

Оксиды молибдена и вольфрама:

Перезаряжаемые оксовольфраматные пленки

II – Электрохромные свойства

III - Анализ состава (диплом А.Хохлова)

Катодная электрокристаллизация оксидов молибдена

# Перезаряжаемые оксвольфраматные пленки

## II – Электрохромные свойства

Методические подробности:

Пленки на FTO ~100 нм

Электрод сравнения – Ag/AgCl

Вспомогательный электрод – Pt

ячейка – кювета 1 см

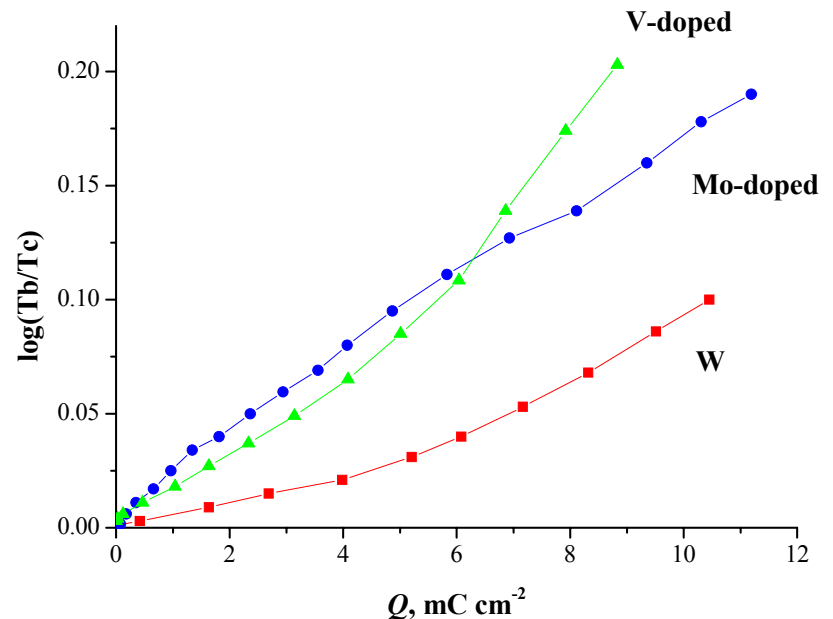
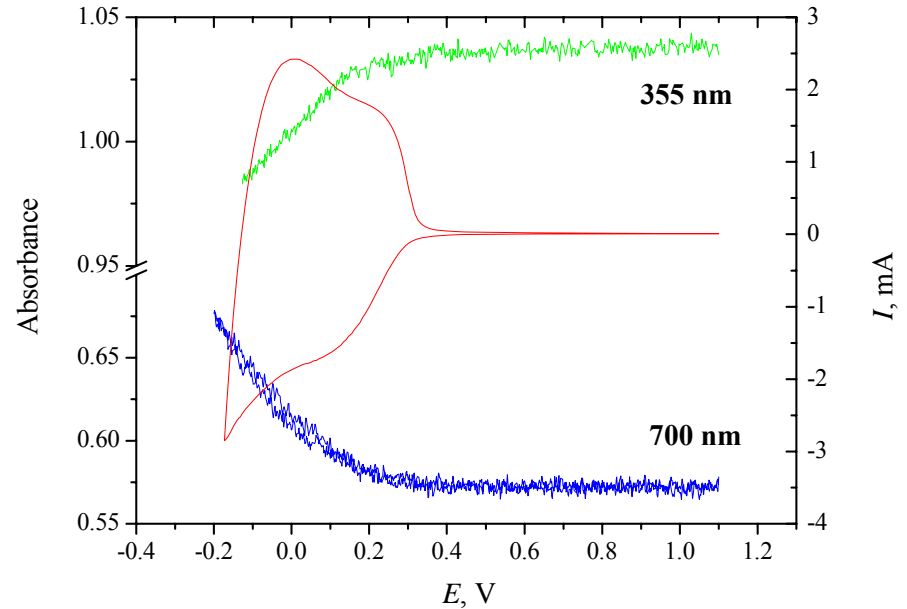
0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

355 – 700 нм

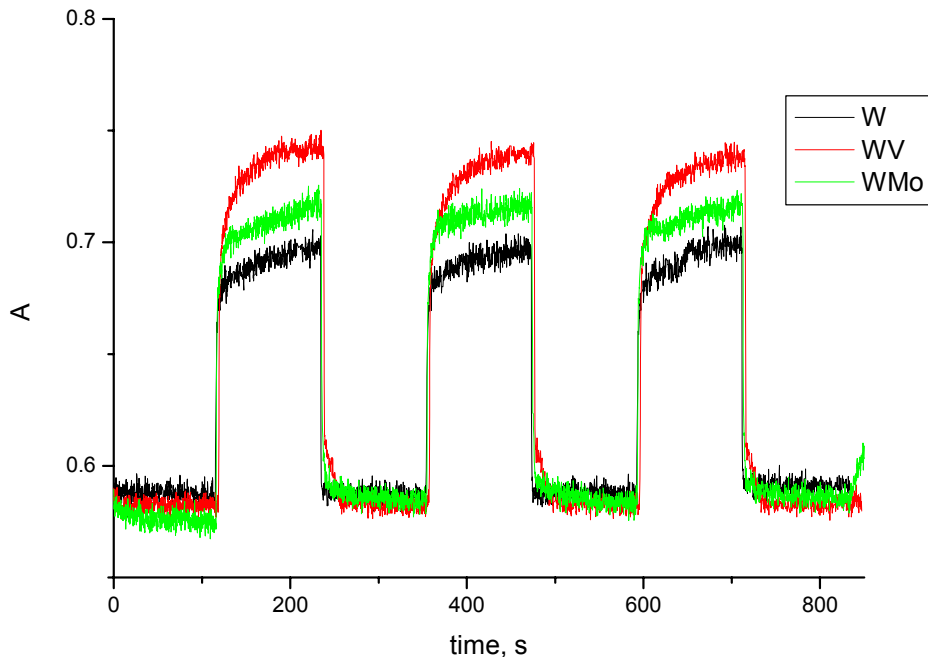
$$\bullet CE = 1/Q \log(T_b/T_c)$$

При зарядах < 5–6 мКл/см<sup>2</sup>):

- CE (W) = 6.3 см<sup>2</sup>/Кл
- CE (V-W) = 16.6 см<sup>2</sup>/Кл
- CE (Mo-W) = 18.3 см<sup>2</sup>/Кл



## Время отклика и стабильность



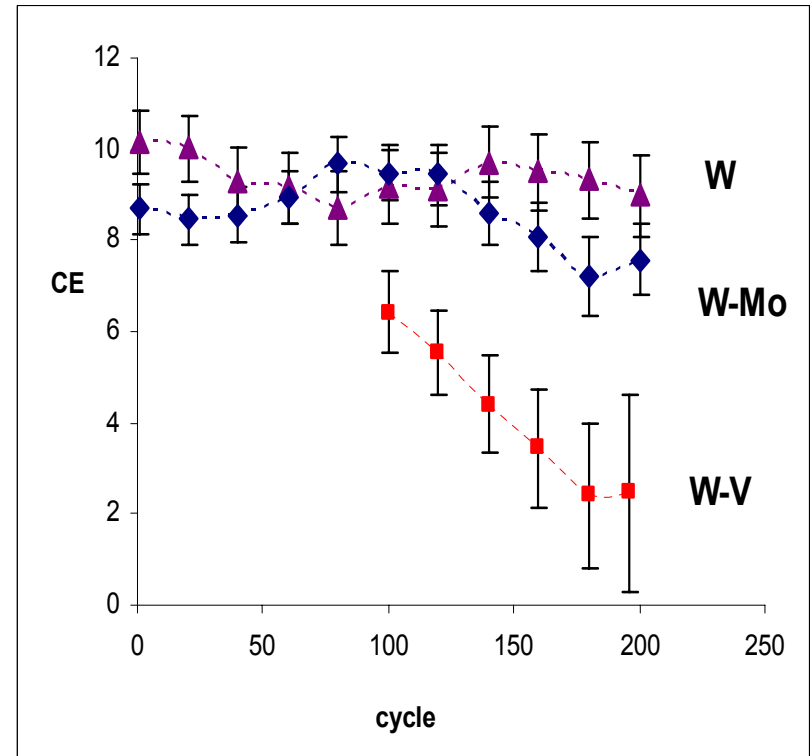
**Основная проблема –  
низкая стабильность!**

- Потеря эффективности перезарядки  
на 20 – 80% за 200 циклов

РФА: нет значимых изменений после циклирования

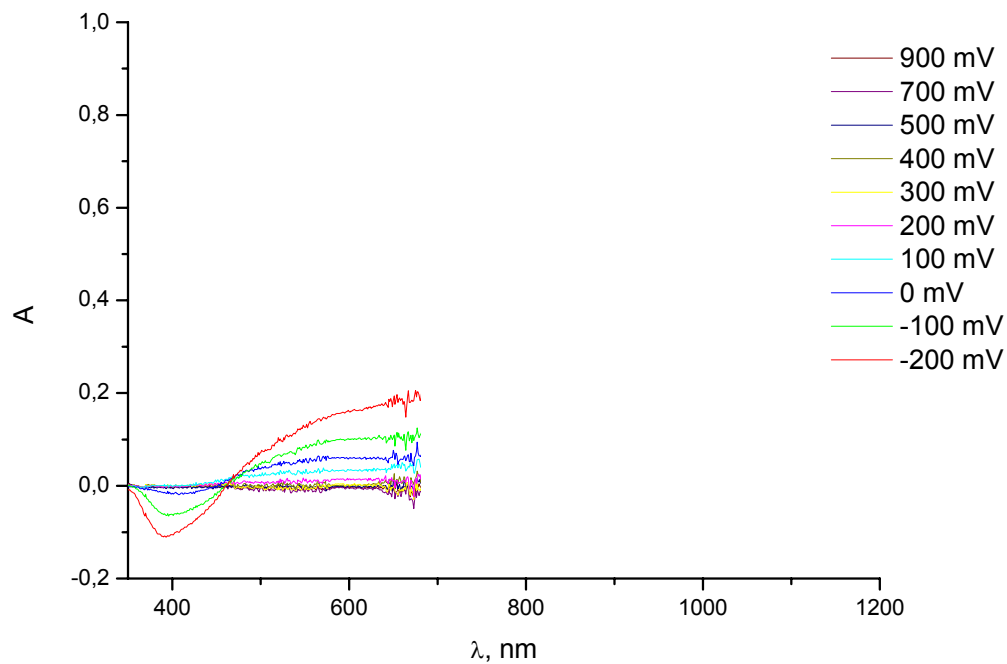
V.K.Laurinavichute, S.Yu.Vassiliev, L.M.Plyasova, I.Yu.Molina, A.A.Khokhlov, L.V.Pugolovkin,  
M.I.Borzenko, G.A.Tsirlina [Cathodic electrocrystallization and electrochromic properties of doped rechargeable oxotungstates](#) (*Electrochimica Acta* 54 (2009) 5439–5448);

Относительно высокие времена  
отклика >60с



## Электрoхромные свойства в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (350 – 1100 нм)

W-V:



Три волны:

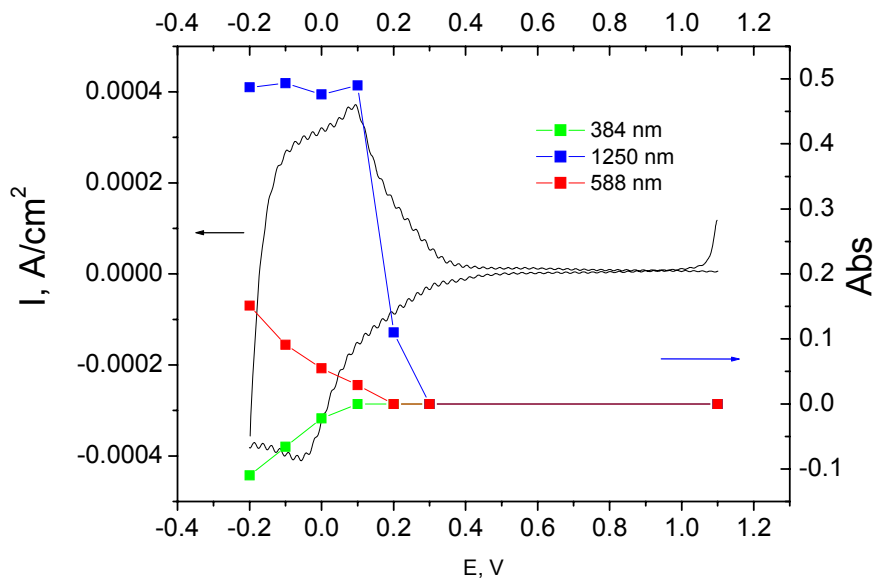
~400 нм

620 -700 нм

1000-1300 нм

# Пленка W-V

## *In-situ* оптика (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



~400 нм - α-WO<sub>3</sub>

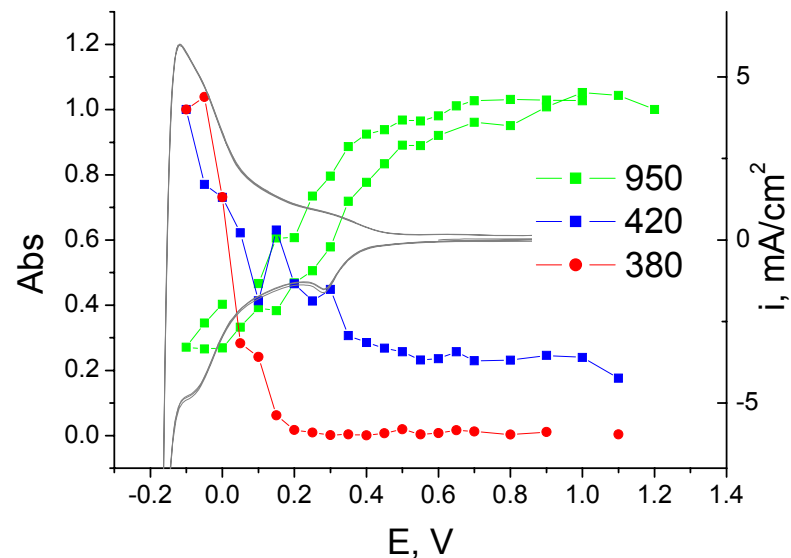


620 - 700 нм – W5=O(терм)/W6 ?  
или V4/W5 ?



1000 нм - перенос заряда W5/W6 либо  
V4/W6

## *In-situ* раман (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



956 см<sup>-1</sup> W(6)=O (WO<sub>3</sub>\*2H<sub>2</sub>O)

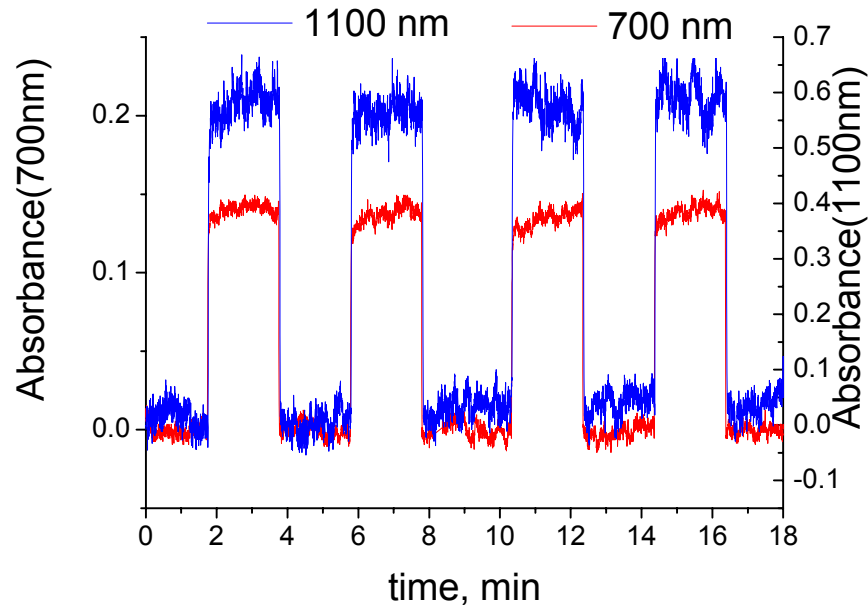
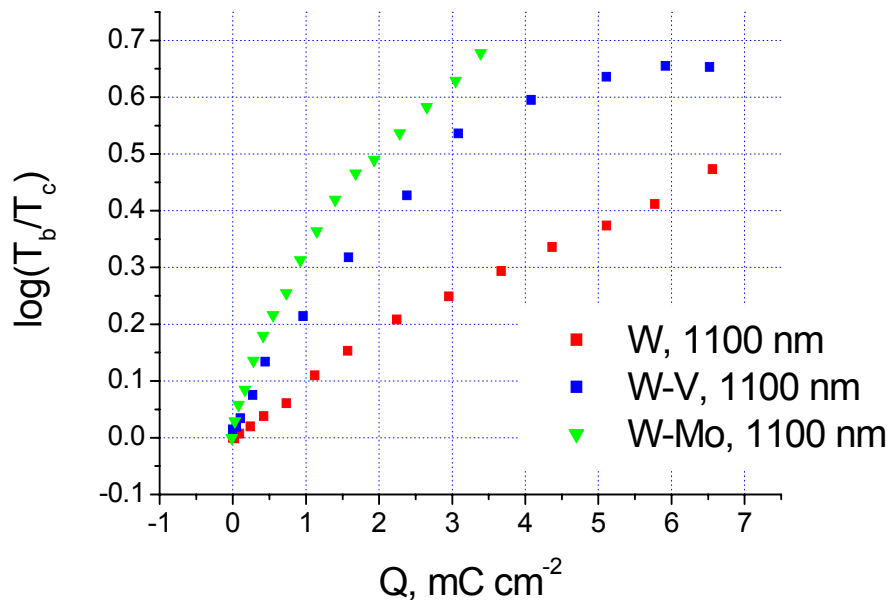


Исчезновение 670 см<sup>-1</sup> O-W(6)-O;  
рост 380 см<sup>-1</sup> O-W(5)-O



425 см<sup>-1</sup> W(5)=O

## Эффективность окрашивания (1100 нм) и время отклика



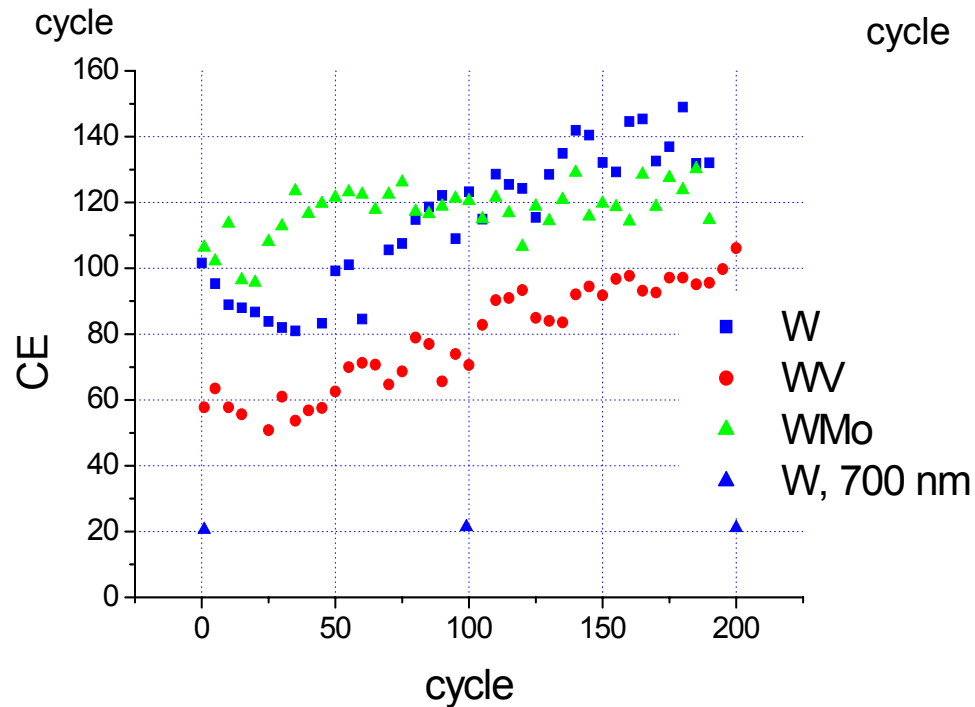
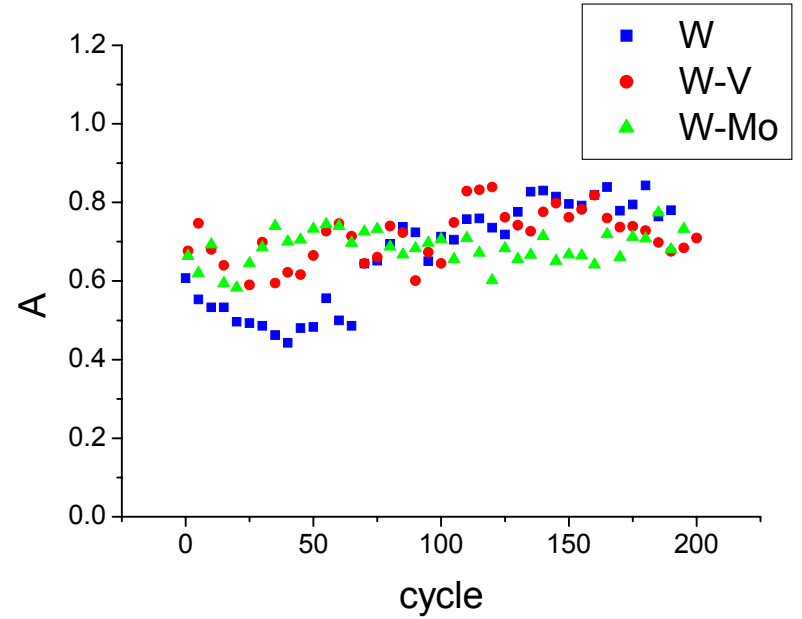
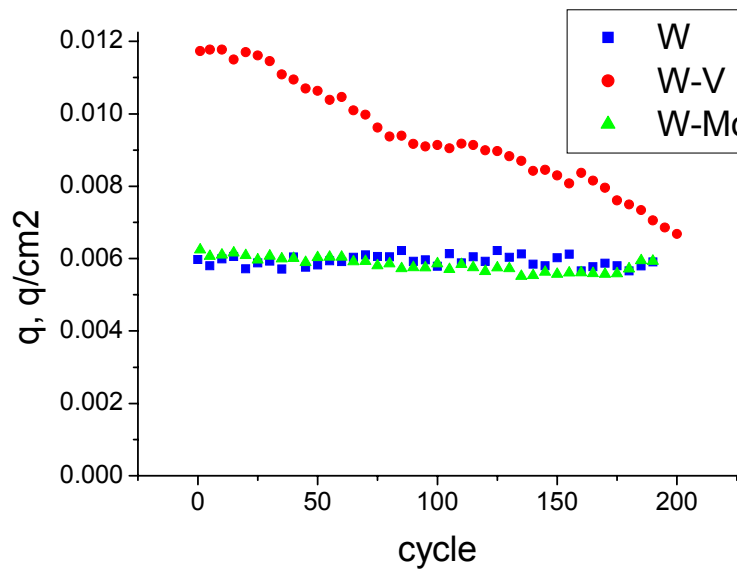
При зарядах  $< 2-3 \text{ мКл/см}^2$ :

- CE (W) =  $91 \text{ см}^2/\text{Кл}$
- CE (V-W) =  $200 \text{ см}^2/\text{Кл}$
- CE (Mo-W) =  $300 \text{ см}^2/\text{Кл}$
- Более высокая эффективность окрашивания при 1100 нм
- Более высокая эффективность окрашивания у допированных пленок

Времена отклика при 700 нм в 0,5 М и в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  близки

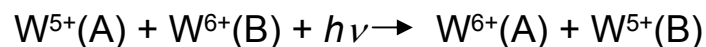
Время отклика при 1100 нм - меньше

# Стабильность (2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200 циклов, 10 мВ/с)



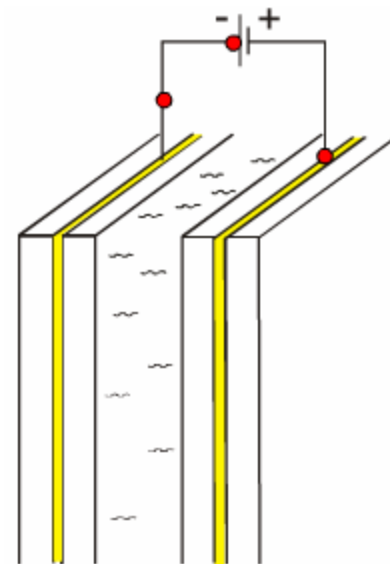
## Электрохромизм. Эффекты допирования.

### •Перенос заряда



### *Влияние допирования:*

- появление/сдвиг полосы поглощения в УФ область:  
( $Mo^{5+} + W^{6+} + h\nu \rightarrow Mo^{6+} + W^{5+}$ )
- увеличение искажений структуры – стабилизация поляронов



### Планы

- Спектры в более широком диапазоне волн:
  - анализ смещения волны на ~1100 нм
  - оценка энергетических параметров (энергия переноса, ширина запрещенной зоны)
  - сопоставление с количественным составом пленок
- Независимая оценка толщин пленок (рефлектометрия совместно с ин-том Кристаллографии, Э. Левин)
- Структура пленок разных толщин (рентген, Э. Левин)



### III - Анализ состава пленок методом ICP MS (диплом А.Хохлова)

1. Калибровка по стандартным растворам:

Линейность в области концентраций  $1 \div 100$  ( $400$  для W)  $\times 10^{-8}$  М  
( $R = 0,9996 \div 0,9999$ )

2. Оценка «мешающего действия» W на Mo и V:

- занижение Mo (2%) и V (4%);
- завышение W (5%)

3. Анализ «свежих» пленок (Pt)

	W*10 <sup>-7</sup> моль	Mo/V*10 <sup>-7</sup> моль
Пленки W 2 / 5 / 10 мКл	2,26 / 5,95 / 14,15	
Пленки WMo 2 / 5 / 10 мКл	2,56 / 12,15 / 10,1	0,08 / 0,14 / 0,31
Пленки WV 2 / 5 / 10 / 30 мКл	3,36 / 6,97 / 13,4 / 41,2	< 0,2 мол. %

Допирование: ~ 3 мол. % молибдена (1% для 5 мКл ?)

0÷0,2 мол. % ванадия – сравнимо с ошибками

Перезарядка ~ 0.1 е на атом W

4. Анализ «состаренных» пленок (Pt):  
мольная доля Mo и V не изменяется

5. Анализ пленок (FTO):

	$W \cdot 10^{-7}$ моль	$Mo/V \cdot 10^{-7}$ моль
Пленка W	9,75	
Пленка WMo	8,32	0,58
Пленка WV	5,65	0,01

Допирование: ~ 7 мол. % молибдена

0,1÷0,2 мол. % ванадия – сравнимо с ошибками

*Перезаряджение ~ 0.3-0.8 e на атом W*

Планируется:

- Сопоставление результатов анализа с предварительными э/х данными → *оценка степени перезаряджения, оценка толщин*
- Электрохимические измерения → *природа стадий перезаряджения*

# Катодная электрокристаллизация оксидов молибдена

Стартовая задача: получение  $\text{KMo}_4\text{O}_6$  для литиевой интеркаляции

## Методические подробности:

3х электродная ячейка,

все электроды - платиновые

площадь рабочего электрода – 0,1 / 2-4 см<sup>2</sup>

алундовый тигель (Al, Si, Ti)

масса расплава: 50-75 г

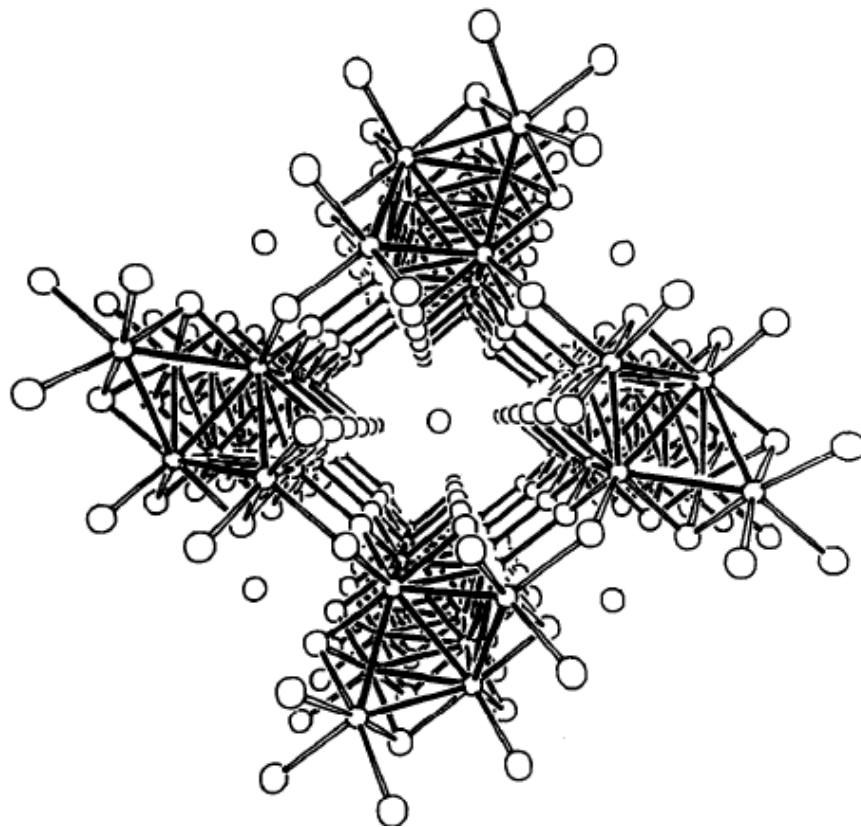
температура: 550 – 960 С

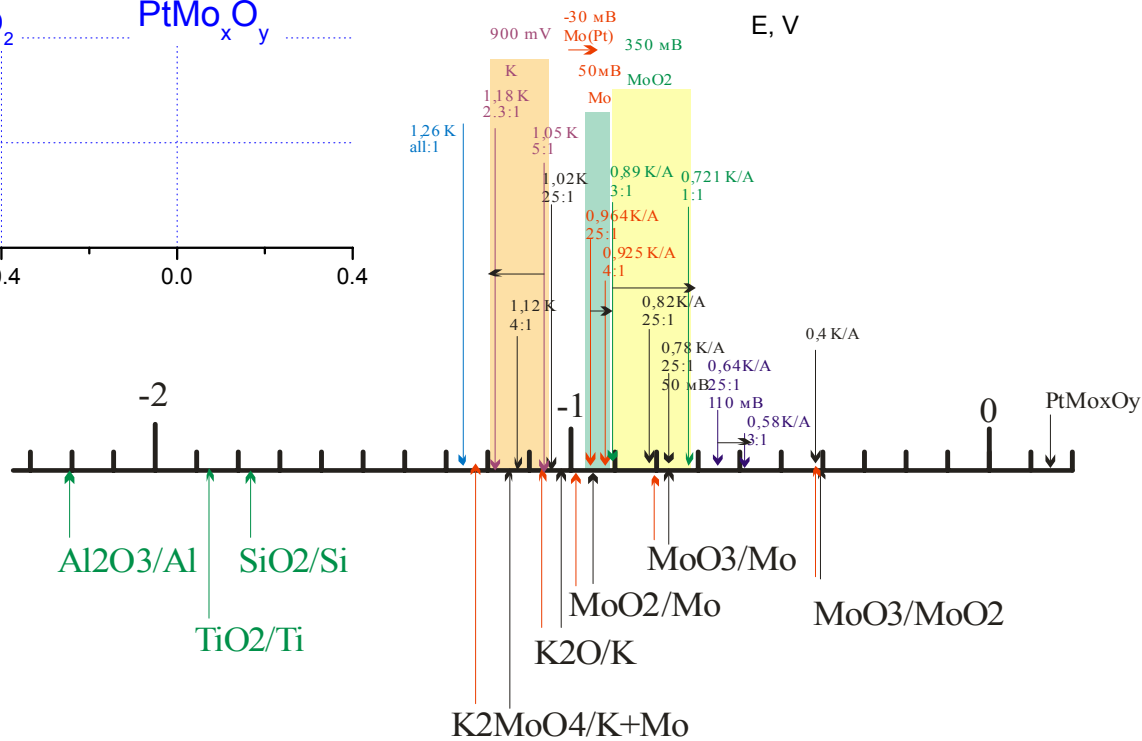
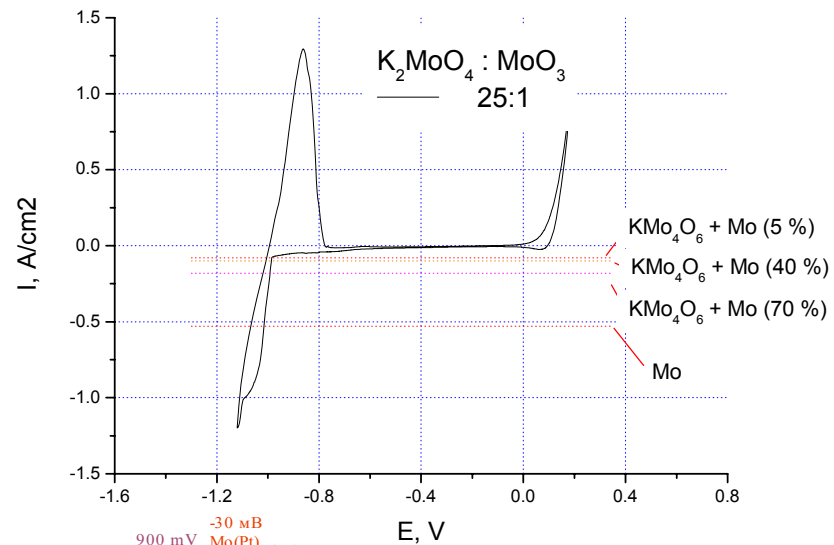
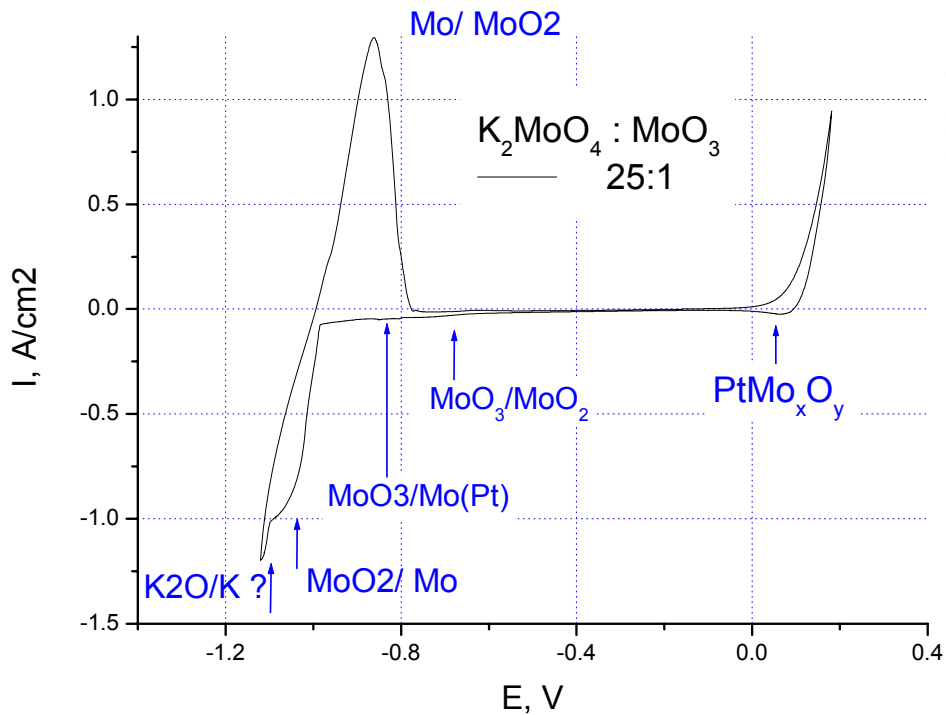
расплав:  $\text{KMoO}_4$  ( $\text{NaMoO}_4$ )/ $\text{MoO}_3$

25/1 – 1/1

гальваностатическое осаждение

- Каналы
- металлические связи Mo-Mo
- анизотропия свойств

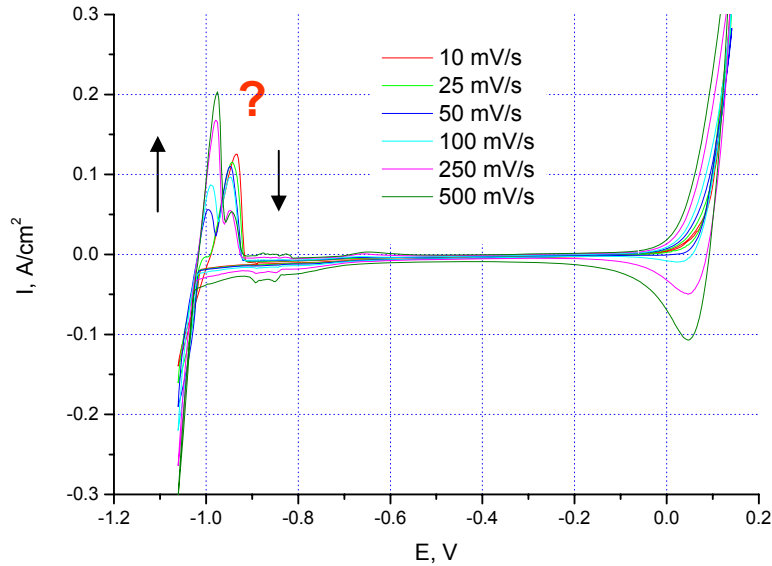




## Зависимость от скорости развертки

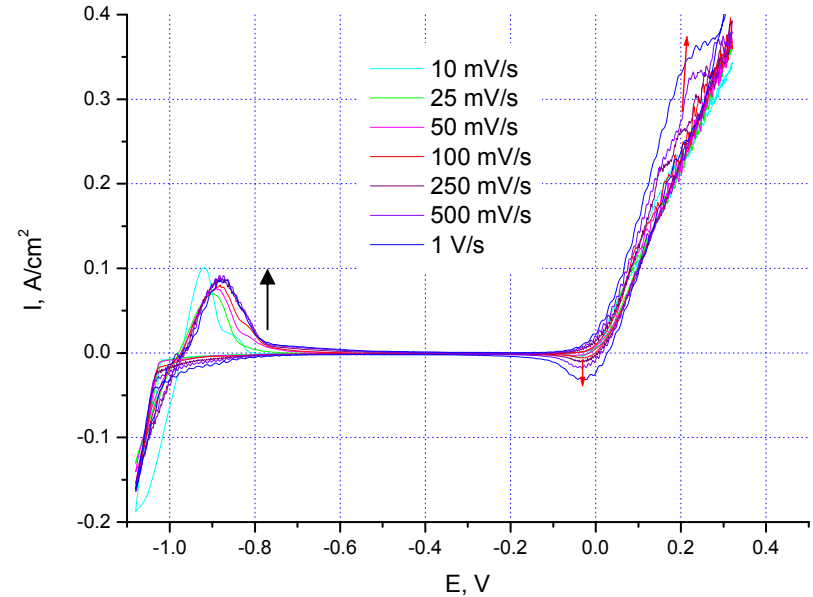
$K_2MoO_4/MoO_3 = 25/1$

Осаждается –  $KMo_4O_6 + Mo$



$K_2MoO_4/MoO_3 = 3/1$

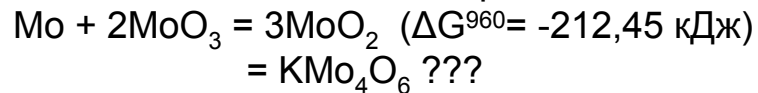
Осаждается –  $MoO_2$



Химическое превращение (окисление) Mo:

целевой продукт или еще один интерметаллид?

Возможное окисление компонентами расплава:



$KMo_4O_6$  – продукт восстановления некоего комплекса или окисления металлического Mo?

## Состав осадков в зависимости от условий осаждения (совместно с А. Алексеевой)

Состав расплава $K_2MoO_4/MoO_3$	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Т, оС	Другие условия осаждения	осадок
25/1	0,53	960*	5 ч,	Mo
	0,18		19.5 ч,	$KMo_4O_6 + Mo$ (70 %)
	0.1		5 ч	$KMo_4O_6 + Mo$ (~вес.40%)
	0,08		16,4 ч	$KMo_4O_6 + Mo$ (< 5 вес. %)
16 : 1	0.04	960*	4 часа	$KMo_4O_6$
9 : 1	0.045	960*	4 часа	$KMo_4O_6$
6/1	0,06	960*	15.5 ч,	$KMo_4O_6 + K_3Mo_{14}O_{22}$ (5 вес. %)
	0,06		4 ч, тот же расплав	$KMo_4O_6$
4/1	0,06	960	13 ч 45 мин	$MoO_2 + KMo_4O_6$ (33 %)
	0,25		1 ч 30 мин	$MoO_2 + KMo_4O_6$ (10 %)
3/1	0,07	795 C	2 ч	$MoO_2$
	0,24	960 C	3.4 ч	$MoO_2$
	0,06		4,6 ч	$MoO_2$
1/1	0,05	550*	2 ч	$MoO_2$
	0,06	960	18,4 ч	$MoO_2 + ?????$



\* - почернение платины (образование интерметаллида?)

# Осаждение в импульсном режиме: возможность варьирования соотношения $\text{Mo}/\text{MoO}_3$

(совместно с Э. Левиным, А. Филатовым)

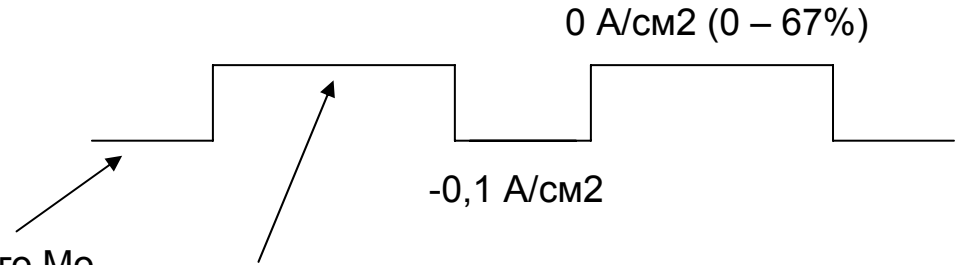
$$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MoO}_3 = 6/1$$

$$f = 3 \text{ Гц};$$

Скважность: 0 – 67%

Предполагаемые процессы:

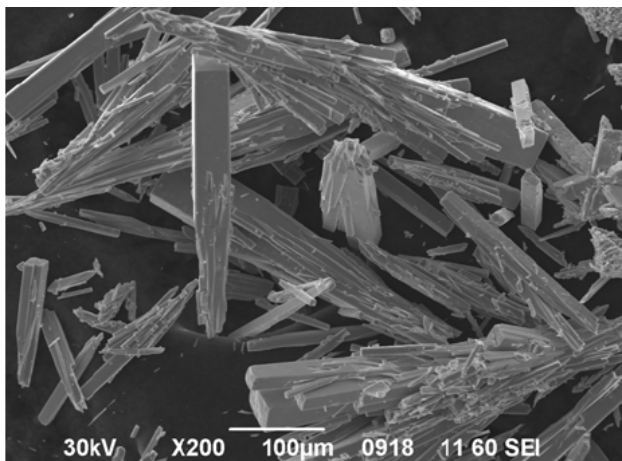
- 1) Осаждение металлического Mo
  - 2) Окисление Mo ( $\text{Mo} + \text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{KMo}_4\text{O}_6$  ?)
- увеличение концентрации  $\text{MoO}_3$  в приэлектродном слое



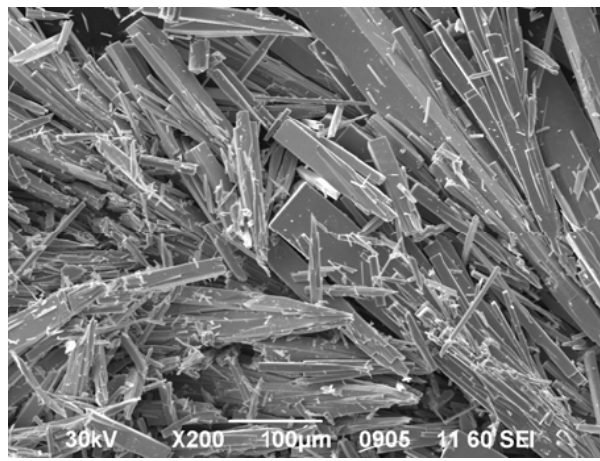
Скважность	Состав осадка по РФА	Размер основных частиц
Гальваностат (0)	$\text{KMo}_4\text{O}_6$	200-400x10-50 мкм
33%	$\text{KMo}_4\text{O}_6$ (примесь $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$ )	100-400x10-50 мкм
45%	69.5% $\text{KMo}_4\text{O}_6$ 15.3% $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$ 15.2% $\text{MoO}_2$	100x5-50 мкм
50%	12.4% $\text{KMo}_4\text{O}_6$ 3.5% $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$ <b>84.1% <math>\text{MoO}_2</math></b>	100-200x10-50 мкм
67%	$\text{MoO}_2$ Примесь $\text{Pt}_3\text{Mo}$ (?)	50-150x5-30 мкм

**Уменьшение доли катодного тока аналогично увеличению доли  $\text{MoO}_3$  !**

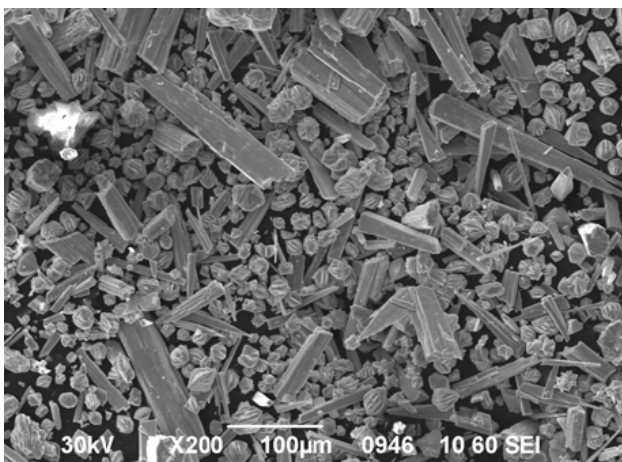
0 %  
 $\text{KMo}_4\text{O}_6$



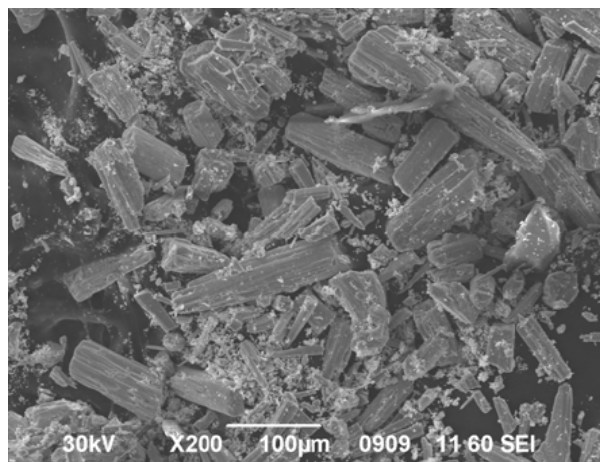
33 %  
 $\text{KMo}_4\text{O}_6$   
+  $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$



50 %  
 $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$   
+  $\text{MoO}_2$



67 %  
 $\text{MoO}_2$   
+ Mo (?)

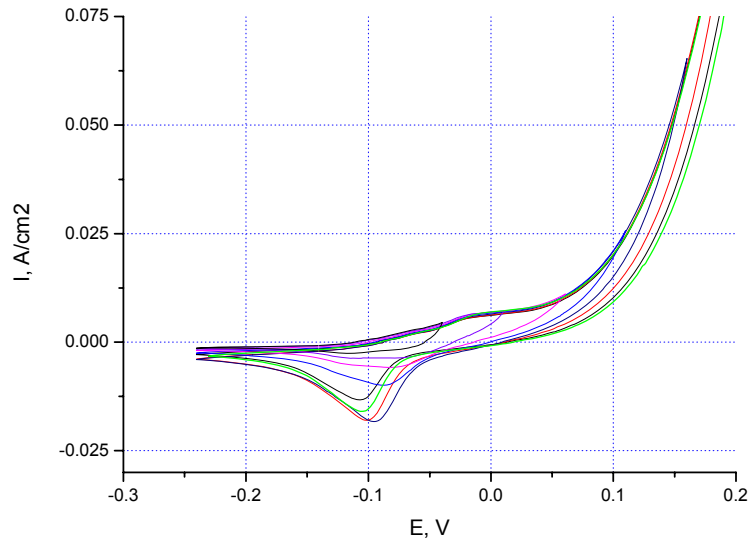


Размеры:  $\text{KMo}_4\text{O}_6 > \text{MoO}_2 > \text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22} > \text{Mo}$

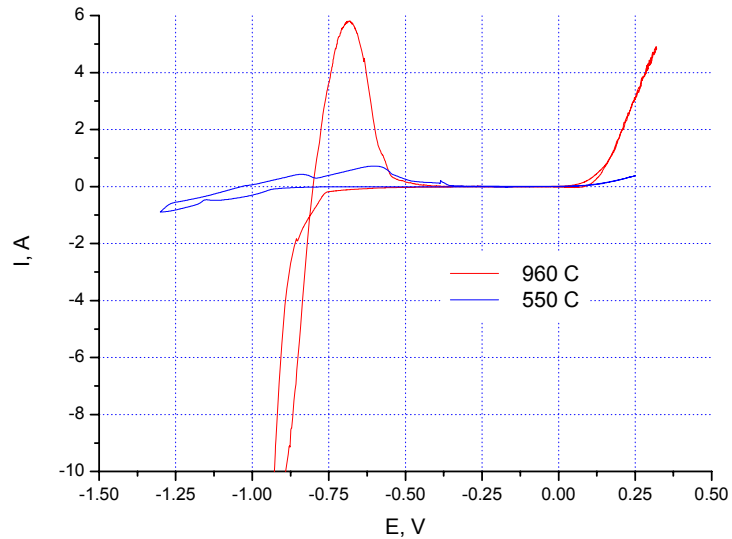
⇒ Можно исключить последовательное окисление:  $\text{Mo} \rightarrow \text{KMo}_4\text{O}_6 \rightarrow \text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22} \rightarrow \text{MoO}_2$



# Расплав $K_2MoO_4/MoO_3$ 1/1. Температура: 550 C

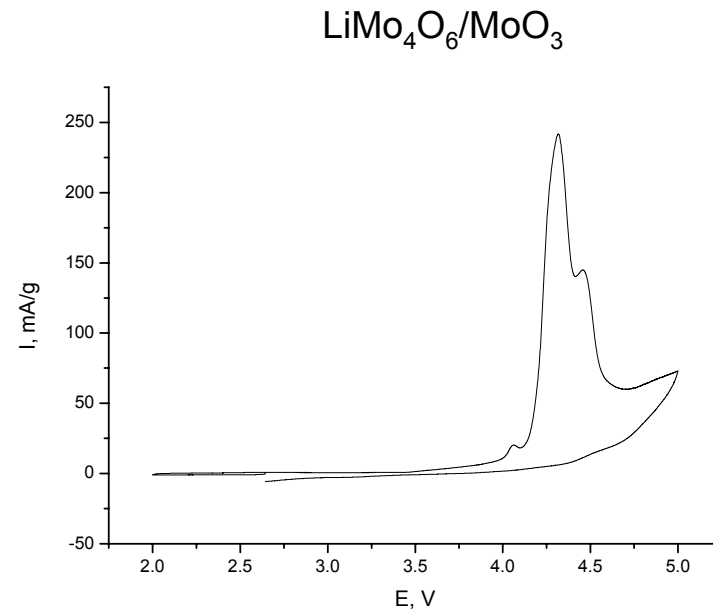
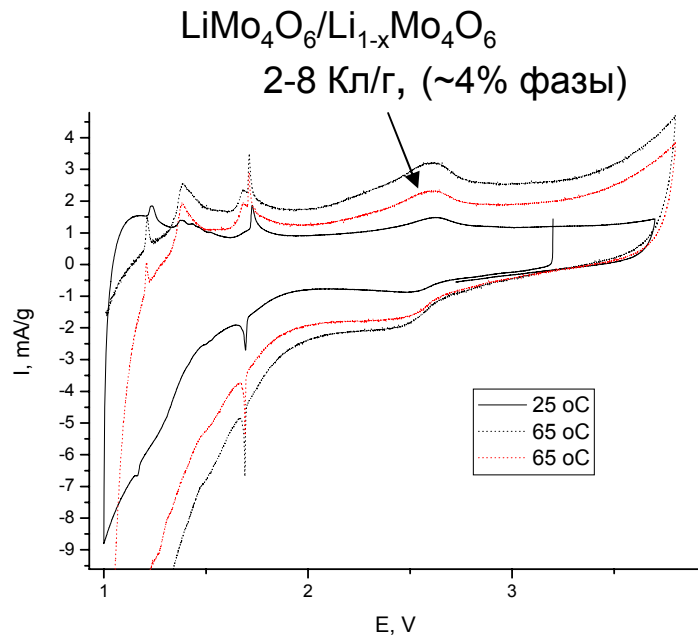


- Рост сопротивления:  $R = 3.8 \text{ Ом}$  (550 C)  
 $R = 1.3 \text{ Ом}$  (960 C)
- Появление пиков при  $\sim -0.075 \text{ В}$   
образование бронз?
- Основные пики при  $-0,90 \text{ В}$  и  $-1,08 \text{ В}$ :  
 $MoO_3/Mo$  ( $E_{теор} = -0,92 \text{ В}$ )  
 $MoO_2/Mo$  ( $E_{теор} = -1,13 \text{ В}$ )



# Интеркаляция лития (С. Васильев, Э. Левин при поддержке А. Гаврилова)

Предобработка: 3.5-3.7 В, 24 час, ~100 Кл/г



## Планы

- Публикация результатов по процессам катодной электрокристаллизации совместно со структурными данными (А. Алексеева)
- Возможны эксперименты по интеркаляции в смеси мелких кристаллах  $\text{KMo}_4\text{O}_6$  и  $\text{K}_3\text{Mo}_{14}\text{O}_{22}$
- Дальнейшее осаждение образцов для израильских коллег, если потребуется.

**Спасибо за внимание!**