

УДК 538.975: 544.032.52

О механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия

О. Я. Березина, П. П. Борисков, С. В. Бурдюх, Е. В. Мошкина,
А. Л. Пергамент, Д. С. Яковлева

В работе представлены результаты исследования электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$), полученных золь-гель методом. Предлагаются модельные представления о механизме реализации данного эффекта, основанные на гипотезе о частичном преобразовании слоев оксидной фазы во фрагменты высших поливанадиевых кислот. Приведены данные инфракрасной спектроскопии для исходных и окрашенных пленок. Представлены результаты квантово-механического расчета прочности связей в цепочках ванадий-кислородных октаэдров.

PACS: 72.40.+w, 73.43.Cd

Ключевые слова: электрохромный эффект, пентаоксид ванадия, инфракрасная спектроскопия, химические связи, квантово-механические расчеты.

Введение

В современной физической электронике особое внимание уделяется хромогенным материалам, т. е. материалам, в которых проявляются электро-, фото- или термохромные эффекты. В частности, электрохромные материалы, способные менять свои оптические свойства под действием электрического поля, перспективны с точки зрения применения их при изготовлении таких устройств, как «умные» стекла и «умная» бумага, гибкие дисплеи и тонкопленочные сенсоры. Особенно перспективными в этом плане могут быть системы с твердыми электролитами.

К электрохромным материалам относится целый ряд оксидов переходных металлов (например, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 и др.), а также некоторые органические соедине-

ния (красители, проводящие полимеры). Так называемый «классический» электрохромный эффект (ЭХЭ), хорошо описанный в литературе, протекает в контакте с электролитом и связан с инжекцией и экстракцией катионов (водорода, щелочных металлов) под действием электрического поля.

Особенностью электрохромного эффекта, описанного в данной статье, является то, что для его реализации не требуется электролит, и поэтому он называется внутренним электрохромным эффектом (ЭХЭ). Ранее нами уже сообщалось об обнаружении и исследовании этого эффекта в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$), полученных расплавленным золь-гель методом [1—3] и имеющих слоистую структуру, в которой слои образованы цепочками ванадий-кислородных октаэдров и связаны между собой молекулами воды [4, 5]. Однако до сих пор не был представлен обоснованный механизм протекания данного явления.

Целью данной работы является исследование электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$), полученных золь-гель методом и формирование модельных представлений о механизме реализации данного эффекта, основанных на гипотезе о частичном преобразовании слоев оксидной фазы во фрагменты высших поливанадиевых кислот.

Березина Ольга Яковлевна, доцент.

Борисков Петр Петрович, доцент.

Бурдюх Сергей Васильевич, аспирант.

Мошкина Елена Викторовна, доцент.

Пергамент Александр Лионович, профессор.

Яковлева Дарья Сергеевна, ст. преподаватель.

Петрозаводский государственный университет.

Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,

пр. Ленина, 33.

Тел. (814-2) 71-10-29. E-mail: darinaj@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17 мая 2016 г.

© Березина О. Я., Борисков П. П., Бурдюх С. В., Мошкина Е. В.,
Пергамент А. Л., Яковлева Д. С., 2016

Теоретический анализ

Известно, что наиболее вероятной причиной изменения окраски электрохромного материала при электрополевом воздействии является образование того или иного вида бронз. Так, например, для пленок триоксида вольфрама WO_3 в протоно-содержащем электролите это могут быть вольфрамовые бронзы состава H_xWO_3 (где $x \leq 0,6$) [6]. Для пленок чистого пентаоксида ванадия V_2O_5 причиной изменения их окраски может быть образование водородованадиевых бронз $H_xV_2O_5$ [7], которые представляют собой структуры внедрения водорода, щелочного или щелочноземельного металла в кристаллическую решетку V_2O_5 . При этом часть атомов ванадия, соответствующая доле x внедрившихся атомов, переходит из пятивалентного в четырехвалентное состояние, что приводит к увеличению электронной проводимости материала. Однако нами было показано, что в случае внутреннего ЭХЭ в гидратированном пентаоксиде ванадия, ванадиевые бронзы не образуются.

Так, например, в работе [8] показано увеличение коэффициента пропускания $T(\lambda)$ в окрашенной пленке и сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область спектра, в то время как при «классическом» электрохромном эффекте пропускание в пленке уменьшается, а сдвиг края собственного поглощения наблюдается в ультрафиолетовую область спектра [9]. В работе [10] нами обнаружено увеличение импеданса $Z(f)$ окрашенной пленки по сравнению с исходной, что также ставит под сомнение возможность образования бронзы в результате описываемого эффекта, поскольку в таком случае проводимость пленки после окраски возростала бы.

На основании полученных результатов, нами было выдвинуто предположение о возможном образовании в области окраски ионов высших поливанадиевых кислот, в частности, дека- ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$) и гекса- ($[V_6O_{17}]^{4-}$) ванадат-ионов, придающих красный цвет растворам и соединениям, в состав которых они входят. По нашему мнению, в электрическом поле происходит диссоциация молекул H_2O в водной фазе межслоевого пространства ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и движение ионов H^+ к катоду, возле которого создается область с пониженным pH -фактором среды. Протоны, разрывая связи в ванадий-кислородных цепочках октаэдров, способны образовывать фрагменты высших поливанадиевых кислот. Данные соединения нестабильны, что может объяснять способность пленки восстанавливаться и обратимость электрохромного эффекта.

Для проверки этой гипотезы были сняты ИК-спектры для исходной и окрашенной пленок, а также проведен квантово-механический расчет

прочности связей в ванадий-кислородных октаэдрах, моделирующих слои пленки ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия.

Экспериментальная часть

Для реализации электрохромного эффекта пленка ксерогеля на стеклянной подложке помещается в двухэлектродную планарную систему с прижимными точечными электродами. Пленки толщиной 1,5—2,5 мкм имеют темно-коричневый цвет. При приложении небольшой разности потенциалов $U = 10—12$ В вокруг отрицательного электрода появляется и начинает радиально увеличиваться в размерах ярко-красное пятно [3]. При перемене полярности пятно исчезает и вновь появляется у отрицательного электрода. Кроме того, окрашенная пленка, оставленная на воздухе, способна восстановить свой внешний вид в течение нескольких часов.

Для получения ИК-спектров пленок использовался ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801», имеющий спектральный диапазон достоверных измерений $550—5500$ cm^{-1} , предельный $470—6200$ cm^{-1} , погрешность измерения положения пиков составляла $\pm 0,05$ cm^{-1} . Качественный анализ спектров проводился с помощью программы ZAIR, которая поддерживает возможность сравнения полученного экспериментального спектра в спектральных библиотеках, содержащих информацию практически для любого известного химического соединения или вещества.

Для осуществления квантово-механического расчета использовался пакет программ Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System), являющихся одними из самых популярных для теоретического исследования свойств химических систем. Расчет проводился методом молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) в приближении теории функционала плотности, который позволял оценить прочность связей в ванадий-кислородных октаэдрах пленки ксерогеля. Для оценки прочности связей использовались два критерия: порядок связи и уровень заселенности перекрывания по Малликену. Для расчетов был смоделирован молекулярный кластер V_2O_5 , основой для создания которого являлись кристаллические структуры $V_2O_5 \cdot n(H_2O)$ с длинами связей и углами между атомами V–O по данным работ [11, 12]. Кластер содержал 150 атомов, что составляет 36 ванадий-кислородных октаэдров (см. рис. 1), при этом насыщение оборванных связей V–O по границе фрагмента осуществлялось элементами четвертого периода, проявляющих устойчивую (или квазиустойчивую) валентность +2 и +3 в соединениях с кислородом Cr, Mn, Fe, Co и Ni.

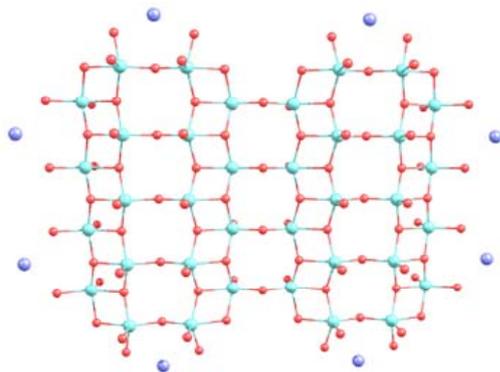


Рис. 1. Расчетный кластер (заряд — 0, мультиплетность — 1) $M_8V_{36}O_{102}$ (M — Ca, Cr, Mn, Fe, Co и Ni).

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты инфракрасной спектроскопии для исходной и окрашенной пленки. На спектрах не обнаружено измене-

ний, характерных для образования бронзы $H_xV_2O_5$. Отмечается только разница в интенсивности пиков, но не в изменении их положений. Идентификация пиков проводилась на основе литературных данных. Пик поглощения с центром в области 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул воды $\delta(H_2O)$. Пик в области 1090 см^{-1} принадлежит кремниевой подложке и к материалу пленки отношения не имеет. Слабовыраженный пик на 1008 см^{-1} соответствует максимуму колебаний короткой связи $V^{5+} = O$, а пик поглощения на 983 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ванадий-кислородных связей $\nu_s(V^{4+} = O)$. Пик поглощения на 918 см^{-1} характеризует водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия ($V-O\cdots H$). Пики с центрами около 765 см^{-1} и 535 см^{-1} известны как асимметричные и симметричные валентные колебания мостиковых связей ($V-O-V$) в ванадий-кислородных октаэдрах.

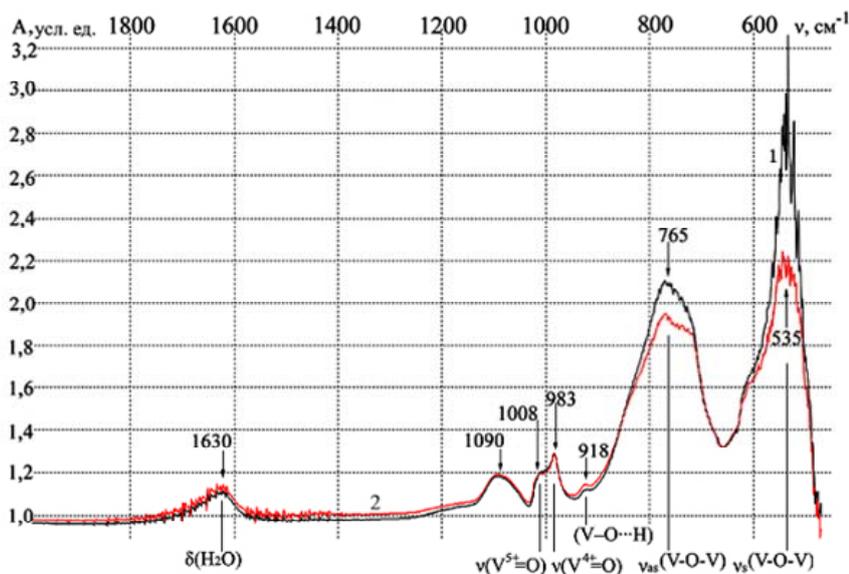


Рис. 2. ИК-спектр поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$: 1 — до окраски (черная кривая) и 2 — после (красная кривая) в интервале $400\text{—}2000\text{ см}^{-1}$.

Анализ пиков показал, что наибольшие изменения произошли в области двух последних пиков на 765 см^{-1} и 535 см^{-1} . Уменьшение их интенсивности указывает на появление большого количества дефектов именно в области мостиковых связей ($V-O-V$). По нашему мнению, это может быть связано с разрывами этих связей под действием протонов, перемещающихся под действием электрического поля из межслоевого пространства в слои оксидной фазы.

Большое количество разрывов в мостиках подтверждается квантово-механическим расчетом. С помощью квантово-механических расчетов с использованием программы Gamess установлено [13], что прочность мостиковых связей ($V-O-V$) в V_2O_5 октаэдрах по критерию заселенности уровней перекрывания атомных орбиталей слабее, чем в граневых и вершинных связях (см. рис. 3), по-

этому при внедрении протонов энергетически выгодным является образование не бронз $H_xV_2O_5$, а поливанадиевых кислот, в частности, соединений типа гексаванадиевой $H_4V_6O_{17}$ ($3V_2O_5 \cdot 2H_2O$) кислоты или декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$ ($5V_2O_5 \cdot 3H_2O$).

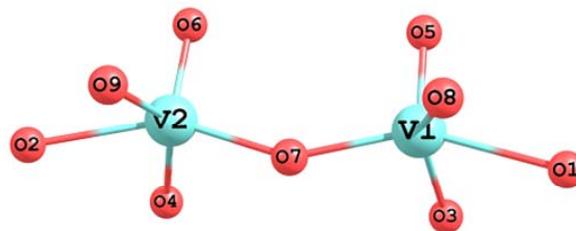


Рис. 3. Положение расчетных октаэдральных связей в кластере: $V-O^I$ — мостиковая связь ($V2-O7$ или $V1-O7$); $V-O^2$ — граневая связь в основании ($V2-O4$ или $V1-O3$); $V-O^3$ — связь в вершине ($V2-O6$ или $V1-O5$).

Дальнейший анализ результатов проводили, учитывая химические свойства пентавалентного ванадия. Важной особенностью пентаоксида ванадия является его способность образовывать различные ванадиевые кислоты, в том числе поливанадиевые, в кислой среде. В нашем случае повышенная кислотность возникает в прикатодной области за счет увеличения концентрации протонов. В свою очередь, под действием протонов за счет разрывов мостиковых связей, от границ кристаллитов могут отделяться различные ванадатионы и вступать в реакцию с протонами, образуя более сложные соединения, а именно, фрагменты молекул высших поливанадиевых кислот, придающих пленке образца красный цвет. Получившиеся соединения образуют метастабильные кластеры в слоях оксидной фазы, которые легко разрушаются при перемене полярности.

Заключение

Проведенные в работе теоретические и экспериментальные исследования тонких пленок ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$) позволили сформировать модельные представления о механизме внутреннего электрохромного эффекта, основанные на гипотезе о разрыве мостиковых связей V-O-V между ванадий-кислородными октаэдрами в цепочках V_2O_5 под воздействием протонов, образующихся в результате диссоциации воды в межслоевом пространстве ксерогеля. Данная гипотеза подтверждается квантово-механическим расчетом и представляется нам наиболее обоснованной и объясняющей изменение оптических и электрофизических свойств пленки ксерогеля пентаоксида ванадия под действием электрического поля.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В. Б. Пикулеву за помощь в проведении некоторых экспериментов и при обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012—2016 годы, Минобрнауки РФ по Государственному заданию № 2014/154 (НИР № 1426) и гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-00135).

ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова Е. Л., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б., Гаврилова Д. С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 15.
2. Pergament A. L., Kazakova E. L., Stefanovich G. B. // J. Phys. D: Appl Phys. 2002. Vol. 35. No. 17. P. 2187.
3. Kazakova E., Berezina O., Kirienko D., Markova N. // Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 7.
4. Захарова Г. С. Дисс. на соискание ст. доктора хим. наук. 2007.
5. Виниченко Д. А., Зломанов В. П., Васильев В. А., Серегин Д. С., Березина О. Я. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 330.
6. Гуртов В. А., Райкерус П. А., Малиненко В. П. Физика окисных пленок. — Петрозаводск: ПетрГУ, 1988.
7. Гаврилюк А. И., Чудновский Ф. А. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. № 4. С. 174.
8. Березина О. Я., Кириенко Д. А., Ключкова Т. А., Яковлева Д. С. // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2013. № 6. С. 107.
9. Najdoski M., Koleva V., Samet A. // The Journal of Physical Chemistry. 2014. Vol. 118, No. 18. P. 9636.
10. Яковлева Д. С., Малиненко В. П., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 75.
11. Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., von Kr. mer S., Georen P. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 3046.
12. Granqvist C. G. // Solar Energy Materials. 1991. Vol. 22. No. 2–3. P. 107.
13. Яковлева Д. С. Дисс. канд. ф.-м.н. Петрозаводск. 2015.

Model conception of the internal electrochromic effect mechanism in hydrated vanadium pentoxide

O. Y. Berezina, P. P. Boriskov, S. V. Burdyukh, E. V. Moshkina,
A. L. Pergament, and D. S. Yakovleva

Petrozavodsk State University
33 Lenin str., Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910, Russia
E-mail: darinaj@mail.ru

Received May 17, 2016

The paper presents the results of studies of the electrochromic effect in thin films of hydrated vanadium pentoxide xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1.6—1.8$) obtained by the sol-gel method. A model conception pro-

poses the mechanism of this effect based on the hypothesis about partial transformation of the oxide layer phase into fragments of higher poly-vanadic acids. The infrared spectroscopy data for initial and colored films are presented. The results of quantum-mechanical calculations of the bond strength in the chains of vanadium-oxygen octahedra are reported.

PACS: 72.40.+w, 73.43.Cd

Keywords: electrochromic effect, vanadium pentoxide, IR spectroscopy, chemical bonds, quantum-mechanical calculations.

REFERENCES

1. E. L. Kazakova, A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, and D. S. Gavrilova, *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granicy* **3**, 15 (2001).
2. A. L. Pergament, E. L. Kazakova, and G. B. Stefanovich, *J. Phys. D: Appl. Phys* **35**, 2187 (2002).
3. E. Kazakova, O. Berezina, D. Kirienko, and N. Markova, *Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing* **2**, 7 (2014).
4. G. S. Zakharova, Dissertation, Doctor of Sci. in Chemistry. 2007.
5. D. A. Vinichenko, V. P. Zlomanov, V. A. Vasil'ev, D. S. Seregin, and O. Y. Berezina, *Inorganic Materials* **47**, 279 (2011).
6. V. A. Gurtov, P. A. Raikerus, V. P. Malinenko, *Physics of Oxide Films* (PetrSU, Petrozavodsk, 1988).
7. A. I. Gavriiliuk and F. A. Chudnovskii, *Sov. Pis'ma v ZhTF* **3**, 174 (1977).
8. O. Y. Berezina, D. A. Kirienko, T. A. Klochkova, and D. S. Yakovleva, *Uchen. Zapiski Petrozavodsk. Gos. Univer.*, No. 6, 107 (2013).
9. M. Najdoski, V. Koleva, and A. Samet, *The Journal of Physical Chemistry* **118**, 9636 (2014).
10. D. S. Yakovleva, V. P. Malinenko, A. L. Pergament, and G. B. Stefanovich, *Tech. Phys. Lett.* **33**, 75 (2007).
11. C. G. Granqvist, S. Green, G. A. Niklasson, N. R. Mlyuka, S. von Kr. mer, and P. Georen, *Thin Solid Films*, **518**, 3046 (2010).
12. C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials* **22**, 107 (1991).
13. D. S. Yakovleva, Dissertation, PhD in Phys. and Math. (2015, Petrozavodsk).