

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG ĐIỆN SẮC VÀ ĐIỆN HÓA CỦA MÀNG WO₃

Lê Văn Ngọc⁽¹⁾, Lê Quang Trí⁽¹⁾, Trần Tuấn⁽¹⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾, Dương Ái Phương⁽¹⁾

Nguyễn Văn Đền⁽¹⁾

(1) Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(2) ĐHQG-HCM

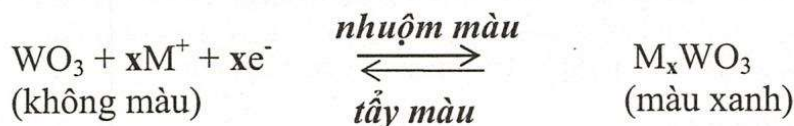
(Bài nhận ngày 29 tháng 03 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 31 tháng 03 năm 2008)

TÓM TẮT: Trong bài này, chúng tôi sử dụng màng đa lớp WO₃/ITO/ thủy tinh. Các lớp ITO và WO₃ được phủ lần lượt trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron. Đặc trưng điện hóa của màng được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng trên thiết bị potentiostat. Các quá trình nhuộm và tẩy màu của hệ màng được thực hiện trong dung dịch điện phân cũng sẽ được thảo luận trong công trình này.

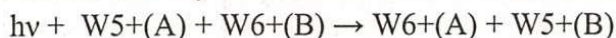
Keyword: Electrochromic; WO₃.

1. GIỚI THIỆU

Tungsten oxyt là vật liệu đã và đang được nhiều phòng thí nghiệm quan tâm nghiên cứu nhờ một số tính chất lý thú của nó như là tính cảm biến khí, tính xúc tác, tính quang sắc, tính khí sắc, tính điện sắc, tính lưu trữ điện tích... Tuy nhiên tính chất điện sắc của nó đã được quan tâm nghiên cứu rộng rãi hơn cả. Cơ chế gây ra hiện tượng điện sắc này được trình bày theo phương trình phản ứng thuận nghịch sau [1]:



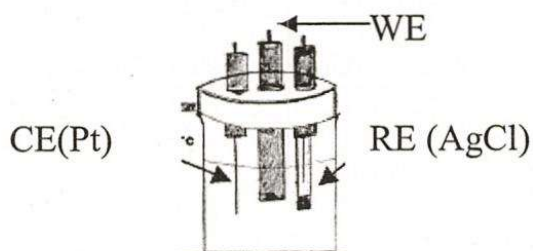
Trong đó M⁺ có thể là H⁺, Li⁺, Na⁺ hay K⁺. Khi phản ứng xảy ra theo chiều thuận, các ion M⁺ và electron từ hai mặt phân cách của màng khuếch tán vào bên trong màng. M⁺ liên kết với nguyên tử Oxy trong phân tử WO₃ làm yếu liên kết W-O tạo điều kiện cho nguyên tử W+6 nhận một electron từ điện cực trong suốt đến và hình thành các tâm W+5 và cấu trúc giả đồng M_xWO₃. Electron này bị định xứ tại nguyên tử W+5 nhưng liên kết của chúng tương đối yếu. Chính điều này làm cho các tâm W+5 trở thành các tâm hấp thụ ánh sáng theo cơ chế sau:



Electron liên kết tương đối yếu của W5+(A) sau khi hấp thụ một photon (trong vùng khả kiến hoặc hồng ngoại) thì có đủ năng lượng để thoát khỏi nguyên tử W(A) và nhảy sang nguyên tử W6+(B) kế cận. Quá trình này là dịch chuyển không bức xạ và kết quả là một photon ánh sáng đã bị hấp thụ và làm electron dịch chuyển từ nguyên tử W+5(A) sang nguyên tử W+6(B). Như vậy, sự hình thành cấu trúc giả đồng M_xWO₃ đã làm thay đổi khả năng hấp thụ ánh sáng của màng, dẫn đến sự thay đổi màu của màng từ trong suốt sang màu xanh. Như vậy độ dẫn điện và khả năng hấp thụ ánh sáng của màng sẽ phụ thuộc vào chỉ số x của cấu trúc giả đồng M_xWO₃.

Trong công trình này, các đặc trưng điện sắc và điện hoá của màng được thí nghiệm trên thiết bị điện hóa ba cực potentiostat. Ở đây, chúng tôi sử dụng phương pháp điện thế quét vòng để khảo sát dòng các hạt mang điện ứng với các quá trình tiêm và rút ion từ màng.

2. THỰC NGHIỆM



Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị điện phân ba cực

Trong công trình này, thiết bị điện sắc được sử dụng là màng đa lớp WO_3/ITO /thủy tinh, được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron [2]. Các đặc trưng điện sắc và điện hoá của màng được thí nghiệm trên thiết bị điện hóa ba cực potentiostat theo mô hình của công trình [3]. Trong đó, hệ màng được dùng làm điện cực làm việc (WE), điện cực so sánh (RE) làm bằng AgCl, điện cực đối (CE) làm bằng Pt (hình 1).

Cùng với việc khảo sát sự biến đổi của độ truyền qua của màng khi nhuộm màu và tẩy màu, chúng tôi khảo sát sự thay đổi của độ truyền qua của màng theo các hiệu điện thế nhuộm và tẩy màu khác nhau. Các quá trình trên được thực hiện trong dung dịch axit axêtic (CH_3COOH) 1M với thời gian thực hiện mỗi lần là 180s. Trong quá trình nhuộm màu, hiệu điện thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh có thể được thực hiện với các giá trị từ -0,1V đến -0,5V. Trong quá trình tẩy màu, hiệu điện thế giữa các điện cực trên được thực hiện với các giá trị từ 0,1V đến 1,5V (ứng với thế nhuộm 0,5V trong 180s). Ngoài ra việc khảo sát đặc trưng điện hoá của hệ màng được thực hiện với thí nghiệm quét thế vòng. Hiệu điện thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh được điều khiển thay đổi tuyến tính theo thời gian và dòng điện tương ứng được ghi nhận là dòng điện qua điện cực đối.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát phổ truyền qua

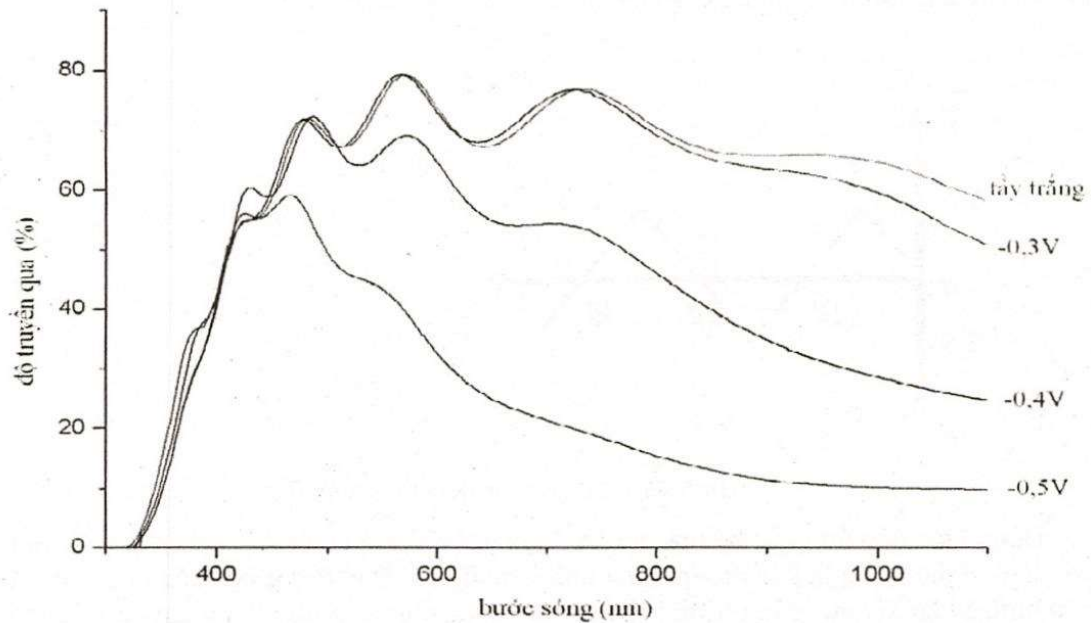
Trên hình 2 là phổ truyền qua của màng trong dung dịch CH_3COOH 1M với thời gian 180s ứng với các hiệu điện thế nhuộm màu khác nhau. Trước mỗi lần nhuộm màu với các hiệu điện thế khác nhau, màng được tẩy trắng ở hiệu điện thế 1,5V trong vài giờ.

Từ hình 2 cho thấy trong dung dịch axit yếu này, hiệu điện thế nhuộm của màng phải có giá trị dưới -0,3V. Trong khoảng hiệu điện thế nhuộm màu giảm từ -0,1V đến -0,3V, màu sắc và độ truyền qua của màng trong vùng khả kiến hầu như không thay đổi. Ứng với các hiệu điện thế nhuộm màu từ -0,4V đến -0,5V, độ truyền qua của màng giảm nhanh từ vùng ánh sáng chàm (~450nm) đến vùng hồng ngoại. Kết quả là màng từ không màu chuyển sang có màu, từ màu xanh lam và đậm dần đến màu chàm.

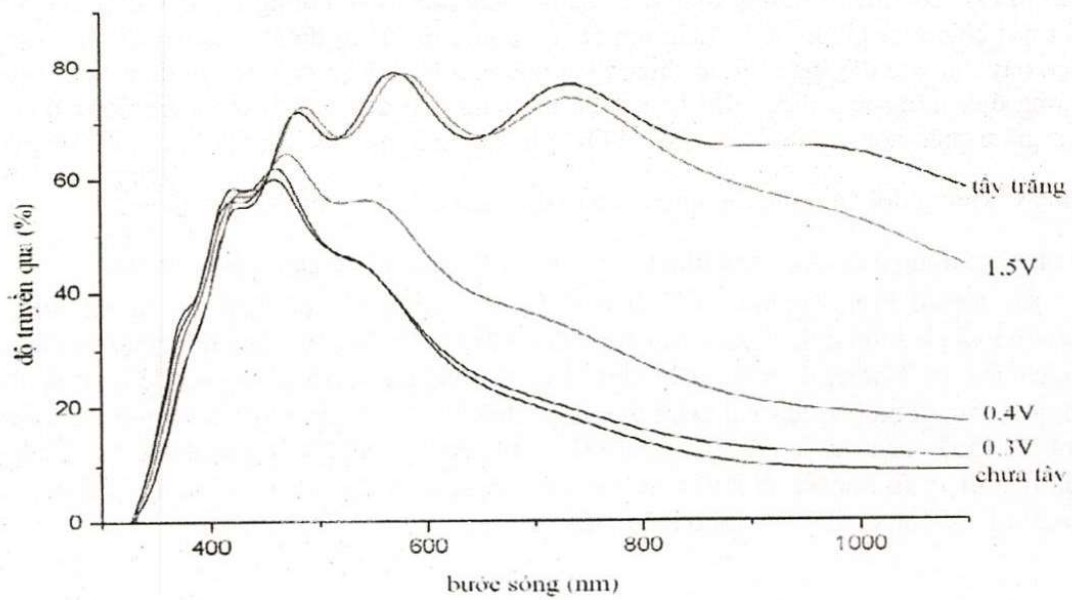
Để khảo sát đáp ứng của màng trong quá trình tẩy màu, màng đã được nhuộm màu trong dung dịch CH_3COOH 1M ở hiệu điện thế nhuộm -0,5V trong 180s, sau đó hiệu điện thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh được đảo dấu và hiệu điện thế tẩy màu được điều chỉnh với các giá trị khác nhau. Hình 3 là phổ truyền qua của màng ứng với các hiệu điện thế tẩy màu khác nhau từ 0,1V đến 1,5V.

Một hiện tượng cũng gần giống như trong quá trình nhuộm màu là trong khoảng hiệu điện thế tẩy màu từ 0,1V đến 0,3V, độ truyền qua của màng trong vùng khả kiến và cả hồng ngoại cũng hầu như không thay đổi gì trong suốt thời gian 180s của thí nghiệm tẩy màu. Màu sắc của màng hầu như không thay đổi. Ứng với các hiệu điện thế tẩy từ 0,4V đến 1,5V, độ truyền qua

của màng thay đổi rất đáng kể. Tuy nhiên để màng được “tẩy trắng” trở lại như lúc bắt đầu nhuộm thì cần phải “tẩy màu” ở hiệu điện thế cao trong thời gian đủ dài.



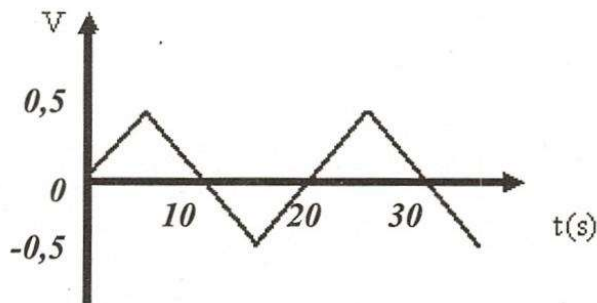
Hình 2: Phổ truyền qua của màng nhuộm màu từ trạng thái màng đã được tẩy trắng ứng với các trường hợp hiệu điện thế nhuộm khác nhau



Hình 3. Phổ truyền qua của màng trong các trường hợp tẩy màu ứng với các hiệu điện thế phân cực khác nhau

3.2. Khảo sát tính chất điện hoá bằng phương pháp thế quét vòng

Trong công trình này, chúng tôi khảo sát đặc trưng điện hoá của hệ màng với thí nghiệm quét thế vòng. Dung dịch điện phân được dùng trong thí nghiệm này là dung dịch HCl 1M. Hiệu điện thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh được điều khiển thay đổi tuyến tính theo thời gian như trên hình 4 ở đó tốc độ quét là $\frac{dU}{dt} = 50\text{mV/s}$.



Hình 4. Đồ thị điện thế quét theo thời gian

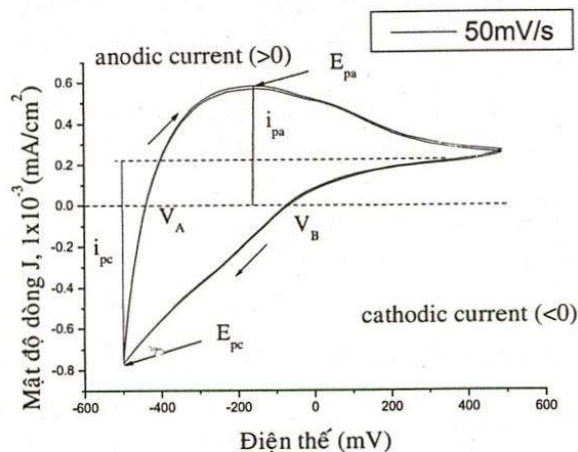
Dòng điện đáp ứng của hệ mạch điện được ghi nhận là dòng điện qua điện cực đối. Số liệu do máy đo thu được là khá ổn định, có tính lặp lại cao. Đặc trưng I-V này được biểu diễn như trên hình 5. Từ kết quả công trình [3] cho thấy dòng điện đáp ứng thu nhận được chính là dòng điện nạp và phóng của “tụ điện WO_3 ”, ở đó tụ nhận lớp WO_3 làm điện môi, một bản cực của tụ là màng dẫn điện trong suốt và bản cực còn lại là dung dịch điện phân.

Từ đồ thị nhận thấy dòng điện đáp ứng theo hiệu điện thế quét là không thuận nghịch và không đối xứng. Trong giai đoạn tăng hiệu điện thế từ $-0,5\text{V}$ đến $0,5\text{V}$ dòng điện từ giá trị âm (các ion H^+ có chiều từ dung dịch đến màng) tăng nhanh về không tại hiệu điện thế VA và bắt đầu đổi chiều và phóng điện (các ion H^+ có chiều từ màng thoát ra dung dịch). Dòng phóng điện này đạt cực đại ipa ứng với hiệu điện thế quét là Epa và sau đó “tụ điện WO_3 ” chuyển từ phóng điện sang nạp điện. Khi hiệu điện thế tăng dần đến giá trị $0,5\text{V}$ thì dòng điện đạt dần đến giá trị bão hoà. Khi đó “tụ điện WO_3 ” với lớp điện môi WO_3 [4] cách điện cho giá trị điện

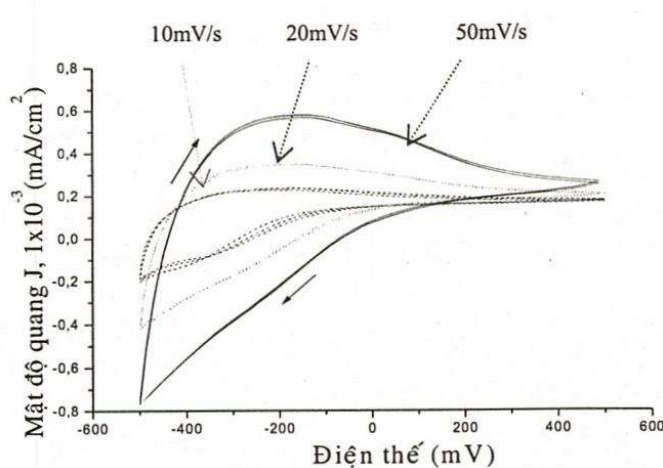
dung C không đổi và dòng điện nạp vào tụ dần đến giá trị ổn định: $i_o = C \frac{dU}{dt}$. Giá trị ổn định

i_o này của dòng điện tăng gần như tỷ lệ thuận với tốc độ quét của hiệu điện thế.

Khi hiệu điện thế giảm từ $0,5\text{V}$ đến $-0,5\text{V}$ dòng điện biến đổi gần như tuyến tính theo hiệu điện thế và chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn đầu là sự duy trì dòng điện nạp vào của tụ điện. Điều đặc biệt là dòng điện này gần như bằng i_o trong các trường hợp tốc độ quét là nhỏ. Ở tốc độ quét cao, dòng phóng điện giảm theo hiệu điện thế quét (hình 6). Trong giai đoạn sau, do có sự khuếch tán của các ion H^+ vào màng làm cho lớp WO_3 tiếp giáp với dung dịch điện phân trở nên dẫn điện tốt hơn và dĩ nhiên điện dung của tụ điện tăng theo. Điều này cũng gợi ra rằng giá trị điện dung C thay đổi theo hiệu điện thế U.



Hình 5. Đặc tuyến vòng von-ampe của hệ màng trong dung dịch HCl 1M. Tốc độ quét 50mV/s



Hình 6. Đặc tuyến vòng von-ampe của hệ màng ứng với các tốc độ quét khác nhau

4.KẾT LUẬN

Trong khuôn khổ công trình này, chúng tôi đã khảo sát được đặc trưng điện sắc của màng trong hai quá trình nhuộm màu và tẩy màu. Kết quả này cho thấy nhóm tác giả đã thành công trong việc chế tạo hệ màng WO_3/ITO /thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron. Khả năng đáp ứng điện sắc của màng có độ lặp lại khá ổn định.

Ngoài ra, chúng tôi còn khảo sát tính chất điện hóa của màng trên cơ sở khảo sát đặc trưng von-ampe điện thế quét vòng và bước đầu đã lý giải được một số đặc điểm trong đặc tuyến von-ampe thu được. Kết quả này là bước đầu để định hướng cho những nghiên cứu xa hơn trong việc cải thiện tốc độ nhuộm - tẩy màu của thiết bị điện sắc.

STUDYING ELECTROCHROMIC AND ELECTROCHEMISTRY CHARACTERISTICS OF WO₃ THIN FILM

Le Van Ngoc⁽¹⁾, Le Quang Tri⁽¹⁾, Tran Tuan⁽¹⁾, Huynh Thanh Dat⁽²⁾, Duong Ai Phuong⁽¹⁾,
Nguyen Van Den⁽¹⁾

(1)University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2)VNU-HCM

ABSTRACT: *In this paper, we use WO₃/ITO/glass multilayer thin films. The ITO and WO₃ layers were deposited on glass in turn by magnetron sputtering method. The electrochemical characteristics of film were investigated by cycle voltametry method on potentiostat equipment. The coloration and bleaching processes, which were performed in the electrolyte solution, of film will be discussed in this paper.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hans Bach, Dieter Krause. *Thin films on glass*, Springer. p.191-192, (1997).
- [2]. Lê Văn Ngọc, Trần Cao Vinh, Trần Tuấn, Huỳnh thành Đạt, Nguyễn Văn Đén, Lục Quảng Hồ. Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI, Hà nội 11/2005, trang 177-180.
- [3]. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Nguyễn Văn Đén, Nguyễn Ngọc Thùy Trang. *Những tiến bộ trong Quang học, Quang tử, Quang phổ và Ứng dụng*. 8/2006 Cần Thơ, Việt nam, trang 105-109.
- [4]. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Nguyễn Văn Đén, Dương Ái Phương, Huỳnh thành Đạt, Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung. *Tạp chí khoa học công nghệ và phát triển*, ĐHQG Tp.HCM, Vol 8, No 1-2005, trang 29-33.
- [5]. Jorge García, Ivan Mora, Francisco Fabregat, Juan Bisquert, Germà Garcia. *Electroanalytical Chemistry* 565, p. 329-334, (2004).
- [6]. Juan Bisquert. *Electrochemical Acta* 47, p.2435-2449, (2002).