

IR SPEKTROSKOPSKA RAZISKAVA VPLIVA DODATKA ŽELEZA NA ELEKTROKROMNE LASTNOSTI V_2O_5

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF IRON ADDITIONS ON THE ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF V_2O_5

Angela Šurca Vuk, Boris Orel

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI - 1000 Ljubljana, Slovenija
angela.surca@ki.si

Prejem rokopisa - received: 2000-10-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-11-17

Oksidne tanke plasti V_2O_5 in Fe/V (1:9) smo pripravili po sol-gel postopku in s tehniko potapljanja iz prekurzorjev V-oksizopropoksida in Fe-nitrata. Po termični obdelavi pri 400 °C je postala faza V_2O_5 prevladujoča tudi v oksidnih plasteh Fe/V (1:9), kljub temu pa se je elektrokemijska stabilnost teh plasti izboljšala. Vpliv interkalacije ionov Li^+ na strukturi obeh vrst plasti smo študirali z ex-situ IR absorpcijsko spektroelektrokemijo. Primerjava IR spektrov je pokazala, da se strukturne spremembe, ki vodijo do razgradnje plasti V_2O_5 , v primeru oksidnih plasti Fe/V (1:9) pojavijo pri večjih interkalacijskih koeficientih x (v $Li_xV_2O_5$).

Ključne besede: Tanke plasti, V_2O_5 , oksidne plasti Fe/V, elektrokromizem, IR spektroskopija

V_2O_5 and Fe/V (1:9)-oxide thin films were prepared using sol-gel synthesis and dip-coating deposition from V-oxoisopropoxide and Fe-nitrate precursors. After heating at 400 °C, V_2O_5 also becomes the prevailing phase in Fe/V (1:9)-oxide films, however, the electrochemical stability of these films was improved. The influence of the insertion of Li^+ ions on the structures of V_2O_5 and Fe/V (1:9)-oxide films was studied using ex-situ IR absorbance spectroelectrochemistry. The comparison of the IR spectra revealed that the structural changes, which lead to the degradation of the V_2O_5 structure, are retarded in Fe/V (1:9)-oxide films.

Key words: Thin films, V_2O_5 , Fe/V-oxide film, electrochromism, IR spectroscopy

1 UVOD

V_2O_5 se v obliki tankih plasti uporablja v ionooptičnih napravah, npr. elektrokromnih prikazovalnikih oz. pametnih oknih, kot ionski hranilnik¹⁻³, v obliki prahov pa v litijevih baterijah⁴⁻⁶. Tako so plasti V_2O_5 že bile pripravljene z različnimi vakuumskimi tehnikami nanosa^{1,2}, elektrokemijsko^{1,5} ter s sol-gel sintezo v povezavi s tehniko potapljanja^{1,3}. Plastovito strukturo ortorombske faze V_2O_5 sestavljajo dvojne verige kvadratnih piramid s skupnimi robovi (v smeri osi b), ki so med seboj povezane preko oglišč (v smeri osi a)⁷. Vanadilna vez $V-O_A$ v vrhu piramide je najkrajša (0,158 nm), $V...O_A$ vez na nasprotni strani pa najdaljša (0,278 nm), kar ponazarja šibke van der Wallsove interakcije med plastmi. Razdalja med V in mostovnim O_B (povezave dvojnih verig prek oglišč) je 0,177 nm, pri preostalih vezeh $3V-O_C$ (v dvojnih verigah) pa 0,188 nm.

Zaradi svoje plastovite strukture sodi V_2O_5 med interkalacijske spojine¹⁻⁶. V potencialnem območju med 4,3 in 2,6 V proti Li v 1M $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC) kristalinične plasti V_2O_5 ohranjajo svojo strukturo in ne izgubijo ionske kapacitete (~15 mC/cm²). V razširjenem območju (4,3 do 1,8 V proti Li) imajo te plasti večjo ionsko kapaciteto (> 25 mC/cm²), ki bi zadoščala za uporabo v pametnih sklopih¹⁻³, vendar pa je elektrokemijska stabilnost plasti V_2O_5 v tem območju

precej slabša. Z namenom, da bi slednjo izboljšali, smo začeli raziskovati vpliv dodatka železa na strukturne lastnosti oksidnih plasti Fe/V.

Povečanje elektrokemijske stabilnosti prahov V_2O_5 z dodajanjem Fe so že preučevali kot možnost priprave boljših materialov za litijeve baterije⁸⁻¹⁰. Tako sta Saidi⁸ in Maingot⁹ pripravila spojini $Fe_{0,12}V_2O_5$ oz. $Fe_{0,12}V_2O_{5,16}$ s sol-gel postopkom na osnovi ionske izmenjave. Maingot⁹ je potrdil izboljšanje elektrokemijske stabilnosti, in sicer je bila v potencialnem območju med 3,8 in 2,0 V proti Li kapaciteta v 40. ciklu 210 Ah/kg za $Fe_{0,12}V_2O_{5,16}$ in le 150 Ah/kg za V_2O_5 . Nadalje je bila s spontano polikondenzacijo iz dekananadate kisline pripravljena ortorombska faza $Fe_{0,11}V_2O_{5,16}$ ¹⁰, v kateri se Fe^{3+} ioni nahajajo v ab-ravnini plasti V_2O_5 med štirimi kisiki. Dodatna kisika nad ab-ravnino in pod njo oblikujeta oktaedrično okolje Fe^{3+} , kar poveča trodimenzionalni značej spojine in stabilizira strukturo proti Li^+ -interkalaciji.

IR spektroskopija je primerna tehnika za raziskovanje strukturnih lastnosti kristaliničnih oksidnih plasti V_2O_5 in Fe/V (1:9) v interkaliranih in deinterkaliranih stanjih^{3,11}. Pri našem predhodnem delu z V_2O_5 ^{3,12} smo že pokazali, da se pri interkalaciji do $x = 1$ v $Li_xV_2O_5$ (4,3 in 2,6 V proti Li) v IR spektrih pojavi premik valenčnega nihanja $V-O_A$ (1016 cm⁻¹) k nižjim frekvencam (986

cm^{-1}), iz spektra izgine mostovno valenčno nihanje $\text{V-O}_B\text{-V}$ pri 795 cm^{-1} , v območju valenčnih (3V-O_C) in kotnih (V-O-V) nihanj pa nastaneta dva trakova pri 583 in 485 cm^{-1} . Pomemben je tudi pojav polaronske absorpcije med $0 < x \leq 0,5$, ki se v IR spektrih konča pri 2000 cm^{-1} . Omenjene ugotovitve se skladajo z drugimi literaturnimi podatki^{2,5,13,14}, ki pa so nepopolni, saj so meritve pri plasteh narejene le v ožjem potencialnem območju². Večinoma pa so IR meritve V_2O_5 izvedene pri prahovih po elektrokemijski^{5,13} ali kemični litiaciji¹⁴. Pomanjkanje sistematičnih raziskav je poglavitni razlog, da smo se odločili izvesti podrobne *ex-situ* IR absorpcijske spektroelektrokemijske meritve oksidnih plasti V_2O_5 in Fe/V (1:9). Drugi razlog pa je odgovor na vprašanje, ali dodajanje železa vpliva na elektrokemijsko stabilnost V_2O_5 .

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Oksidne plasti V_2O_5 in Fe/V (1:9) smo pripravili po sol-gel alkoksidnem postopku. V-oksoizopropoksid smo raztopili v 2-propanolu, atmosferska voda pa je zadoščala, da so potekle hidrolizne in kondenzacijske reakcije. Plasti smo nanegli s tehniko potapljanja in jih termično obdelali pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h). Pri pripravi oksidnih plasti Fe/V (1:9) smo v 2-propanolu najprej raztopili $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in nato še V-oksoizopropoksid. Plasti smo termično obdelali pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h).

Elektrokemijske meritve plasti, nanese na K-steklo (SnO_2/F) ali silicijeve rezine (za IR spektre), smo izvedli s potenciostat-galvanostat EG&G PAR 273. Uporabili smo trielektrodno celico s plastjo kot delovno, Pt kot nasprotno in modificirano Ag/AgCl kot referenčno elektrodo. *Ex-situ* IR absorpcijske spektroelektrokemijske meritve smo naredili z FT-IR spektrometrom Perkin Elmer 2000 z ločljivostjo 4 cm^{-1} . Spektre smo izmerili po galvanostatski interkalaciji in njej sledeči deinterkalaciji z gostoto toka $26,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (V_2O_5) in $29,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (oksidne plasti Fe/V (1:9)). Interkalacijski koeficient x , tj. razmerje med številom molov interkaliranih ionov Li^+ (n_{Li^+}) in molov oksida v plasti ($n_{\text{V}_2\text{O}_5}$), smo povečevali po $x = 0,25$ v območju med $0 \leq x \leq 3,0$ ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$). Izračunali smo ga po enačbi¹:

$$x = n_{\text{Li}^+} / n_{\text{V}_2\text{O}_5} = I t M_{\text{V}_2\text{O}_5} / F A d \rho_{\text{V}_2\text{O}_5}$$

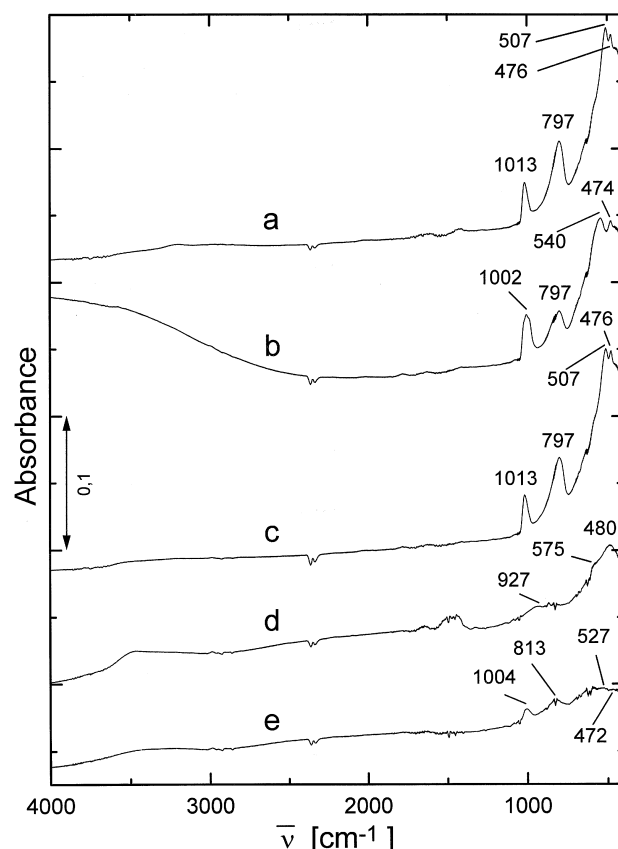
I pomeni tok, t čas, F Faradayeva konstanta, A površino plasti, d debelino plasti ter $M_{\text{V}_2\text{O}_5}$ in $\rho_{\text{V}_2\text{O}_5}$ molsko maso in gostoto oksida. Podrobnosti o merilnih instrumentih in tehnikah so navedene v naših predhodnih publikacijah^{3,12}.

3 REZULTATI Z DISKUSIJO

Rezultate *ex-situ* IR spektroelektrokemijskih meritev V_2O_5 (sliki 1 in 2) smo asignirali na osnovi vibracijskih študij monokristalov^{15,16} in naših predhodnih raziskav kristaliničnih plasti V_2O_5 ^{3,12}. V IR spektru začetne plasti

V_2O_5 (slika 1a) smo opazili valenčno nihanje vanadilne vezi V-O_A pri 1013 cm^{-1} , mostovno nihanje $\text{V-O}_B\text{-V}$ pri 797 cm^{-1} , pod 600 cm^{-1} pa se prekrivata valenčno (3V-O_C) in kotno (V-O-V) nihanje^{3,15,16}. Interkalacija ionov Li^+ do $x = 0,25$ (slika 1b) povzroči premik traku V-O_A na 1002 cm^{-1} , zmanjšanje intenzitete nihanja $\text{V-O}_B\text{-V}$, pojavi pa se tudi polaronska absorpcija nad 2000 cm^{-1} . Interkalacija je topotaktična in po deinterkalaciji v IR spektru spet dobimo vse trakove V_2O_5 (slika 1c).

Nadaljnje spreminjanje položajev in intenzitet IR trakov med postopnim povečevanjem x lahko razberemo s slike 2. Valenčno nihanje V-O_A po začetnem padcu frekvence s 1013 cm^{-1} ($x = 0$) na 987 cm^{-1} ($x = 0,5$) obdrži svoj položaj, vendar se pri $x = 1,0$ pojavi še šibka rama pri 945 cm^{-1} . Intenziteta obeh trakov začne padati pri $x = 2,0$, dokler se pri $x = 2,5$ ne združi v en sam šibek trak pri 955 cm^{-1} , ki se z večanjem x še pomika proti nižjim valovnim številom (927 cm^{-1} pri $x = 3,0$; slika 1d). Intenziteta mostovnega nihanja $\text{V-O}_B\text{-V}$ v spektrih interkalirane plasti hitro pade in po $x > 0,5$ omenjeno nihanje ni več vidno. Valenčno (3V-O_C) in kotno

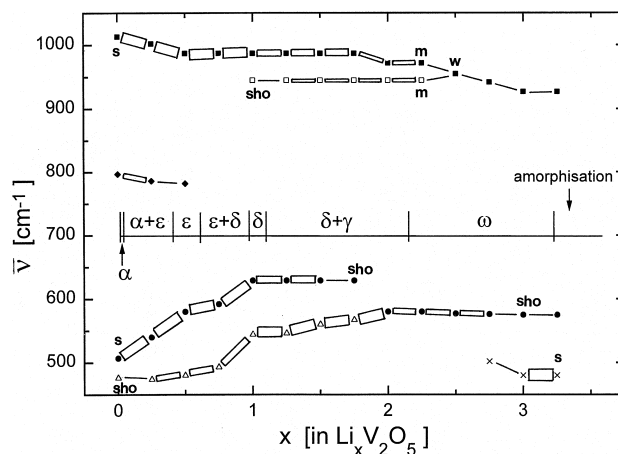


Slika 1: *Ex-situ* IR absorpcijski spektri kristalinične plasti V_2O_5 ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 1h): a) začetno stanje, b) interkalacija do $x = 0,25$ ($-0,05 \text{ mC}/\text{cm}^2\text{nm}$), c) deinterkalacija po b), d) interkalacija do $x = 3,0$ ($-0,53 \text{ mC}/\text{cm}^2\text{nm}$) in e) deinterkalacija po d)

Figure 1: *Ex-situ* IR absorbance spectra of a crystalline V_2O_5 film ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 1h): a) initial state, b) charging to $x = 0,25$ ($-0,05 \text{ mC}/\text{cm}^2\text{nm}$), c) discharging after b), d) charging to $x = 3,0$ ($-0,53 \text{ mC}/\text{cm}^2\text{nm}$) and e) discharging after d)

(V-O-V) nihanje se v spektrih začetne plasti V_2O_5 in tiste, interkalirane do $x = 0,25$, precej prekrivata, nato pa se jasno ločita pri $x = 1,0$ na 629 in 544 cm^{-1} . Trak pri 629 cm^{-1} oslabi v ramo pri $x = 1,75$, tako da spektrom med $2,0 \leq x \leq 2,75$ v tem območju dominira nihanje pri 580 cm^{-1} . Tudi ta trak z večanjem x počasi prehaja v ramo nihanja pri 480 cm^{-1} ($x = 3,0$ na **sliki 1d**). V spektru deinterkalirane plasti po $x = 3,0$ (**slika 1e**) še lahko razberemo dva osnovna trakova pri 1004 in 813 cm^{-1} ter širok trak pod 700 cm^{-1} , vendar so njihove intenzitete zelo nizke. Razlog za to je tudi čiščenje plasti pred snemanjem IR spektrov, ki pri $x > 2,0$ vodi do odtapljanja zgornjega sloja plasti V_2O_5 . IR spektri deinterkaliranih stanj, ki smo jih posneli po vsaki interkalaciji, kažejo, da se osnovna struktura V_2O_5 zadrži do interkalacije do $x = 0,5$. Pri večjih x se mostovno nihanje V-O_B-V pomika proti višjim valovnim številom (do 813 cm^{-1}).

IR spektri interkaliranih stanj (**slika 1, 2**) se ujemajo z vrhovi gostote toka v prvi ciklovoltametrični (CV) krivulji kristalinične plasti V_2O_5 (5 mV/s), (**slika 3A**). Na primer, polaronska absorpcija parov V^{4+}/V^{5+} je maksimalna pri $x = 0,5$, tj. po prvem katodnem tokovnem vrhu (0,35 V proti Ag/AgCl) v CV-krivulji, medtem ko pri $x = 1,0$ (po drugem tokovnem vrhu pri 0,15 V) v IR spektru ni več vidna. Tudi IR spekter deinterkaliranega stanja je povsem enak spektru začetne plasti V_2O_5 le v območju prvega tokovnega vrha ($x = 0,5$), med drugim katodnim vrhom pa se mostovno



Slika 2: Spreminjanje položajev IR trakov (cm^{-1}) kristalinične plasti V_2O_5 (300 °C, 1h) z interkalacijskim koeficientom x (v $Li_xV_2O_5$). $1025 - 900$ cm^{-1} : V=O (vanadij) valenčno nihanje, $800 - 750$ cm^{-1} : mostovno valenčno nihanje V-O-V in pod 650 cm^{-1} : ($3V-O_C$) valenčno in (V-O) kotno nihanje

Figure 2: Changes in the IR band positions (cm^{-1}) of a crystalline V_2O_5 film (300 °C, 1h) with intercalation coefficient x (in $Li_xV_2O_5$). $1025 - 900$ cm^{-1} : V=O (vanadyl) stretching, $800 - 750$ cm^{-1} : bridging V-O-V stretching, below 650 cm^{-1} : $3V-O_C$ stretching and V-O deformations

nihanje V-O_B-V pomakne z 797 na 800 cm^{-1} , kar kaže na ojačenje te vezi. Postopno zmanjševanje parametra a osnovne celice V_2O_5 (v smeri vezi V-O_B-V) med $0,3 < x < 0,9$ je potrdil že Cocciantelli⁴ z rentgenskim uklonom

Tabela 1: Značilnosti strukturalnih modifikacij $Li_xV_2O_5$

Table 1: Structural modifications of $Li_xV_2O_5$

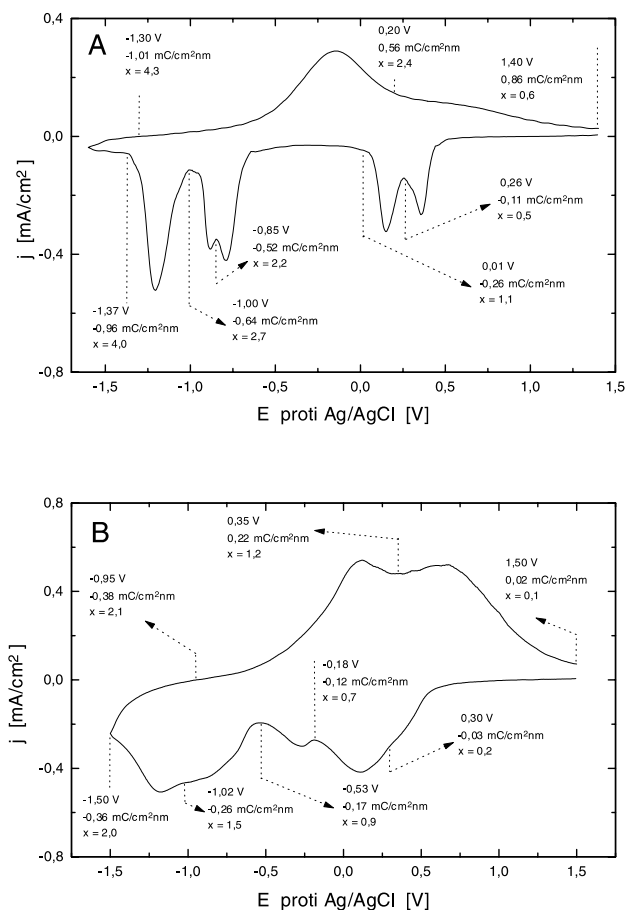
x (v $Li_xV_2O_5$)	SM	značilnosti strukturalne modifikacije
$< 0,10$ ¹⁷	α	<ul style="list-style-type: none"> tip strukture V_2O_5 se ohrani delno nagubanje plasti vzdolž osi a pretvorba $V_2O_5 \leftrightarrow \alpha$ je reverzibilna
$0,35 - 0,7$ ¹⁸	ϵ	<ul style="list-style-type: none"> tip strukture V_2O_5 se ohrani delno nagubanje plasti vzdolž osi a in večja razdalja med plastmi pretvorba $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ je reverzibilna
$0,9 - 1$ ¹⁸ $0,7 - 1$ ⁴	δ	<ul style="list-style-type: none"> šibke vezi V...O med plastmi se prekinajo plasti se zamaknejo vzdolž osi b in delno nagubajo vzdolž osi a razdalja med plastmi se poveča ioni Li^+ s tetraedrično koordinirani s kisiki
$0,88 - 1$ ¹⁷	γ	<ul style="list-style-type: none"> zelo nagubane plasti $[V_2O_5]_n$ vzdolž osi a opažena je elektronska lokalizacija različno velike kvadratne piramide $[V^{5+}O_5]$ in $[V^{4+}O_5]$ v strukturi Li^+ je oktraedrično koordiniran s kisiki deinterkalacija Li^+ iz γ je možna, vendar vodi do nastanka $\gamma-V_2O_5$ z enakim ogrodjem kot γ
$> 1,25$ ⁴	ξ	<ul style="list-style-type: none"> v ξ-fazo se lahko interkalira več Li^+ kot v γ-fazo
> 2 ¹⁸	ω	<ul style="list-style-type: none"> ireverzibilne strukturalne spremembe vezi V...O se prekinjajo, da je dovolj prostora za ione Li^+ nastane po interkalaciji tretjega Li^+ v V_2O_5 praktično ves Li^+ se lahko deinterkalira, vendar potencial pri tem močno poraste

x - stehiometrijski koeficient; SM strukturalna modifikacija;

Podatki so zbrani iz literature^{4,17,18}.

prahov. Pri $x = 1,25$ pa postanejo vidne tudi manjše spremembe intenzitete in oblike trakov v področju $3V-O_C$ in kotnih nihanj $V-O-V$ pod 600 cm^{-1} . Med interkalacijo po tretjem tokovnem vrhu pri $-0,8\text{ V}$ (slika 3) redukcija $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ($x = 2,2$) poteče do konca in dominantni IR trak pri 580 cm^{-1} ($2,0 \leq x \leq 2,5$) nakazuje nastanek vibracijskih mest V^{4+} . Četrty tokovni vrh pri $-0,88\text{ V}$ pa ustreza začetku pojavljanja stanj V^{3+} in IR rame pri 502 cm^{-1} , ki se po zaključku petega tokovnega vrha pri $-1,2\text{ V}$ ($x = 4,0$) pretvori v močan IR trak pri 480 cm^{-1} . Pretvorba vanadija v oksidacijsko stanje $3+$ je povezana z amorfizacijo strukture V_2O_5 , kar potrjuje tudi edini anodni tokovni vrh pri $-0,2\text{ V}$ z ramo pri $0,5\text{ V}$.

Spremembe v IR spektrih (slika 2) smo primerjali tudi s podatki o različnih $Li_xV_2O_5$ kristaliničnih fazah (tabela 1), katerih obstoj so raziskovali predvsem z rentgenskim uklonom prahov^{4,6,13,14,17,18}. Nastanek ξ -faze (tabela 1) je predpostavil le Cocciantelli⁴, Rozier s sodelavci⁶ pa je v območju $1 > x > 3$ namesto nastanka γ - in ω -faze predpostavil kar tvorbo vanadatov ($LiVO_3$,

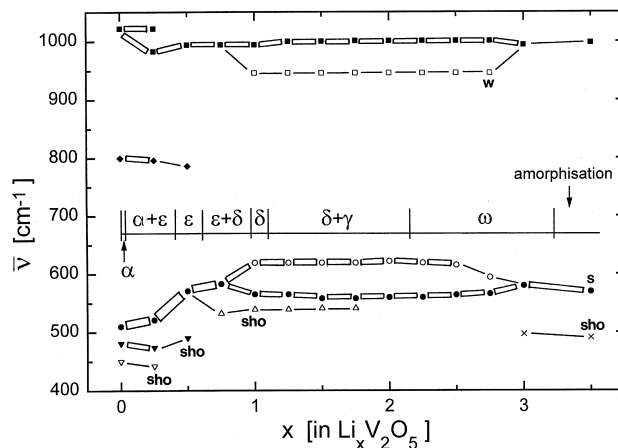


Slika 3: CV-krivulji A) kristalinične plasti V_2O_5 ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) in B) oksidne plasti Fe/V (1:9) ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) z nakazanimi vrednostmi Q/d in x . Elektrolit je bil 1M $LiClO_4$ v PC in hitrost preleta potenciala 5 mV/s .

Figure 3: CV curves of A) crystalline V_2O_5 film ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) and B) Fe/V (1:9)-oxide film ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) together with the indicated Q/d and x values. Electrolyte was 1M $LiClO_4$ in PC and the scan rate 5 mV/s

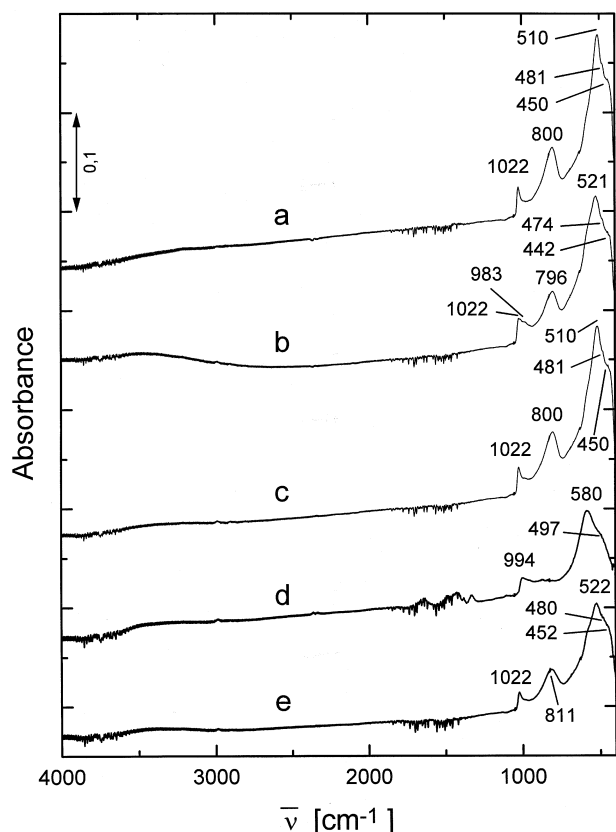
Li_3VO_4) in nižjih oksidov (V_6O_{11} , V_2O_3 , ...). Na osnovi omenjene primerjave lahko sklepamo, da valenčno nihanje $V-O_A$ preide na nižjo frekvenco 987 cm^{-1} , ko nastane čista ε -faza, v δ -fazi pa se pojavi še rama pri 945 cm^{-1} . Mostovno nihanje $V-O_B-V$ se z majhno intenziteto pojavi še v ε -fazi, potem pa ni več vidno. Tudi valenčno ($3V-O_C$) in kotno ($V-O-V$) nihanje preideta na višje vrednosti valovnih števil okoli $x = 1,0$. Murphy¹⁴ je v primeru $\varepsilon-Li_{0,3}V_2O_5$ faze, kemično sintetizirane iz prahu V_2O_5 in LiJ v acetonitrilu, našel v IR spektrih (KBr peletke) v vanadilnem območju dva močna trakova pri 1019 in 1002 cm^{-1} z ramo pri 991 cm^{-1} ter šibek mostovni trak $V-O_B-V$ pri 798 cm^{-1} . Omenjeni spekter se dobro ujema z našim za $Li_{0,25}V_2O_5$ (slika 1b), ki ima v vanadilnem območju dominantni trak pri 1002 cm^{-1} , vendar lahko s povečavami opazimo še šibko izraženi rami pri 1013 in 986 cm^{-1} . Zelo dobro pa se ujemata mostovni nihanji $V-O_B-V$ pri 798 cm^{-1} in 797 cm^{-1} (slika 1b). Podoben IR spekter faze $\varepsilon-Li_{0,5}V_2O_5$ je dobil tudi Steger¹³ pri elektrokemijski litiaciji prahu V_2O_5 : dva vrha v območju $V-O_A$ (~ 1007 in $\sim 992\text{ cm}^{-1}$), mostovno nihanje $V-O_B-V$ pa ni več vidno.

Precej manjše ujemanje spektrov pa smo dobili za δ -faze. Murphy¹⁴ je za kemično pripravljeno δ -fazo opazil $V-O_A$ nihanje pri 1015 in 973 cm^{-1} , mi pa za $x = 1,0$ pri 987 in 945 cm^{-1} (slika 2). Ujemanje valenčnih nihanj $3V-O_C$ je boljše: 629 in 544 cm^{-1} (slika 2) oz. 631 in 528 cm^{-1} ¹⁴. V nasprotju z Murphyjem¹⁴ je Steger¹³ opazil še nastanek tretjega traku $V-O_A$ pri okoli 940 cm^{-1} (945 cm^{-1} ; slika 2).



Slika 4: Spreminjanje položajev IR trakov (cm^{-1}) oksidne plasti Fe/V (1:9) ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) z interkalacijskim koeficientom x (v $Li_xV_2O_5$). Z XRD-analizo smo potrdili prisotnost V_2O_5 v teh plasteh. $1025 - 900\text{ cm}^{-1}$: $V=O$ (vanadil) valenčno nihanje, $800 - 750\text{ cm}^{-1}$: mostovno valenčno nihanje $V-O-V$ in pod 650 cm^{-1} : ($3V-O_C$) valenčno in ($V-O$) kotno nihanje

Figure 4: Changes in the IR band positions (cm^{-1}) of a Fe/V (1:9)-oxide film ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) with intercalation coefficient x (in $Li_xV_2O_5$). XRD showed the presence of a V_2O_5 phase in these films. $1025 - 900\text{ cm}^{-1}$: $V=O$ (vanadil) stretching, $800 - 750\text{ cm}^{-1}$: bridging $V-O-V$ stretching, below 650 cm^{-1} : $3V-O_C$ stretching and $V-O$ deformations



Slika 5: Ex-situ IR absorpcijski spektri oksidne plasti Fe/V (1:9) (400 °C, 1h): a) začetno stanje, b) interkalacija do $Q/d = -0,05 \text{ mC/cm}^2\text{nm}$ ($x = 0,25$), c) deinterkalacija po b), d) interkalacija do $-0,53 \text{ mC/cm}^2\text{nm}$ ($x = 3,0$) in e) deinterkalacija po d)

Figure 5: Ex-situ IR absorbance spectra of a Fe/V (1:9)-oxide film (400 °C, 1h): a) initial state, b) charging to $Q/d = -0,05 \text{ mC/cm}^2\text{nm}$ ($x = 0,25$), c) discharging after b), d) charging to $-0,53 \text{ mC/cm}^2\text{nm}$ ($x = 3,0$) and e) discharging after d)

IR spektroskopija in rentgenski uklon oksidnih plasti Fe/V (1:9) in prahov sta pokazali, da po termični obdelavi pri 400 °C (1h) nastane pretežno kristalinični V_2O_5 . Na **sliki 4** tako predstavljamo frekvence in intenzitete omenjenih plasti glede na interkalacijski koeficient x v $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, za primerjavo pa dodajamo še razvoj faz v čistem kristaliničnem V_2O_5 (kot na **sliki 2**). Na tem mestu pa bi radi poudarili, da CV-krivulja oksidne plasti Fe/V (1:9) na **sliki 3B** jasno prikazuje, da ta plast ni povsem kristalinična in da so zato tudi vrednosti x okvirna števila (nepoznanje natančne gostote plasti), ki smo jih izračunali le zaradi primerjave, a na osnovi točnih vrednosti gostote naboja glede na debelino plasti (Q/d v $\text{mC/cm}^2\text{nm}$). Vendar pa lahko s **slike 3** razberemo, da se tudi Q/d -vrednosti za obe vrsti plasti med seboj razlikujejo. To povezujemo z dejstvom, da je difuzija litijevih ionov v oksidne plasti Fe/V (1:9) manjša, kar se bolj izraža pri ciklovoltometričnih meritvah (prelet potenciala) kot pa pri galvanostatski tehniki.

IR spekter začetne oksidne plasti Fe/V (1:9) (**slika 5a**) je zelo podoben tistemu za V_2O_5 : valenčno nihanje V-O_A pri 1022 cm^{-1} , mostovno $\text{V-O}_B\text{-V}$ pri 800 cm^{-1} ter valenčno 3V-O_C in kotno nihanje V-O-V pod 550 cm^{-1} . Po interkalaciji do $x = 0,25$ (**slika 5b**) se pojavita dve nihanji V-O_A (1022 in 983 cm^{-1}), po interkalaciji do $x = 1,0$ pa še tretje nihanje V-O_A pri 946 cm^{-1} . Mostovno ($\text{V-O}_B\text{-V}$) valenčno nihanje (**slika 4**) je kot pri V_2O_5 (**slika 2**) vidno le do $x = 0,5$. Primerjava obeh grafov (**sliki 2, 4**) pokaže, da ostanejo frekvence in intenzitete v območju $0,75 \leq x \leq 2,75$ stabilnejše za oksidne plasti Fe/V (1:9). V IR spektru te plasti, interkalirane do $x = 3,0$, pod 600 cm^{-1} še dominira trak pri 580 cm^{-1} , medtem ko se nihanje pri 497 cm^{-1} nakaže šele kot rama. Po deinterkalaciji je IR spekter (**slika 5d**) zelo podoben začetnemu (**slika 5a**), kar neizpodbitno dokazuje povečano elektrokemijsko stabilnost plasti z dodatkom železa v primerjavi s plastmi V_2O_5 . Oksidne plasti Fe/V (1:9) so tudi mehansko odpornejše in imajo boljše adhezijo na podlago, tako da med čiščenjem teh plasti nismo opazili znatnejšega odtapljanja materiala.

4 SKLEPI

Rezultati ex-situ IR spektroelektrokemijskih meritev so pokazali, da so oksidne plasti Fe/V (1:9) bolj stabilne za elektrokemijsko interkalacijo kot kristalinične plasti V_2O_5 . Oksidne plasti Fe/V (1:9) tudi po interkalaciji do $x = 3,0$ (v $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) ohranijo prvotno strukturo, medtem ko se v čistih plasteh V_2O_5 struktura poruši in amorfizira.

ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo za financiranje projekta J1-2125, ki nam je omogočil izvedbo študija interkalacijskih lastnosti V_2O_5 in Fe/V (1:9)-oksidnih filmov.

5 LITERATURA

- C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
- A. Talledo, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4655
- A. Šurca, B. Orel, B. Dražič, B. Pihlar, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 232
- J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, J. Power Sources 34 (1991) 103
- Y. Sato, T. Nomura, H. Tanaka, K. Kobayakawa, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) L37
- P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, Solid State Ionics 98 (1997) 133
- R. Enjalbert, J. Galy, Acta Cryst. C43 (1986) 1467
- M. Y. Saidi, J. Barker, E. S. Saidi, R. Koksang, Solid State Ionics 82 (1995) 203
- S. Maingot, Ph. Deniard, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, A. Kahn-Harari, R. Brec, P. Willmann, J. Power Sources 54 (1995) 342
- J. Farcy, S. Maingot, P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Solid State Ionics 99 (1997) 61
- B. Orel, Acta Chim. Slov. 44 (1997) 397
- A. Šurca, B. Orel, Electrochim. Acta 44 (1999) 3051

¹³W. E. Steger, Teubner-Texte zur Physik, 20 (1988) 164

¹⁴D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, Inorganic Chemistry 18 (1979) 2800

¹⁵L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, Spectrochim. Acta 39A (1983) 641

¹⁶P. Clauws, J. Vennik, Phys. Stat. Sol. (b) 76 (1976) 707

¹⁷J. Galy, J. Sol. State. Chem. 100 (1992) 229

¹⁸C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J. P. Doumerc, Solid State Ionics 69 (1994) 257