochim. Acta 44 (1999), 3165
- /6/ A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, B. Pihlar, J. Electrochem. Soc. 146 (1999), 232
- /7/ A. Šurca, S. Benčič, B. Orel, B. Pihlar, Electrochim. Acta 44 (1999), 3075
- /8/ A. Šurca Vuk, B. Orel, G. Dražič, Ph. Colomban, Monatshefte für Chemie 133 (2002), 889
- /9/ A. Šurca Vuk, B. Orel, G. Dražič, J. Solid State Electrochem. 5 (2001), 437
- /10/ A. Šurca Vuk, U. Opara Krašovec, B. Orel, Ph. Colomban, J. Electrochem. Soc. 148 (2001), H49
- /11/ C. F. Lin, C. L. Lin, L. C. Chen, K. C. Ho, 3<sup>rd</sup> ABA International Conference, June 16 – 20, 2002. Abstracts, Advanced Batteries and Accumulators – 3<sup>rd</sup>, University of Technology Brno, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno, 2002
- /12/ B. O'Reagan, M. Grätzel, Nature 357 (1991), 732
- /13/ P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 6 (1996), 511
- /14/ U. Lavrenčič Štangar, B. Orel, A. Šurca Vuk, G. Sagon, Ph. Colomban, E. Stathatos, P. Lianos, sprejeto v J. Electrochem. Soc.
- /15/ Z. Kebede, S. E. Lindquist, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 57 (1999), 259
- /16/ U. Lavrenčič Štangar, N. Grošelj, B. Orel, Ph. Colomban, Chem. Mater. 12 (2000), 3745
- /17/ U. Opara Krašovec, A. Šurca Vuk, B. Orel, Electrochim. Acta 46 (2001), 1921
- /18/ U. Opara Krašovec, B. Orel, A. Šurca, N. Bukovec, R. Reinfeld, Solid State Ionics 118 (1999), 195
- /19/ S. Benčič, B. Orel, A. Šurca, U. Lavrenčič Štangar, Sol. Energy 68 (2000), 499
- /20/ R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood, New York, 1990