

УДК 548.73

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХРОМНОМ ПРОЦЕССЕ В ОКИСЛЕ ВОЛЬФРАМА

Л. А. Алешина, Л. Я. Березин, Н. Б. Инюшин,
В. П. Малиненко, А. Д. Фофанов

При электрохромном процессе исходная ромбическая фаза кристаллического нетекстурированного окисла вольфрама претерпевает последовательные переходы в тетрагональную и кубическую структуры. Показано, что при окрашивании на 2-й волне возникает смесь тетрагональной и кубической фаз, находящихся в соотношении 3 : 1. Этим переходам соответствуют пики на потенциодинамических кривых цикла окрашивание—обесцвечивание. В процессе поляризации и структурных превращений наблюдается накопление (или неполное выведение) водорода из структуры WO_3 , что приводит к образованию наряду с исходной фаз H_xWO_{3-x} и $H_xWO_{3-x} \cdot nH_2O$, накопление которых ухудшает электрохромные свойства материала при циклической поляризации.

В работах [1, 2] проводится анализ структурных переходов в окислах вольфрама. Интерес к этому вопросу обусловлен как перспективой практического использования WO_3 в качестве электрохромного материала, так и многообразием структурных видов, которые возникают при различных способах получения. В процессе эксплуатации электрохромных дисплеев происходит последовательная трансформация структуры. Обнаружено, что электрохромные характеристики WO_3 зависят как от текстуры [3], так и от способа получения [4]. Слои, полученные электрохимическим окислением вольфрама, не текстурированы и сохраняют преимущества электрохимического метода получения [5, 6].

При изучении электрохромного окислительно-восстановительного процесса широко применяется метод вольт-амперных характеристик при равномерном изменении потенциала образца в электролите. Обращает на себя внимание тот факт, что вольт-амперные кривые поликристаллических образцов, полученных различными методами, имеют «волны» [7, 8], тогда как у аморфных образцов они, как правило, не наблюдаются. Наличие волн указывает, что электрохромная реакция имеет явно выраженные стадии.

С точки зрения возможности длительного функционирования электрохромных приборов важным вопросом является изменение структуры рабочих слоев после большого числа циклов окрашивания—обесцвечивания. Это связано с деградацией электрохромных материалов в процессе работы, ограничивающей возможность их использования [9].

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования электрохромного триоксида вольфрама, полученного анодным окислением, и прослеживаются те структурные изменения, которые возникают и накапливаются при электрохромных процессах, приводя материал к постепенному изменению и в конечном итоге утрате электрохромных свойств.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Оксиды WO_3 были получены в аморфном состоянии анодным окислением вольфрама в электролите на основе диметилформамида и борной кислоты. Напряжение анодирования составляло 250 В. Затем образцы термообрабатывались на воздухе при 623 К в течение 30 мин. Толщина полученных пленок 500 нм.

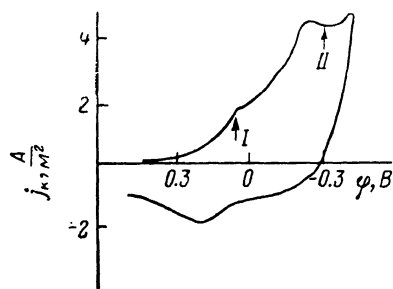


Рис. 1. Вольт-амперная кривая одного цикла окрашивания—обесцвечивания.

Образцы рентгенографировались на аппарате ДРОН-3.0 на излучении CuK_{α} , монохроматизированном кристаллом пиролитического графита. Монохроматор был установлен в отраженном пучке. Исползованная схема регистрации позволила полностью исключить β -линии и фон, возникающий на рентгенограмме от непрерывного спектра и флюоресценции L -серии вольфрама, которая возбуждается непрерывным и характеристическим спектрами падающего излучения. Электрохромное

окрашивание и обесцвечивание пленок производилось в 38 %-ном растворе H_2SO_4 . Потенциал образцов измерялся относительно хлорсеребряного электрода. На рис. 1 приведена вольт-амперная кривая одного цикла окрашивания—обесцвечивания, измеренная в режиме изменения потенциала. Рентгенографировались образцы, прошедшие первую волну окраски до $\varphi = \pm 0.05$ В и вторую волну до $\varphi = -0.3$ В. В этом случае окрашивание производилось изменением потенциала образца с постоянной скоростью 2 мВ/с от исходного равновесного $\varphi_{р0}$ до указанных.

Всего было проведено по 3 цикла окрашивания на каждой волне с последующим обесцвечиванием в лабораторных условиях и исследованием кинетики обесцвечивания.

Кроме того, исследовались образцы, обесцвеченные в электролите выдержкой при $\varphi_{р0}$ до спада тока к нулевому значению, и образцы, прошедшие $5 \cdot 10^5$ циклов переключения от $\varphi_A = 1.0$ В до $\varphi_K = 0.0$ В с частотой 1 Гц. Длительности полного обесцвечивания образца в естественных условиях составляли 5 сут для образца, окрашенного на 1-й волне, и 17—20 сут для образца, окрашенного на второй волне.

Индексирование рентгенограмм, расчеты периодов кристаллической решетки и интенсивностей отражений производились по программам пакета X-RAY, созданного в ПГУ и реализованного на ЭВМ СМ-4.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2, а, б приведены штрих-диаграмма исследуемого образца WO_3 и штрих-диаграмма, рассчитанная для ромбической фазы WO_3 , пр. гр. *R3m*. Базис ячейки $[10]$: 4 атома W занимают положения (d) с координатами $1/4, y, z; 3/4, \bar{y}, \bar{z}; 1/4, 1/2 + y, \bar{z}; 3/4, 1/2 - y, z$, где $y = 1/32, z = 1/16$; 12 атомов кислорода находятся в трех неэквивалентных позициях: 4 (d) , где $y = 9/32, z = 0$; 4 (d) , где $y = 1/32, z = 9/16$; 4 (a) : $000, 1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 0, 0 \ 1/2 \ 0$.

Периоды решетки были приняты равными значениям, рассчитанным для исследуемого образца (табл. 1). Нужно отметить, что a, b, c из исходного состояния образца укладываются в интервал величин, приведенных в литературе для ромбического WO_3 (табл. 2). Влияние тепловых колебаний учитывалось при расчете теоретических интенсивностей отражений исходя из данных работ $[13-15]$.

Окрашивание на 1-й волне приводит к смещению ряда отражений (рис. 2) на рентгенограмме; в частности, результат такого смещения про-

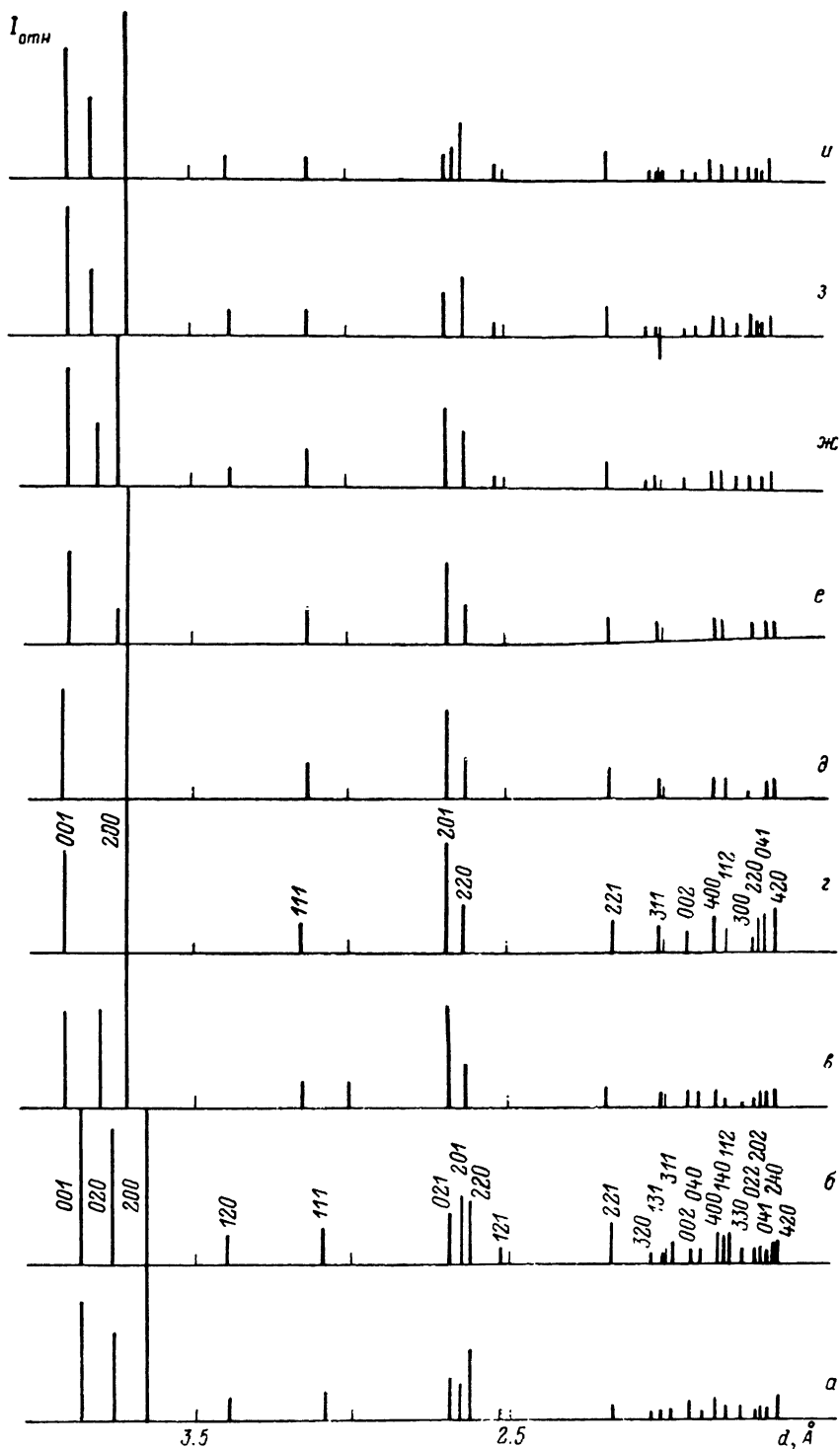


Рис. 2. Штрих-диаграммы исходного образца (*a*), ромбической фазы WO_3 (*б*), окрашенного образца (*з*), тетрагональной фазы WO_3 (*жс*), через 3 (*д*), 5 (*е*), 10 (*ж*) и 17 сут (*з*) обесцвечивания и образца, обесцвеченного в электролите (*у*).

Таблица 1

Периоды решетки исследуемых окислов WO_3 на различных этапах окрашивания—обесцвечивания. $\Delta = 5 \cdot 10^{-4}$ нм

Состояние образца	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм
Исходное	0.7310	0.7518	0.3840
Окрашивание на 1-й волне	0.7348	0.7512	0.3843
обесцвечивание			
3 сут	0.7316	0.7523	0.3839
5 сут	0.7310	0.7515	0.3838
Окрашивание на 2-й волне			
куб.	0.7546		
тет.	0.7396		0.3882
3 сут	0.7396		0.3882
5 сут	0.7383		0.3875
10 сут	0.7372	0.7465	0.3855
тет.	0.7396		0.3858
17 сут	0.7313	0.7518	0.3846
ром.			
Обесцвечивание в электролите сразу после окрашивания на 2-й волне	0.7342	0.7523	0.3841
После циклирования, $5 \cdot 10^5$ циклов	0.7298	0.7523	0.3835

является на картине рассеяния в области первого триплета (200), (020), (001) рентгенограммы (рис. 3) и в резком возрастании периода *a* элементарной ячейки (табл. 1). Изменения в значениях *b* и *c* сравнимы с погрешностью. Через трое суток величина *a* уменьшается, сопровождаясь некоторым возрастанием *b*. После истечения 5 сут образец полностью обесцвечивается и значения периодов решетки возвращаются к исходным. Восстанавливается и картина рассеяния (рис. 3). Периоды решетки окрашенного на 1-й волне образца не выходят за пределы литературных данных для ромбической модификации WO_3 (табл. 2).

При окрашивании на 2-й волне вид рентгенограммы изменяется более резко. Наряду со смещением отражений наблюдаются изменение интенсивностей и исчезновение ряда линий (рис. 2, *в*). В целом рентгенограмма окрашенного образца становится идентичной рентгенограмме тетрагональной фазы WO_3 (рис. 2, *г*), но на ней присутствуют три отражения, не характерные для тетрагонального окисла WO_3 (рис. 2, *е*).

Таблица 2

Периоды кристаллической решетки фаз WO_3 и вольфрамородородных бронз

Модификация	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Ссылка
Ромбическая WO_3	0.728	0.748	0.382	[10]
	0.7384	0.7512	0.3846	ASTM 20—1324
	0.7341	0.7546	0.3837	[2]
	0.7340	0.7546	0.3864	[11]
Тетрагональная WO_3	0.7425		0.3915	[2]
	0.525		0.391	
Ромбическая $H_{0.1}WO_3$	0.7247	0.7502	0.3844	ASTM 6—210
Тетрагональная $H_{0.1}WO_3$	0.737		0.388	[12]
	0.5207		0.3869	ASTM 23—1448
$H_{0.23}WO_3$	0.74		0.387	
	0.52285		0.3881	ASTM 20—483
	0.7394		0.3881	
$H_{0.33}WO_3$	0.3777		0.373	ASTM 23—1449
	0.3751		0.3796	ASTM 6—706
Кубическая $H_{0.5}WO_3$	0.3755			ASTM 6—707
	0.7562			[13]

Через трие суток обесцвечивания на рентгенограмме остаются только отражения, индицируемые на основе тетрагональной решетки (рис. 2, *д*). По истечении 5 сут тетрагональная структура сохраняется, но значения периодов уменьшаются (табл. 1). Через 10 сут начинает восстанавливаться ромбическая фаза, о чем свидетельствуют изменения рентгенограммы (рис. 2, *е*; *ж*). Сосуществующие ромбическая и тетрагональная фазы имеют значения периодов решетки, приведенные в табл. 1.

Через 17 сут рентгенограмма образца (рис. 2, *з*) в основном соответствует ромбической фазе WO_3 . Периоды решетки отличаются от значений, характерных для исходного состояния, в пределах точности определения, однако отражение (201) на рентгенограмме отсутствует (рис. 2, *з*).

Описанные выше результаты полностью воспроизводятся на первом и втором цикле окрашивания—обесцвечивания. На третьем цикле некоторое отличие наблюдается после 17 сут обесцвечивания: наряду с ромбической фазой WO_3 возникают участки $WO_3 \cdot 2H_2O$; на рентгенограмме образца, обесцвеченного в течение 17 сут после третьего цикла, появляется самое интенсивное отражение этой фазы (010) ($d=0.71$ нм, $I_{отн}=5\%$).

Исследовались также образцы, обесцвеченные в электролите непосредственно после рентгенографирования образца в окрашенном состоянии, и образцы, прошедшие $5 \cdot 10^5$ циклов переключения при $\varphi_K=0$, $\varphi_A=1$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Рентгенограмма обесцвеченного в электролите образца (рис. 2, *и*) отличается от рентгенограммы исходного образца формой первого триплета (рис. 3) и смещением ряда отражений: при обесцвечивании в электролите значение периода a решетки ромбической фазы остается завышенным по сравнению с соответствующим значением в исходном состоянии (табл. 1).

Для образцов, прошедших $5 \cdot 10^5$ циклов переключения, характерно наличие на рентгенограмме размытых отражений (010) фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$ и (020) фазы $WO_3 \cdot H_2O$. Относительная интенсивность этих линий лежит в пределах от 5 до 10% для каждой из фаз.

Периоды решетки для ромбической фазы WO_3 образцов после $5 \cdot 10^5$ циклов переключения приведены в табл. 1. Наблюдается некоторое уменьшение значения a по сравнению с исходным состоянием.

3. Обсуждение результатов

Величины периодов решетки исходной ромбической WO_3 укладываются в интервал значений, приведенных в литературе (табл. 2). Известно [2, 3, 16], что ромбическая фаза WO_3 стабильна при T выше 613 К. Исследуемые окисные слои были получены термообработкой аморфного окисла, структурную формулу которого обычно записывают $WO_{3-x} \times nH_2O$ [17]. При использованном режиме термообработки процесс дегидратации окисла протекает не полностью и остатки H_2O стабилизируют ромбическую структуру.

При окрашивании на 1-й волне ромбическая структура сохраняется, но возрастает период a . Уменьшение b хотя и почти не выходит за пределы погрешности эксперимента, но уверенно воспроизводится при каждом последующем цикле. Окисел приобретает слабую голубую окраску. Значения периодов элементарной ячейки окрашенного окисла выше,

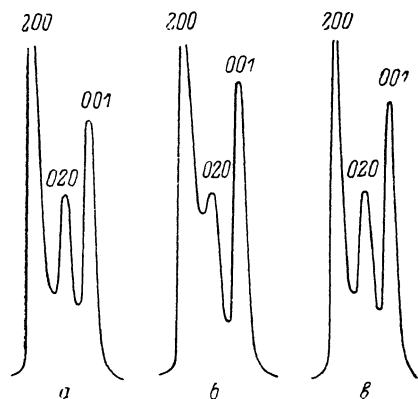


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеяния в области триплета (200), (020), (001).

a — исходное состояние образца, *b* — окрашен на 1-й волне, *c* — обесцвечен.

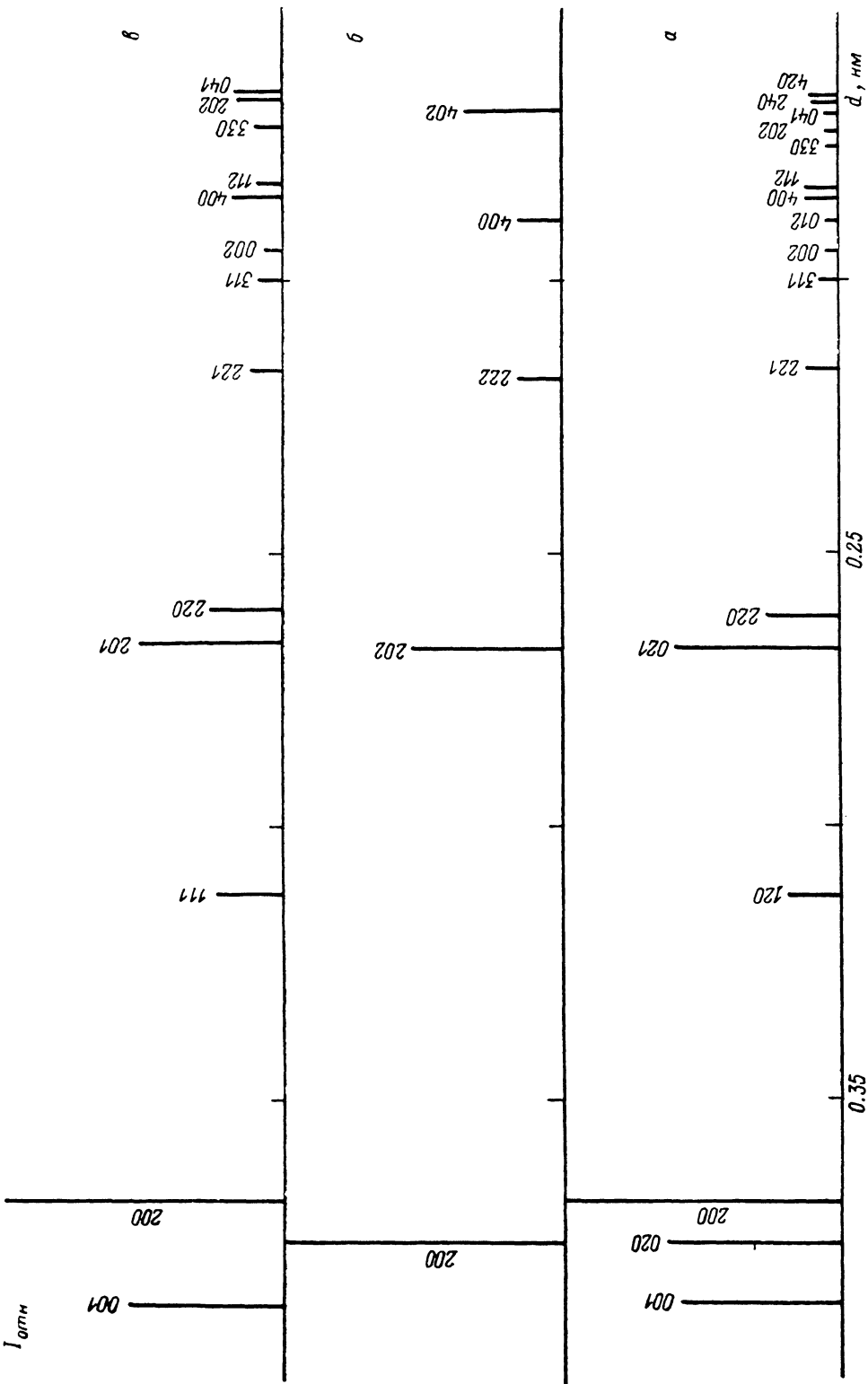


Рис. 4. Штрих-диаграммы окрашенного на 2-й волне образца (а), кубической фазы WO_3 (б), тетрагональной фазы WO_3 (с).

чем известно из литературы (табл. 2) для ромбической $H_{0,1}WO_3$. Возрастание a и уменьшение b свидетельствуют о том, что окисел на 1-й волне насыщается водородом до значений, при которых при повышении напряжения должен происходить переход в тетрагональную фазу $H_{0,1}WO_3$, а затем $H_{0,23}WO_3$ (табл. 1, 2).

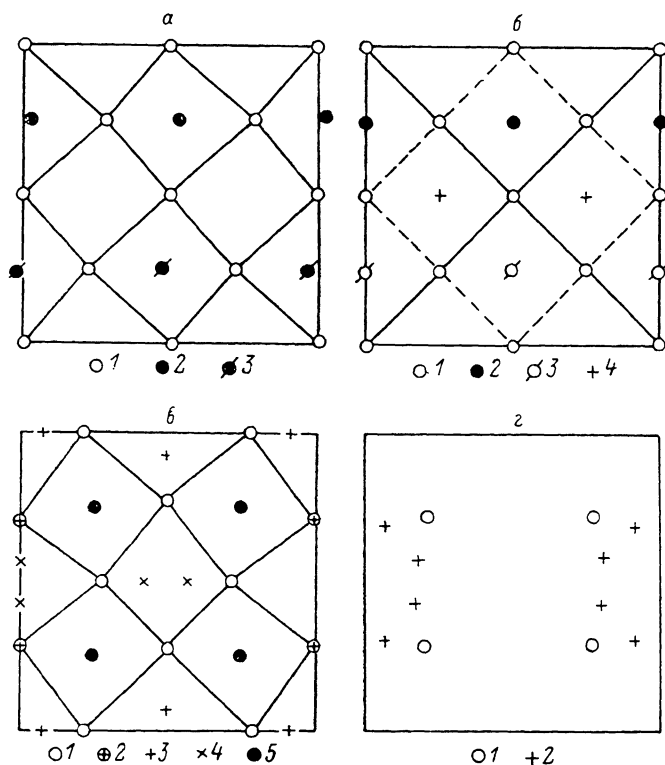


Рис. 5. Расположение атомов: в плоскости ab ромбической фазы (а), в плоскости ab тетрагональной фазы $H_{0,23}WO_3$ (б), в плоскости ab кубической фазы $H_{0,53}WO_3$ (в), в плоскости ac кубической фазы $H_{0,53}WO_3$ (г).

а: 1 — O; 2 и 3 — W, $z=0.0625$ и -0.0625 ; б: 1 — O; 2 и 3 — W, $z=0.06$ и -0.06 ; 4 — H; в: 1 и 2 — O, $z=0.034$ и -0.0342 ; 3 и 4 — H, $z=0.0635$ и -0.0625 ; 5 — W; г: 1 — O, 2 — H.

Анализ рентгенограммы окрашенного на 2-й волне окисла позволяет утверждать, что окисел, имеющий темно-синий цвет, состоит из двух фаз — кубической и тетрагональной. На рис. 4 приведены штрих-диаграммы окрашенного на 2-й волне образца, тетрагональной фазы WO_3 с $a=0.7396$ нм, $c=0.3882$ нм и кубической фазы с $a=0.7546$ нм.

Таблица 3

Координаты атомов в ячейке $H_{0,53}WO_3$. Пространственная группа $Im\bar{3}$ [13]

Атом	Позиция	x	y	z	V , нм ⁻³	Число атомов на 1 вл. яч.
H (1)	24 (g)	0	0.073	0.314	5.0	2.12
H (2)	24 (g)	0	0.186	0.427	5.0	2.12
O	24 (g)	0	0.2158	0.2842	1.0	24
W	8 (c)	0.25	0.25	0.25	0.7	8

Известно [16], что структура всех модификаций WO_3 представляет собой искаженный тип ReO_3 и состоит из связанных углами кислородных октаэдров, в центре которых находится атом W. При переходе от одной

модификации к другой изменяются углы связи между октаэдрами, т. е. углы в цепочках W—O—W. На рис. 5, а показано расположение атомов в плоскости *ab* ромбической фазы. Атомы W и часть атомов кислорода смещены из положений, соответствующих идеальной ReO_3 , как в плоскости *ab*, так и перпендикулярно ей. При внедрении H происходит переход к тетрагональной фазе (рис. 5, б): атомы кислорода занимают положения, соответствующие идеальной структуре, а атомы W смещены только в плоскости, перпендикулярной *ab*. Тетрагональная решетка WO_3 обычно описывается элементарной ячейкой, на которую приходится 2 атома W и 6 атомов O (рис. 5, б). Пространственная группа $P4/nmn$, базис: 2W (0, 1/2 z_1), (1/2 0 \bar{z}_1); 2O (0 1/2 z_2), (1/2 0 \bar{z}_2); 4O (1/4 1/4 0), (3/4 3/4 0), (1/4 3/4 0), (3/4 1/4 0); $z_1=0.06$, $z_2=0.53$. Периоды решетки (табл. 2) соответствуют данным работы [18] для тетрагональной $\text{H}_{0.23}\text{WO}_3$ (табл. 2). Водород в этой структуре занимает пустые октаэдры, имея координаты (0 0 0), (1/2 1/2 0) [18] (рис. 5, б). В табл. 1 наряду с обычными для тетрагональной фазы значениями периодов ячейки указаны величины, рассчитанные для ячейки, которая по объему, числу атомов и направлениям координатных осей соответствует ромбической фазе WO_3 . Для удобства сравнения индексы отражений тетрагональной фазы на рис. 4 указаны для последней ячейки.

Кубическая фаза с $a=0.7562$ нм возникает при достижении состава $\text{H}_{0.53}\text{WO}_3$ [13]. Число атомов на элементарную ячейку, их координаты, параметр B, характеризующий тепловое движение, приведены в табл. 3. Расчет рентгенограммы был выполнен с учетом того, что значение периода решетки этой фазы в окрашенном образце составляло 0.7546 нм. Это значение несколько меньше, чем получено в работе [16]. Связано это, по-видимому, с тем, что в фазе, синтезированной в [16], водород был замещен дейтерием.

В табл. 4 приведены значения интенсивностей отражений для тетрагональной $\text{H}_{0.23}\text{WO}_3$ и кубической $\text{H}_{0.53}\text{WO}_3$ с учетом поправок на поглощение, поляризацию, лоренцев фактор и тепловое движение и относительные интенсивности линий на рентгенограмме окрашенного образца WO_3 .

Исходя из этих данных, по различным парам отражений было рассчитано количество кубической фазы в образце. Оно составило 20—25 %.

Таблица 4

Результаты расчета интенсивности отражений для кубической и тетрагональной фаз и относительной интенсивности линий на рентгенограмме окрашенного на 2-й волне образца $\Delta d = \pm 0.0002$ нм

Куб. $a = 0.7546$ нм			Тет. $a = 0.7396, c = 0.3882$			Окр. на 2-й волне		
<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i> · 10 ³	<i>hkl</i>	$\frac{c}{a} d$, нм	<i>I</i> · 10 ³	<i>d</i> , нм	<i>I</i> _{отв}	% куб. фазы
200	0.37729	61.32	001	0.38820	20.02	0.38775	49 ± 1	25
			020	0.36980	40.10	0.37729	50 ± 3	
220	0.26678	32.84	111	0.31171	5.13	0.31195	17 ± 0.1	21
			201	0.26776	19.22	0.26730	65.5 ± 0.2	
222	0.21783	8.63	220	0.26149	10.51	0.26160	25 ± 2	20
			221	0.21688	6.82	0.21710	14 ± 5	
			311	0.20033	2.70	0.20028	7 ± 0.5	
400	0.18864	9.61	002	0.19410	2.12	0.19409	3.9 ± 0.1	20
			400	0.18490	5.88	0.18879	3.6 ± 0.2	
330	0.16873	20.48	112	0.18197	3.84	0.18482	10 ± 0.1	20
			330			0.18200	8 ± 0.5	
420	0.16873	20.48	202	0.17186	3.83	0.17499	4 ± 0.1	20
			401	0.16693	5.44	0.17185	5.1 ± 0.3	
			420	0.16538	5.99	0.16880	5.5 ± 0.1	
						0.16707	10 ± 2	
						0.16512	9.5 ± 0.3	

Таким образом, при окрашивании на 2-й волне происходит насыщение водородом тетрагонального окисла WO_3 и образование кубического $H_{0.53}WO_3$, в результате чего возникает гетерогенная двухфазная система $(0.80-0.75) H_{0.23}WO_3 + (0.20-0.25) H_{0.53}WO_3$.

На рис. 5, *в*, *г* показано расположение атомов в плоскостях *ab* и *bc* кубической $H_{0.53}WO_3$. Атомы водорода смещаются из центров пустых октаэдров, взаимодействуя с атомами O. Длины связей OH при этом достигают величины 0.11 нм, причем наблюдается тенденция к взаимодействию двух атомов H с одним атомом O, т. е. к образованию молекулы H_2O в одном из углов октаэдра.

При обесцвечивании в лабораторных условиях в течение 3 сут кубическая фаза исчезает, периоды решетки тетрагональной фазы при этом не изменяются (табл. 1). Дальнейший процесс обесцвечивания приводит вначале к уменьшению периодов решетки тетрагональной фазы, а затем к появлению ромбической фазы (табл. 1). После 17 сут обесцвечивания в лабораторных условиях исходная структура WO_3 практически восстанавливается (табл. 1). Однако уже после третьего цикла окрашивания—обесцвечивания в течение 17 сут в образце появляется фаза $WO_3 \cdot 2H_2O$. Оценки содержания этой фазы дают величину порядка 5 %.

В образцах, обесцвеченных в электролите после первого, второго и третьего циклов окрашивания, не обнаруживается $WO_3 \cdot 2H_2O$, но период решетки *a* остается завышенным и достигает величины, соответствующей исходному состоянию окисла, только через месяц хранения в лабораторных условиях. Это означает, что часть водорода из решетки WO_3 при обесцвечивании в электролите не удаляется.

Накопление водорода в процессе циклирования приводит к появлению фаз $WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 2H_2O$.

Характерной особенностью процесса медленного обесцвечивания в лабораторных условиях является то, что области фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$ в образцах возникают на стадии обесцвечивания уже после проведения третьего цикла.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Удалова В. В., Ключковская В. В. Кристаллография и кристаллохимия. М., 1986. С. 224—238.
- [2] Kiss A. B. // Acta techica Acad. Scien. Hung. 1974. V. 78. N 3—4. P. 293—308.
- [3] Гаврилюк А. И., Прохвятилов В. Г., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 4. С. 982—992.
- [4] Юркинский В. П., Фирсова Е. Г., Морачевский А. Г. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 370—373.
- [5] Reichman B., Bard A. J. // J. Electr. Soc. 1979. V. 126. N 4. P. 583.
- [6] Di Paola A., Di Quarto F., Sunseri G. // J. Electr. Soc. 1978. V. 125. N 8. P. 1344—1347.
- [7] Бетс В. В., Бендерс Ю. А. Электрохромизм. Рига, 1987. С. 121—131.
- [8] Юркинский В. П., Муждаба В. М., Сидорова М. А., Морачевский А. Г. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 2. С. 298—300.
- [9] Фауен Б. В., Крэнделл В. С. Дисплей. / Под ред. Ж. Панкова. М.: Мир, 1982. С. 228—266.
- [10] Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., МГУ, 1954. 490 с.
- [11] Pal G. // Mag. Fiz. Fol. 1962. V. 10. N 5. P. 346—349.
- [12] Клявиль Я. К., Миллере И. В. // Изв. АН ЛатвССР, химия. 1980. № 4. С. 387—401.
- [13] Wiseman P. J., Dickens P. G. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. N 3. P. 374—377.
- [14] Kihl W. L., Hay R. G., Wahl D. // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. N 2. P. 212—215.
- [15] Diehl R., Prandt G., Salje E. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. N 3. P. 574—577.
- [16] Kawaminami M., Hirose T. // Sci. Rep. Kagoshima Univ. 1978. V. 27. N 1. P. 77—96.
- [17] Лусис А. Р., Клявиль Я. К., Клеперис Я. Я. и др. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538—1541.
- [18] Dickens P. J., Hurditch R. J. // Nature. 1967. V. 215. N 5107. P. 1266—1267.

Петрозаводский государственный
университет им. О. В. Куусинена
Петрозаводск

Поступило в Редакцию
18 апреля 1989 г.