

SPEKTROSKOPSKA ŠTUDIJA INTERKALACIJE KRISTALINIČNIH PLASTI VOLFRAMOVEGA TRIOKSIDA

SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF INTERCALATION/DEINTERCALATION REACTIONS IN CRYSTALLINE TUNGSTEN OXIDE FILMS

Urša Opara Krašovec, Angela Šurca Vuk, Boris Orel

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija
ursa.opara@ki.si

Prejem rokopisa - received: 2000-10-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-11-29

Volframovi oksidi (WO_3) so najprimernejši aktivni elektrokromni material, ki se uporablja v elektrokromnih sklopih oz. pametnih oknih, ki omogočajo preklap med prepustnim in absorbirajočim (ali reflektirajočim) stanjem. Številne študije elektrokromnih in strukturnih lastnosti plasti WO_3 obravnavajo predvsem tiste, pripravljene z vakuumskim nanosom, le malo objav pa poroča o plasteh, pripravljenih po sol-gel postopku. Strukturne spremembe kristaliničnih plasti WO_3 , do katerih vodi elektrokemijska interkalacija ionov (H^+ , Li^+ ali Na^+), z uporabo IR spektroskopije do sedaj še niso bile raziskovane. Spremljali smo jih z uporabo ex-situ IR spektroelektrokemijske tehnike. Plasti WO_3 smo pripravili po sol-gel postopku in jih nanesli na podlage s tehniko potapljanja iz sola perokso-polivolframove kisline. Temperaturna obdelava plasti pri 500°C je vodila do nastanka monoklinske faze WO_3 (m- WO_3), ki smo jo določili z difrakcijo x žarkov (XRD) in IR spektroskopijo. Z uporabo slednje tehnike (ex-situ IR spektroelektrokemije) smo študirali vpliv interkalacije/deinterkalacije protonov oz. alkalijskih ionov (Li^+ , Na^+) na strukturo plasti v elektrolitih 0,1M $\text{HClO}_4(\text{aq})$, 1M LiClO_4/PC in 1M NaClO_4/PC . Interkalacijo smo izvedli s konstantnim tokom (galvanostatsko) do različnih vrednosti interkalacijskega koeficienta (x) ter tako ugotavljali pretvorbo monoklinske WO_3 v tetragonalno in naprej v kubično fazo. V ex-situ IR spektrih plasti WO_3 v interkaliranem stanju se pojavi močna absorpcija skoraj prostih elektronov med 8000 in 1000 cm^{-1} . V spektrih plasti c- Li_xWO_3 (Pm3m) in c- H_xWO_3 (Im3) s kubično strukturo smo pod 1000 cm^{-1} opazili različno število valenčnih nihanj W-O. Alkalijski ioni se v kubičnih bronзах nahajajo v centru perovskitne osnovne celice, zato imajo v IR spektrih le eno nihanje W-O. Povečanje števila trakov W-O v primeru vodikove bronz se sklada z nižjo simetrijo oktaedrov WO_6 in potrjuje nastanek OH-skupin. Omenjeni rezultati so v skladu s številom nihanj W-O, ki smo jih napovedali na osnovi grupne analize, ki smo jo napravili za monoklinsko, tetragonalno in kubično fazo WO_3 .

Ključne besede: WO_3 , ex-situ IR spektroelektrokemijske meritve, tanki filmi, volframove bronz

After the discovery that tungsten trioxide (WO_3) exhibits reversible electrochromism, the intercalation properties of WO_3 have been extensively studied by numerous authors. It is surprising that no infrared spectroelectrochemical studies of WO_3 crystalline films exist because such studies are suitable for defining the nature of the hydrogen-oxygen bonding in WO_3 or the interactions of alkali ions with the host matrix. The structural changes of charged/discharged crystalline WO_3 films have been studied using ex-situ IR spectroelectrochemical measurements. The films were deposited on K-glass and Si wafers by dip coating from a peroxopolytungstic sol and annealed at 500°C (15 minutes). At 150°C an amorphous $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ phase forms while annealing at a higher temperature produces a monoclinic WO_3 (m- WO_3) modification. The m- WO_3 films were galvanostatically charged/discharged to a different level of intercalation coefficient (x) in 0,1M $\text{HClO}_4(\text{aq})$, 1M NaClO_4/PC and 1M LiClO_4/PC electrolytes. Ex-situ IR spectra of the intercalated films exhibit a pronounced increase in absorption between 8000-1000 cm^{-1} due to the quasi-free electrons. We observed differences between the IR spectra of charged H_xWO_3 , Li_xWO_3 and Na_xWO_3 films. By using site-symmetry-group analysis we predicted the number of IR and Raman active W-O stretching vibrations for H_x -, Li_x - and Na_xWO_3 cubic, tetragonal and monoclinic phases. A different number of W-O stretching modes were observed for c- Li_xWO_3 than for c- H_xWO_3 films in the cubic phase. The presence of a single W-O stretching for the c- Li_xWO_3 (Pm3m) and two for the c- H_xWO_3 (Im3) phases agrees with a lowering of the site symmetry of WO_6 groups in the latter phase. For the t- H_xWO_3 and t- Li_xWO_3 films there is an agreement between the number of observed and predicted modes indicating a similarity between the inserted H^+ and Li^+ in the structure of the t-phases. Differences in the band intensities and their frequencies suggest that the protons interact more with the oxygen host than the inserted Li^+ ions do.

Keywords: WO_3 , ex-situ IR spectroelectrochemical measurements, thin films, wolfram bronzes

1 UVOD

O elektrokromizmu volframovega(VI) oksida (WO_3) je prvi poročal Deb ¹ leta 1969, in od tedaj so bile izvedene številne raziskave različnih elektrokromnih materialov ^{2,3}. Uporabnost elektrokromnih (EC) sklopov oz. pametnih oken je močno odvisna od reverzibilnosti procesa obarvanja, zato so strukturne študije interkaliranih/deinterkaliranih plasti, ki so aktivni del sklopa, zelo pomembne. V primeru kristaliničnih plasti

WO_3 interkalacija (obarvanje) vodi do spremembe strukture iz nižje v višjo simetrijo ^{4,6}. Volframov(VI) oksid pripada skupini oksidov prehodnih kovin (MO_n), ki lahko interkalirajo majhne ione (H^+ , $\text{A}^+ = \text{Li}^+$, Na^+), pri čemer nastanejo vodikove H_xMO_n in alkalijske bronz A_xMO_n ($0 < x < 0,9$) ^{7,8}. Med interkalacijo se široki prevodni pas oksida zapolnjuje in kot posledica skoraj prostih elektronov se pojavi kovinska odbojnost in s tem tudi visoka absorpcija bronz. Pri drugih oksidih, na primer V_2O_5 , interkalacija alkalijskih ionov vodi do

polprevodniških lastnosti ^{7,9,10}, kar je posledica lokalizacije vrinjenih elektronov na atomih kovine.

Dosedanje raziskave H_x - in alkalijskih A_xWO_3 -bronz ¹¹ so pokazale, da njihove elektronske lastnosti niso odvisne od vrste interkaliranih ionov. Nasprotno so razlike v strukturah bronz H_xWO_3 in A_xWO_3 precejšnje. V bronzah A_xWO_3 interkalirani alkalijski ioni zasedejo centre osnovnih celic popačene perovskitne strukture. Vodikove bronze pa lahko opišemo kot oksihidrokside ($WO_{3-x}(OH)_x$), saj se interkalirani protoni vežejo na kisike in tvorijo OH-vezi ¹². Razlike pri strukturah lahko delno pripišemo razlikam velikosti protonov ($\sim 0,11$ nm) in alkalijskih ionov ($> 0,2$ nm), pa tudi mobilnosti ionov niso enake.

Obsežne kalorimetrične študije ¹³ vodikovih bronz (H_xMO_n , $M = V, W, Mo, \dots$) so potrdile mnenje, da so pravzaprav oksihidroksidi. Izračunana elektronska struktura H_x - in Li_xWO_3 -kristalov ^{3,11} je potrdila, da je vodik premaknjen iz centralnega položaja v osnovni celici in da tvori OH-skupine. Po drugi strani pa so izračuni gostote elektronskih stanj pokazali, da se elektronska struktura prevodnega pasu W_5d ne razlikuje za H^+ in Li^+ interkaliran WO_3 , kar se obenem sklada z dejstvom, da interkalacija obeh omenjenih ionov vodi do podobne stopnje obarvanosti.

Obarvanje (interkalacija) monoklinskih ($P2_1/n$) plasti WO_3 je povezano s strukturno spremembo iz manj v bolj simetrične kristalinične faze ¹⁴. Di Paolo je s sodelavci ⁴ poročal o spremembi strukture monoklinskih plasti WO_3 , narejenih z anodno polarizacijo, v ortorombsko fazo ($Pmnb$ (D_{2h}^{12}) ¹⁵) pri interkalacijskem koeficientu $x = 0,1$. Machido ⁵ je potrdil nastanek ortorombske faze pri $x = 0,1$ in odkril pretvorbo v še bolj simetrično kubično $Im3$ fazo pri $x = 0,5$. Identifikacija slednje faze je bila narejena po analogiji z bronzami $D_{0.53}WO_3$, katere strukturo so določili z neelastičnim nevtronskim sipanjem (Inelastic neutron scattering - INS) kemično devteriranih prahov WO_3 ¹². Po elektrokemijski deinterkalaciji se struktura povrne v monoklinsko fazo, kar kaže reverzibilnost faznih sprememb: monoklinska \rightarrow ortorombska \rightarrow tetragonalna \rightarrow kubična faza. Strukturne spremembe monoklinskih plasti WO_3 in prahov, ki spremljajo elektrokemijsko interkalacijo ionov Li^+ , je študiral Zhong s sodelavci ⁶. Potrdili so pretvorbo monoklinske faze v tetragonalno fazo $P4/nmm$ ¹⁶ pri $x = 0,078$, nadaljnjo pretvorbo v kubično $Pm3m$ Li_xWO_3 ¹⁷ pri $x = 0,21$ in nastanek monoklinske faze $m-WO_3$ po deinterkalaciji.

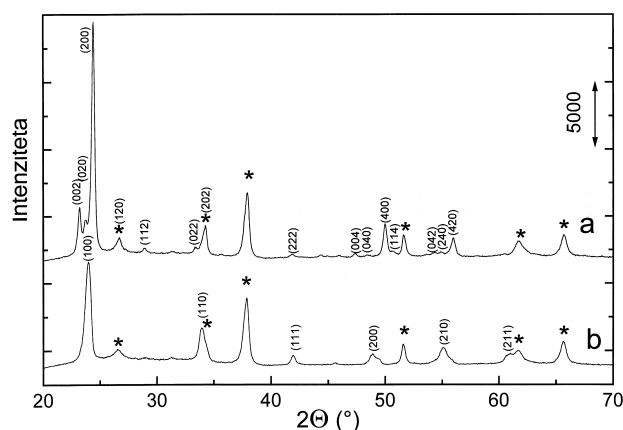
Za določevanje narave vezi O-H so primerne IR spektroskopske meritve. Poglavitna ovira za uporabo omenjene tehnike pri študiju kemijsko ali elektrokemijsko pripravljenih bronz H_xWO_3 in Li_xWO_3 je pojav skoraj kovinske odbojnosti ^{18,19} in s tem visoka absorpcija, ki prepreči zaznavo vibracijskih trakov v transmisijskih spektrih bronz. In-situ spektroeletrokemijske meritve v transmisijskih celicah dodatno otežuje absorpcija elektrolita. Ta je manj moteča pri merjenju

in-situ refleksijsko absorpcijskih spektrov opravljenih pri kotu oplaznja ($\sim 80^\circ$) in v p polarizirani svetlobi (Near Grazing Incidence Angle spectroscopy - NGIA). Vendar so v tem primeru v spektrih vidna longitudinalna optična (LO) nihanja ²⁰⁻²², katerih interpretacija je zamudna in zahteva poznanje optičnih konstant (n, k) plasti ²³. Iz navedenih razlogov IR spektroeletrokemijske meritve plasti WO_3 ² niso pogoste in tudi interakcije kristaliničnih plasti WO_3 z interkaliranimi protoni oz. alkalijskimi ioni na osnovi IR-spektrov še niso bile opisane.

V tem prispevku predstavljamo študijo strukturnih sprememb kristaliničnih plasti $m-WO_3$, do katerih pride med elektrokemijsko interkalacijo protonov oz. alkalijskih ionov (Li^+, Na^+). Plasti smo obarvali (interkalirali) s konstantnim tokom v območju interkalacijskega koeficienta $0 < x < 0,5$ v elektrolitih $0,1M HClO_{4(aq)}$, $1M LiClO_4/PC$ in $1M NaClO_4/PC$. Vibracijske trakove smo opisali na osnovi našega predhodnega dela z amorfniimi plastmi WO_3 z gasokromnimi lastnostmi ^{24,25}. IR spektre različnih bronz H_xWO_3 , Li_xWO_3 in Na_xWO_3 smo primerjali s strukturnimi lastnostmi teh bronz, ki smo jih našli opisane v literaturi ^{12,16,17}. Nastanek kristaliničnih faz smo potrdili tudi z XRD.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Perokso-polivolframove sole (P-PTA) smo pripravili po modificirani sol-gel perokso poti (26), ki jo je uvedel Kudo (26). Vse plasti smo nanесли s tehniko potapljanja na prevodno steklo (K-glass, Flabeg) ali silicijeve rezine in jih termično obdelali pri $500^\circ C$ (15 minut). Debelina teh plasti po enkratnem nanosu (Profilometer Talysurf) je bila od 200 do 350 nm. XRD spektre smo posneli z difraktometrom Philips PW 1710, velikost kristalitov pa določili z Debye Shererrjevo enačbo.



Slika 1: XRD-spektri z označenimi Millerjevimi indeksi: a) monoklinska plast $m-WO_3$ ($500^\circ C$, 15 min) in b) elektrokemijsko interkalirana plast $c-Li_xWO_3$ do $x = 0,36$. * označuje prevodno steklo (K-glass)

Figure 1: XRD spectra of a $m-WO_3$ film heat treated at $500^\circ C$ for 15 min (a) and electrochemically intercalated $c-Li_xWO_3$ film charged to $x = 0.36$ (b). The Miller indices are shown. *K-glass substrate

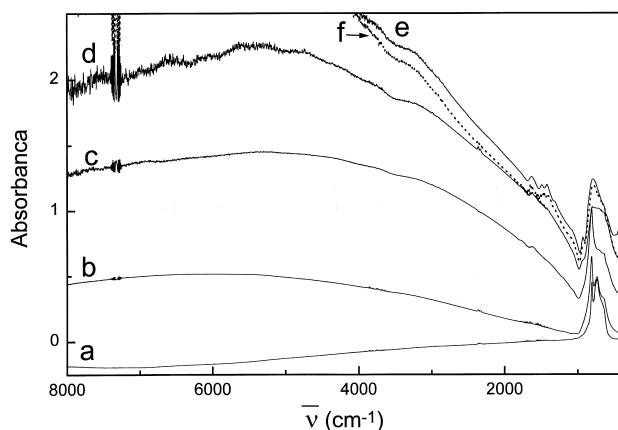
Elektrokemijske meritve smo izvedli s potenciostatom/galvanostatom EG&G PAR 273 v trielektrodni celici. Preiskovano plast $m\text{-WO}_3$ smo vezali kot delovno elektrodo, modificirano Ag/AgCl ¹⁰ kot referenčno in Pt-žičko kot nasprotno elektrodo. Kot elektrolite smo uporabili 0,1M vodno raztopino $\text{HClO}_4(\text{aq})$ in 1M aprotični raztopini LiClO_4 in NaClO_4 v propilen karbonatu (PC).

IR spektre plasti WO_3 , nanesene na obojestransko polirane silicijeve rezine (z električno upornostjo 10 Ωcm , p type, $\langle 1\text{-}0\text{-}0 \rangle$, (SQI)), smo izmerili s spektrometrom FT-IR Perkin Elmer 2000. Za ex-situ IR spektroeletrokemijske meritve smo električne stike izboljšali s spiranjem Si rezin s HF in nanosom zlitine In-Ga. Interkalacije smo izvedli galvanostatsko z gostoto toka 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ do želenega potenciala na krivulji EMF (E vs. t). Plasti smo nato prenesli v merilno komoro IR spektrometra, ki smo jo preprihovali z dušikom, in posneli spektre.

3 REZULTATI

3.1 Strukturne raziskave plasti WO_3 v začetnih stanjih

Z rentgenskim uklonom smo potrdili, da so plasti, ki so bile termično obdelane pri 500 °C (15 min), kristalinične (slika 1a). Povprečna velikost zrn dobro definirane monoklinske faze ($m\text{-WO}_3$) ⁶ je okoli 180 nm. V IR transmisijskih spektrih teh plasti (slika 2a,3a) sta vidna dva razločna trakova pri ~ 805 in ~ 730 cm^{-1} ter rama pri ~ 650 cm^{-1} . Vsi naštetih trakovi so značilni za $m\text{-WO}_3$ (27) in pomenijo valenčna nihanja W-O. Nihanja končnih skupin $\text{W}=\text{O}$ med 1000 in 900 cm^{-1} v spektru ni,



Slika 2: IR-absorpcijski spektri plasti $m\text{-WO}_3$, ki smo jo galvanostatsko interkalirali v elektrolitu 1M LiClO_4/PC (a-e) in 1M NaClO_4/PC (f) do različnih vrednosti interkalacijskega koeficienta (x). Spektri a-e ustrezajo Li_xWO_3 -sestavi, kot je označeno na sliki 4. Spekter f (.....) pa ustreza sestavi $\text{Na}_{0,7}\text{WO}_3$ (slika 5 - vstavljeni graf)

Figure 2: Ex-situ IR absorbance spectra of $m\text{-WO}_3$ film galvanostatically charged in 1M LiClO_4/PC (a-e) and 1M NaClO_4/PC (f) to a different level of insertion coefficient (x). Spectra a-e corresponds to the Li_xWO_3 compositions as marked in Figure 4. The spectrum f (dotted line) corresponds to the $\text{Na}_{0,7}\text{WO}_3$ composition (see Figure 5)

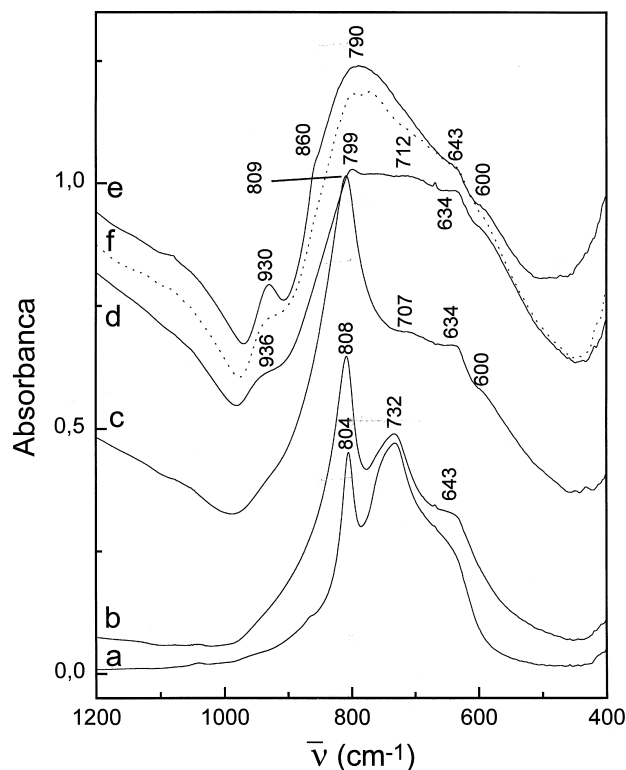
kar potrjuje popolno transformacijo plasti iz hidratirane amorfne v monoklinsko fazo $m\text{-WO}_3$.

3.2 Ex-situ IR spektroeletrokemijske raziskave

3.2.1 Alkalijske bronze: Li_xWO_3 in Na_xWO_3

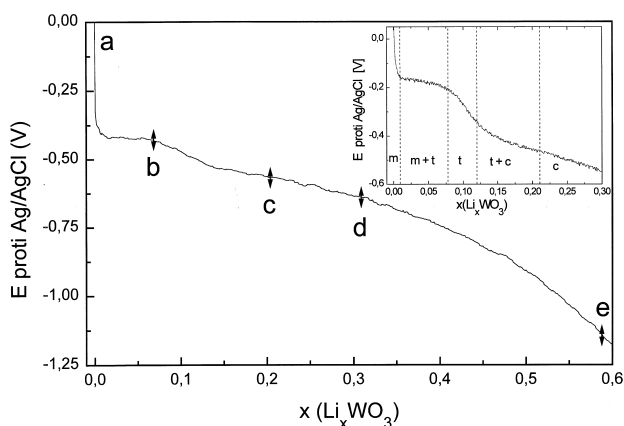
Krivulja odvisnosti napetosti od interkalacijskega koeficienta ($E(x)$) plasti $m\text{-WO}_3$, nanesenega na K-steklo, je predstavljena na sliki 4 (vstavljeni graf). Čeprav smo interkalacijo izvedli le do $x = 0,3$, se oblika krivulje sklada z meritvami Zonga ⁶ in po njegovem delu tudi povzemamo asignacijo posameznih faz. Prehodi med fazami v krivulji $E(x)$ pa postanejo manj izraziti, če so plasti $m\text{-WO}_3$ nanesene na silicijeve rezine, ki jih uporabljamo pri IR absorpcijskih meritvah (slika 4).

Galvanostatsko interkalacijo plasti $m\text{-WO}_3$ v 1M LiClO_4/PC smo izvedli postopno do potenciala -1,2 V proti Ag/AgCl , tj. 2,0 V proti Li ($x \sim 0,6$), da bi dosegli tvorbo kubične faze $c\text{-Li}_x\text{WO}_3$. Zhong ⁶ je namreč z in-situ XRD-analizo in na osnovi vrhov $-dE/dx$ dokazal, da poteče transformacija faze Li_xWO_3 v tetragonalno ($t\text{-Li}_x\text{WO}_3$) pri 2,6 V proti Li in nato naprej v kubično ($c\text{-Li}_x\text{WO}_3$) pri 2,0 V proti Li. Poročal pa je tudi o majhnih variacijah vrhov $-dE/dx$ pri plasteh in prahovih. Pričakovali smo, da krivulje $E(x)$ plasti $m\text{-WO}_3$ (slika 4), ki smo jih nanesli na silicijeve rezine, ne bodo povsem v skladu z literaturnimi podatki ⁶, kar je



Slika 3: IR-absorpcijski spektri, kot so prikazani na sliki 3 v ožjem območju, kjer se pojavljajo valenčna nihanja W-O (1200 - 400 cm^{-1})

Figure 3: Ex-situ IR absorbance spectra as shown in Figure 5 in the range where W-O stretching modes are present (1200 - 400 cm^{-1})

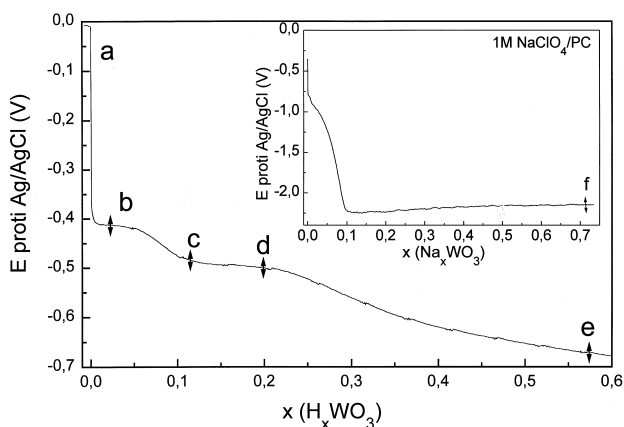


Slika 4: Krivulja odvisnosti potenciala (E) od množine interkalacijskega koeficienta ($x(\text{Li}^+)$) v plast $m\text{-WO}_3$, naneseno na Si podlago ali prevodno K-steklo (vstavljeni graf). Oznake a-e na krivulji ustrezajo sestavam plasti Li_xWO_3 , katere ex-situ IR-spektre predstavljamo na slikah 2 in 3. Plasti smo galvanostatsko interkalirali v elektrolitu 1M LiClO_4/PC

Figure 4: Potential (E) vs. insertion coefficient (x) curve of an $m\text{-WO}_3$ film deposited on a silicon wafer and K-glass (inset). Letters a-e marked on the curve correspond to the Li_xWO_3 composition of which ex-situ IR spectra are presented in Figures 2 and 3. Films were galvanostatically charged in 1M LiClO_4/PC electrolyte

posledica ohmskega upora podlage. Nastanek kubične faze $c\text{-Li}_x\text{WO}_3$ pri $x = 0,36$ smo potrdili tudi z rentgenskim uklonom (slika 1b).

Ex-situ IR spektri plasti, interkaliranih do vrednosti potencialov, ki so označeni na krivulji $E(x)$ (slika 4), so prikazani skupaj z IR spektrom začetne plasti na slikah 2 in 3. Najbolj izražen je porast absorpcije v območju med 8000 in 1000 cm^{-1} , ki pri 4000 cm^{-1} za $x > 0,3$ doseže



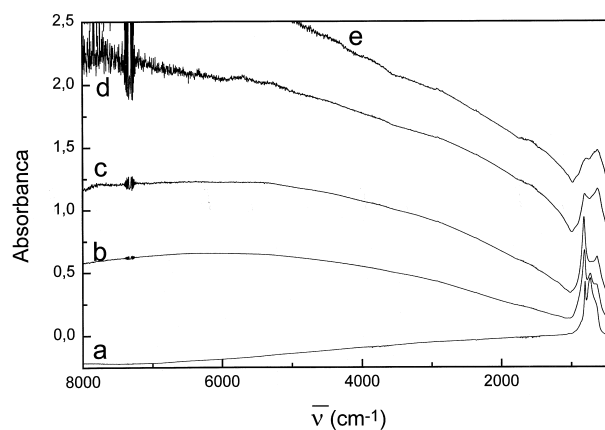
Slika 5: Krivulja odvisnosti vrednosti potenciala (E) od množine interkalacijskega koeficienta (x) za plast $m\text{-WO}_3$, naneseno na Si podlago. Plasti smo galvanostatsko interkalirali v elektrolitu 0,1M HClO_4 in 1M NaClO_4/PC (vstavljeni graf). Oznake na krivulji a-e ustrezajo sestavam plasti H_xWO_3 , katere IR-spektre prikazujemo na sliki 6 in 7

Figure 5: Potential (E) vs. insertion coefficient (x) curve of $m\text{-WO}_3$ films deposited on silicon wafers galvanostatically intercalated in 0.1M HClO_4 and 1M NaClO_4/PC (inset). With letters a-e are marked H_xWO_3 compositions of the film of which the ex-situ IR spectra are presented in Figures 6 and 7

vrednosti, večje od 2 (slika 2). Povečanje absorpcije nad 1000 cm^{-1} je posledica "kvazi" prostih elektronov, ki dajejo interkaliranim plastem kovinske lastnosti. Odbojnost, ki smo jo izmerili za interkalirane plasti, je nizka ($0 < x < 0,1$ absorbančne enote), saj so plasti tanke (~ 200 nm). To pomeni, da refleksija ne vpliva na izmerjene absorbančne IR spektre, ki so predstavljeni na slikah 2 in 3.

Nihanja so značilna za spektralno območje med 1100 in 400 cm^{-1} , kažejo razvoj faz iz monoklinske (slika 3a) v teragonalno (slika 3b,c) in naprej v kubično (slika 3d,e) fazo Li_xWO_3 . V IR spektru tetragonalne faze so vidni štirje trakovi, in sicer pri 809, 707, 634 in 600 cm^{-1} (slika 3c), ki tvorijo širok kontinuum med 800 in 500 cm^{-1} . V IR spektru kubične faze (slika 3e) pa opazimo le en dobro izražen trak pri 790 cm^{-1} . Pojavi se še šibek trak pri 936 cm^{-1} , ki pripada končnim skupinam $\text{W}=\text{O}$ na površini zrn in dva ramenska trakova pri 643 in 600 cm^{-1} (pogl. 4).

Z uporabo ex-situ IR-spektroelektrokemijske tehnike smo spremljali tudi interkalacijo ionov Na^+ v plast WO_3 , pri čemer smo uporabili elektrolit 1M NaClO_4/PC . Krivulja $E(x)$ plasti $m\text{-WO}_3$ na silicijevi rezini (slika 5, vstavljeni graf) prikazuje dvostopenjski padec potenciala. Prvi pomeni pretvorbo $m\text{-t}$ in se pojavi pri $-1,0$ V proti Ag/AgCl . Značilni plato faze $c\text{-Na}_x\text{WO}_3$ pa je dosežen pri precej bolj negativnih potencialih, kot v primeru $c\text{-Li}_x\text{WO}_3$, kar kaže na lažjo tvorbo kubične faze pri interkalaciji ionov Li^+ . Ex-situ IR spektri plasti (sliki 2f, 3f), interkaliranih do točke f v krivulji $E(x)$ ($x = 0,7$) (slika 5, vstavljeni graf), postanejo močno podobni IR spektrom plasti $c\text{-Li}_x\text{WO}_3$ ($x = 0,58$), kar dokazuje nastanek natrijevih volframovih bronz.



Slika 6: IR-absorpcijski spektri plasti $m\text{-WO}_3$, ki smo jo galvanostatsko interkalirali v 0,1M $\text{HClO}_4(\text{aq})$ (a-e) do različnih vrednosti interkalacijskega koeficienta (x). Spektri a-e ustrezajo sestavi H_xWO_3 , kot je označeno na sliki 5

Figure 6: Ex-situ IR absorbance spectra of an $m\text{-WO}_3$ film galvanostatically charged in 0.1M $\text{HClO}_4(\text{aq})$ to a different insertion coefficient (x). The spectra a-e correspond to the H_xWO_3 compositions as marked in Figure 5

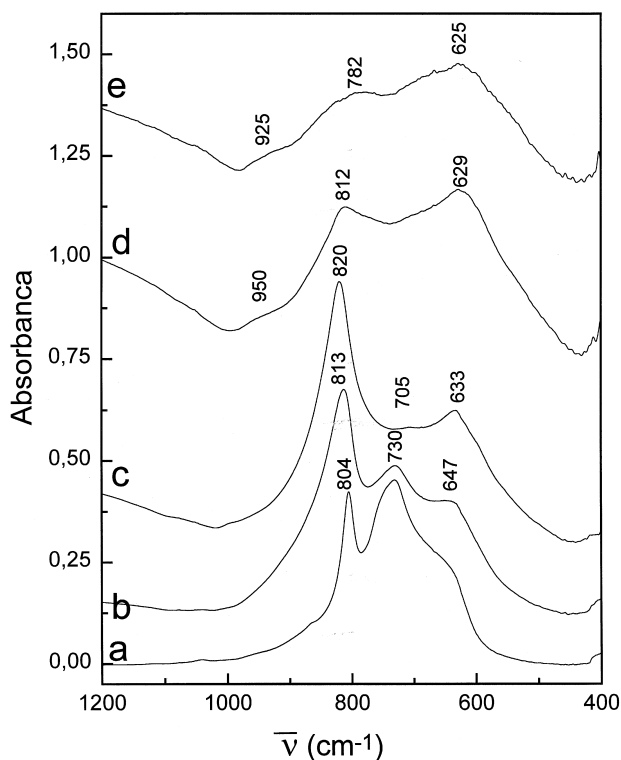
3.2.2 Vodikove bronze - H_xWO_3

Močna absorpcija med 1000 in 8000 cm^{-1} se pojavi tudi v ex-situ IR spektrih H^+ interkaliranih plasti $m-WO_3$ (slika 6, 7). Povečanje intenzitete omenjene absorpcije preko 2,5 absorbančne enote pri 4000 cm^{-1} lahko pripišemo večji interkalaciji ionov H^+ . V IR spektrih H_xWO_3 smo opazili nekaj razlik glede na IR spektre Li_xWO_3 . V spektru tetragonalne faze t- H_xWO_3 (slika 9c) so štiri trakovi (820, 705, 633 in 600 cm^{-1}) kot pri t- Li_xWO_3 , vendar se frekvence in intenzitete nihanj nekoliko razlikujejo. Interkalacija do $x = 0,58$ (slika 7e) vodi do nastanka dveh dobro ločljivih trakov pri 782 in 625 cm^{-1} .

4 DISKUSIJA

4.1 Kubične bronze H_xWO_3 , Li_xWO_3 in Na_xWO_3

Na osnovi in-situ XRD-spektroelektrokemijskih meritev je Zhong⁶ potrdil, da interkalacija ionov Li^+ v plasti WO_3 in prahove do $x > 0,35$, vodi do nastanka kubične perovskitne strukture Pm3m. Ioni Li^+ zasedejo centre osnovnih celic kot pri kubičnih natrijevih bronzah Na_xWO_3 ($x > 0,43$)⁸. Osnovna celica obsega le eno skupino WO_6 , ki ima največjo možno simetrijo (O_h). Oktaedri WO_6 tvorijo verige, v katere se povezujejo preko ogljišč. Tudi vodikove bronze H_xWO_3 ($x > 0,5$)



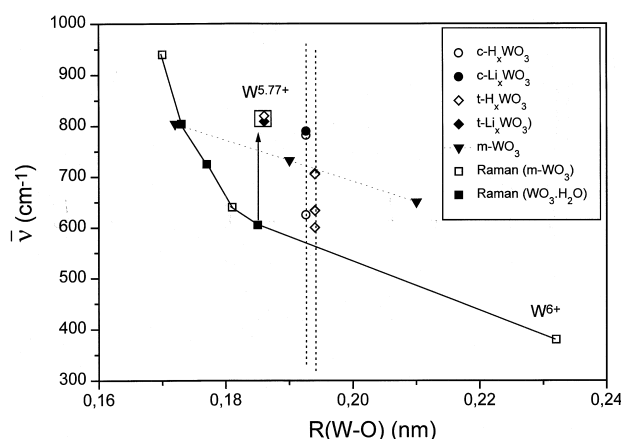
Slika 7: IR-absorpcijski spektri, kot so prikazani na sliki 6 v ožjem območju, kjer se pojavljajo valenčna nihanja W-O (1200 - 400 cm^{-1})

Figure 7: Ex-situ IR absorbance spectra as shown in Figure 8 presented in the range where W-O stretching modes are present (1200 - 400 cm^{-1})

imajo kubično strukturo s simetričnimi oktaedri WO_6 (dolžina vezi W-O 0,1926 nm)¹², vendar so ti zasukani glede na eno od kristalnih osi. Simetrija osnovne celice je $Im\bar{3}$ in prostorska simetrija skupin WO_6 se zniža na S_6 . Za devterijevo bronzo $D_{0,53}WO_3$ ¹² so ugotovili, da so štiri devterijevi ioni statistično porazdeljeni na razdalji 0,11 nm od kisikovih atomov in tako tvorijo OD-vezi. Hidroksilni protoni v bronzah H_xWO_3 tvorijo H-vezi s kisiki sosednjih oktaedrov WO_6 , katerih dolžina je 0,32 nm¹³.

Šest možnih valenčnih nihanj, ki izvirajo iz šestih vezi W-O oktaedrov, smo klasificirali kot T_{1u} (IR) ter A_g in E_g (Raman) simetrijske zvrsti prostorskih skupin O_h in S_6 (tabela 1)²⁸. Pri izračunu deformacijskih nihanj nismo upoštevali²⁹, saj so v spektrih ločeni (< 400 cm^{-1}) od valenčnih nihanj. V IR absorpcijskih in ramanskih spektrih vodikovih bronz H_xWO_3 s prostorsko simetrijo S_6 smo tako pričakovali pojav dveh valenčnih nihanj W-O skupin WO_6 , ki smo ju pripisali simetrijskim zvrstem A_u in E_u . Nasprotno pa smo v spektrih kubičnih litijevih bronz Li_xWO_3 s prostorsko skupino O_h z višjo simetrijo pričakovali le eno aktivno IR nihanje T_{1u} . Napovedano število IR trakov se ujema s številom nihanj v izmerjenih ex-situ IR spektrih bronz H_xWO_3 (slika 7) in Li_xWO_3 (slika 3), kar potrjuje predloženi strukturi: centralni položaj alkalijskih ionov v perovskitni strukturi (prostorska simetrija O_h) in tvorbo hidroksilnih skupin v vodikovih bronzah (prostorska simetrija S_6).

Deformacijsko nihanje hidroksilnih skupin v bronzah H_xWO_3 so opazili pri neelastičnem nevtronskem sipanju (IINS) (30, 31) $H_{0,98}Mo_{0,69}W_{0,31}O_3$ in $H_{0,4}WO_3$ ³² pri 1150 cm^{-1} . Omenjenega nihanja v IR spektrih (slika 6) nismo opazili, saj je intenziteta nihanja verjetno šibka, pa tudi pojavi se v območju močne absorpcije "kvazi" prostih elektronov. Poudariti želimo, da je Wright³² z



Slika 8: Korelacija frekvenc valenčnih nihanj W-O-W, ki so IR- ali ramansko (povzeto po ref. 31) aktivna, z medatomsko razdaljo med W in O ($R(W-O)$) za WO_3 , Li_xWO_3 ali H_xWO_3 v različnih kristaliničnih modifikacijah

Figure 8: Correlation between either IR or Raman (taken from ref. 31) stretching frequency of W-O-W and the interatomic distance $R(W-O)$ for different phases of WO_3 , Li_xWO_3 or H_xWO_3

IINS-meritvijo $H_{0,4}WO_3$ odkril širok trak $< 600\text{ cm}^{-1}$, ki ga je pripisal nihanjem W-O, ki so močno sklopljena s protoni. Podoben intenziven trak je našel tudi Daniel s sodelavci ²⁷ v IINS-spektrih $WO_3 \cdot H_2O$. Čeprav deformacijskega OH-traku v IR spektrih bronz H_xWO_3 nismo opazili, pa cepitev valenčnega nihanja W-O na dve komponenti (705 (A) in $633\text{ (F)}\text{ cm}^{-1}$) kaže na močnejše interakcije v H^+ kot v Li^+ bronзах.

Da so interakcije v vodikovih bronзах močnejše kot v litijevih, lahko presodimo tudi na osnovi grafa, ki ponazarja spreminjanje frekvenc nihanj W-O v odvisnosti od dolžine vezi (**slika 8**) ²⁹. Nihanji $705\text{ (A}_u)$ in $633\text{ (E}_u)$ se nahajata pod oz. nad linijo, ki povezuje valenčna nihanja W-O monoklinske faze m- WO_3 . Znižanje frekvence 633 cm^{-1} traku lahko razložimo s povečanjem efektivne mase nihajočega kisika, na katerega je pripet vodikov atom, povečanje frekvence nihanja 782 cm^{-1} pa s spremembo valenčnega stanja volframa. Slednji efekt je opazil že Cazzanelli ³³ v ramanskih spektrih kemijsko pripravljene $H_{0,23}WO_3$.

4.2 Tetragonalne H_xWO_3 , Li_xWO_3 in Na_xWO_3 bronže

Di Paola ⁴ in Machido ⁵ sta pokazala, da se pri elektrokemijski interkalaciji anodno nanosenih plasti WO_3 do $x = 0,01$ tvori ortorombska faza H_xWO_3 (Pnma) ⁴. Struktura plasti m- WO_3 , elektrokemijsko litijiranih do $x = 0,13$ (6), pa preide v tetragonalno (P4/nmm) fazo. Tetragonalna faza WO_3 (P4/nmm) nastane tudi pri termični obdelavi nad $740\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁶. Fazo t- WO_3 ¹⁶ sestavljajo popačeni oktaedri WO_6 z W-atomi, premaknjenimi vzdolž c-osi glede na štiri kisike, ki tvorijo ravnino (100). Dickensove in Hurdithove (34) meritve kemično pripravljene bronže $H_{0,25}WO_3$ z neelastičnim nevtronskim sipanjem (INS) so pokazale, da vodiki statistično zasedajo intersticijske (specialne) položaje v popačeni perovskitni mreži z atomskim parametrom $0,5\text{ H}$ pri mestih 2 (a). Prostorska simetrija je C_{4v} , in lahko napovemo valenčna nihanja $3A_1$ (IR, Raman), E (IR, Raman) in B_1 (Raman) (tabela 1). Znižanje simetrije povzroči nastanek ramansko aktivnih nihanj E_g in A_{1g} ter dodatno še cepitev nihanj T_{1h} na simetrijska nihanja A in E.

Primerjava ex-situ IR spektrov t- Li_xWO_3 in t- H_xWO_3 (**sliki 2 in 3**) pokaže, da se v spektrih pojavi enako število trakov (štirje), frekvence in intenzitete pa niso povsem enake. Najintenzivnejše valenčno nihanje W-O se v spektrih t- Li_xWO_3 pojavi pri 799 cm^{-1} , v spektrih t- H_xWO_3 pa pri 820 cm^{-1} . V spektrih t- H_xWO_3 opazimo intenzivnejši trak pri 633 cm^{-1} , medtem ko so v spektrih t- Li_xWO_3 prehodi med trakovi v tem območju nekoliko nejasni ($707, 634, 600\text{ (rama)}\text{ cm}^{-1}$).

Glede na višjo frekvenco nihanja pri 820 cm^{-1} v t- H_xWO_3 lahko sklepamo, da se interakcije H^+ -O in Li^+ -O razlikujejo, kar je posledica tega, da so interkalirani protoni statistično porazdeljeni na različna ekvivalentna mesta v strukturi. V skladu z navedenim se nekatera nihanja W-O bolj premaknejo k višjim

frekvencam (npr. 820 cm^{-1}) kot druga (633 cm^{-1}), glede na nastanek močnejše ali šibkeje vezanih skupin W-OH.

IR nihanje bronže t- H_xWO_3 pri 820 cm^{-1} se na grafu frekvence v odvisnosti od dolžine vezi W-O (**slika 7**) nahaja nad linijo m- WO_3 valenčnih nihanj W-O, trak pri 705 cm^{-1} na njej in trak pri 633 cm^{-1} pod njo. Premik k višjim frekvencam je posledica spremembe valenčnega stanja volframa ³². Čeprav izbirna pravila ne razločujejo med lokacijo protonov in Li^+ -ionov v tetragonalnih fazah, pa razlike frekvenc IR trakov in intenzitet obeh vrst bronz (**slika 3,7**) kažejo na močnejše H^+ -O-interakcije v plasteh t- H_xWO_3 .

5 SKLEPI

Študija interkalacijskih lastnosti kristaliničnih plasti WO_3 z monoklinsko strukturo je - kljub številnim neuspelim poskusom in dvomom (18,19) - potrdila, da je v območju med 8000 in 400 cm^{-1} možno izmeriti IR transmisijske spektre H_xWO_3 in alkalijskih bronz. Med 8000 in 1000 cm^{-1} v IR spektrih je očitna močna absorpcija "skoraj" prostih elektronov. Študija je odkrila, da se število valenčnih nihanj W-O, ki smo jih napovedali na osnovi simetrije točkovnih grup, za monoklinske, tetragonalne in kubične faze H_xWO_3 in Li_xWO_3 , ujema s številom trakov v izmerjenih ex-situ IR spektrih. S pojavom dveh trakov valenčnega nihanja W-O v IR spektrih kubičnih bronz c- H_xWO_3 z nižjo simetrijo $Im\bar{3}$ smo tako potrdili vezavo protona na kisike oktaedrov WO_6 in s tem tvorbo OH-skupin. Alkalijski ioni se v bronзах Li_xWO_3 in Na_xWO_3 postavijo v center osnovne celice perovskitne strukture s simetrijo $Pm\bar{3}m$, kar potrjuje eno samo valenčno nihanje W-O pri 790 cm^{-1} . Tetragonalne bronže H_xWO_3 in Li_xWO_3 z enakim številom IR trakov nakazujejo podobnost med položajem protonov in alkalijskih ionov v strukturi. Razlike pri intenzitetah in frekvencah pa kažejo, da interkalirani protoni močnejše interagirajo z mrežnimi kisiki.

ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo za financiranje projekta J1-8903, ki nam je omogočil izvedbo študija interkalacijskih lastnosti plasti WO_3 . Delo se vključuje v projekt SWIFT (5. okvirni program, ENK6-CT-1999-00012).

6 LITERATURA

- ¹ S. K. Deb, Appl. Opt. Suppl. 3 (1969), 192
- ² C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- ³ C. G. Granqvist, Sol. Energy Mat. & Sol. Cells 60 (2000), 201
- ⁴ A. Di Paola, F. Di Quarto, C. Sunseri, J. Electrochem. Soc. 125 (1978), 1344
- ⁵ K. Machida, M. Enyo, J. Electrochem. Soc. 137 (1990), 1169
- ⁶ Q. Zhong, J. R. Dahn, K. Colbow, Physical Review B 46 (1992), 2554

- ⁷ Von O. Glemser, C. Naumann, *Anorg. Allg. Chemie* 265 (1951), 288
- ⁸ B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.* 8 (1969), 1183
- ⁹ A. Šurca, B. Orel, *Electrochim. Acta* 44 (1999), 3051
- ¹⁰ A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, B. Pihlar, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 232
- ¹¹ A. Hjelm, C. G. Granqvist, J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 54 (1996), 2436
- ¹² P. J. Wiseman, P. G. Dickens, *J. Solid State Chem.* 6 (1973), 374
- ¹³ P. G. Dickens, J. H. Moore, D. J. Neild, *J. Solid State Chem.* 7 (1973), 241
- ¹⁴ B. O. Loopstra, H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969), 1420
- ¹⁵ E. Salje, *Acta Cryst. B* 33 (1977), 574
- ¹⁶ W. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl, *J. Appl. Phys.* 23 (1952), 212
- ¹⁷ A. F. Wells, *Structural Chemistry*, Charedon Press, Oxford 1995, Ch. 13 pp 575
- ¹⁸ M. A. Vannice, M. Boudart, *J. J. Fripiat J. Catalysis* 17 (1970), 359
- ¹⁹ M. J. Sienko, H. Oesterreicher, *J. Am Chem. Soc. Communications*, 90:23 (1968), 6568
- ¹⁰ B. Orel, *Acta chim. slov.*, 44 (1997), 397
- ²¹ T. Ohtsuka, N. Goto, N. Sato, K. Kunimatsu, *Phys. Chem.* 91 (1987), 313
- ²² M. Maček, B. Orel, U. Opara Krašovec, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 3002
- ²³ W. Sućetaka, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Application*, Plenum Press, New York 1995, Ch. 1, pp.13
- ²⁴ U. Opara Krašovec, B. Orel, A. Georg, V. Wittwer, *Solar Energy* 68 (2000), 541
- ²⁵ B. Orel, U. Opara Krašovec, N. Grošelj, M. Kosec, G. Dražič, R. Reisfeld, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.*, 14 (1999), 291
- ²⁶ T. Kudo, *Nature (London)*, 312 (1984), 537
- ²⁷ M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* 67 (1987), 235
- ²⁸ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York 1986
- ²⁹ P. Grans, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall Ltd, London 1971, Chapter 3, pp. 53
- ³⁰ S. J. Hibble, P. G. Dickens, *J. Solid State Chem.* 63 (1986), 154
- ³¹ C. T. Slade, A. Ramanan, P. R. Hirst, H. A. Dressman, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988), 793
- ³² C. J. Wright, *J. Solid State Chem.* 20 (1977), 89
- ³³ E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, *J. Purans, Solid State Ionics* 123 (1999), 67
- ³⁴ P. G. Dickens, R. J. Hurditch, *Nature* 215 (1967), 1266