

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК $WO_3$ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДА

А.В. Щегольков<sup>1</sup>, А.В. Щегольков<sup>1</sup>, М.С. Липкин<sup>2</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>3</sup>, И.Д. Парфимович<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 107, г. Тамбов, Российская Федерация, 392000

E-mail: alexxx5000@mail.ru, Energynano@yandex.ru

<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Российская Федерация, 346428

<sup>3</sup>Научно-исследовательское учреждение институт прикладных физических проблем им. А.Н. Савченко БГУ, лаборатория элионики, ул. Курчатова, 7, г. Минск, Республика Беларусь, 220045

*В статье получены электрохромные пленки  $WO_3$  из 25, 100 и 200 мМоль раствора пероксивольфрамовой кислоты (ПВК). Представлена хроноамперограмма катодного восстановления оксида вольфрама ( $WO_3$ ) через стадии образования адсорбированной на поверхности ИТО-электрода пленки-прекурсора и ее последующем стадийным восстановлением до  $WO_3$  и побочным образованием растворимых продуктов реакции. Выход по веществу пленки  $WO_3$  на ИТО-стекло находился в пределах 50%, что обусловлено параллельным протеканием побочных процессов, связанных с выделением водорода и восстановлением вольфрамокомплексов, которые находились в растворе осаждения (схема восстановления  $WO_3$ ). При этом учитывалось, что конечным продуктом являлись тонкие пленки  $WO_3$ .*

*Исследованы особенности синтеза пероксивольфрамовой кислоты. Показано, что реакция растворения W в 37%  $H_2O_2$  протекает экзотермически. При этом температура реакции достигала 96 °С в течение нескольких секунд, а ее спад изменялся по экспоненциальной зависимости с образованием продуктов реакции. Получена зависимость величины предельного тока от квадратного корня. Представленная графическая зависимость характеризуется линейностью, при этом начало прямой не совпадает с началом координат. Процесс интеркаляции-деинтеркаляции протонов ( $H^+$ ) (катодные-анодные ветви ЦВА) являлся следствием структурных и обратимых изменений в результате интеркалирования  $H^+$ .*

*Полученные электрохимическим (катодным) осаждением пленки  $WO_3$  могут быть рекомендованы в качестве электродного материала для электрохромных устройств (катод) и материала для электрохимических датчиков. Также перспективным направлением является разработка анода с широкой запрещенной зоной проводимости на основе  $WO_3$  для устройств фотовольтаики, которые являются энергоэффективными системами генерации водорода.*

**Ключевые слова:** оксид вольфрама ( $WO_3$ ), электрохромные пленки, электрохимическое (катодное) осаждение, пероксивольфрамвая кислота (ПВК)

## REGULARITIES OF OBTAINING ELECTROCHROMIC $WO_3$ FILMS AT THE CATHODE POLARIZATION OF THE ELECTRODE

A.V. Shchegolkov<sup>1</sup>, A.V. Shchegolkov<sup>1</sup>, M.S. Lipkin<sup>2</sup>, F.F. Komarov<sup>3</sup>, I.D. Parfimovich<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, st. Sovetskaya, 107, Tambov, Russian Federation, 392000

E-mail: alexxx5000@mail.ru, Energynano@yandex.ru

<sup>2</sup>Department of Chemical Technology, South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platova, st. Education, 132, Novochoerkassk, Rostov region, Russian Federation, 346428

<sup>3</sup>Research Institution, Institute of Applied Physical Problems named after A. N. Savchenko Belarusian State University, laboratory of aelionics, st. Kurchatova, 7, Minsk, Republic of Belarus, 220045

*In the article, electrochromic WO<sub>3</sub> films were obtained from 25, 100, and 200 mM peroxytungstic acid (PTA) solution. A chronoamperogram of the cathodic reduction of tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) through the stages of formation of a precursor film adsorbed on the surface of the ITO electrode and its subsequent staged reduction to WO<sub>3</sub> and side formation of soluble reaction products is presented. The material yield of the WO<sub>3</sub> film on ITO glass was within 50%, which is due to the parallel occurrence of side processes associated with hydrogen evolution and the reduction of tungsten complexes that were in the precipitation solution (WO<sub>3</sub> reduction scheme). In this case, it was taken into account that thin WO<sub>3</sub> films were the final product.*

*The features of the synthesis of peroxytungstic acid have been studied. It has been shown that the reaction of W dissolution in 37% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proceeds exothermically. In this case, the reaction temperature reached 96 °C within a few seconds, and its decline varied exponentially with the formation of reaction products. The dependence of the limiting current on the square root is obtained. The presented graphic dependence is characterized by linearity, while the beginning of the straight line does not coincide with the origin. The process of intercalation-deintercalation of protons (H<sup>+</sup>) (cathode-anode branches of CV) was a consequence of structural and reversible changes as a result of H<sup>+</sup> intercalation.*

*WO<sub>3</sub> films obtained by electrochemical (cathodic) deposition can be recommended as an electrode material for electrochromic devices (cathode) and as a material for electrochemical sensors. Also, a promising direction is the development of a wide band gap anode based on WO<sub>3</sub> for photovoltaic devices, which are energy efficient hydrogen generation systems.*

**Key words:** tungsten oxide (WO<sub>3</sub>), electrochromic films, electrochemical (cathode) deposition, peroxytungstic acid (PTA)

#### Для цитирования:

Щегольков А.В., Щегольков А.В., Липкин М.С., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. Закономерности получения электрохромных пленок WO<sub>3</sub> при катодной поляризации электрода. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 34–39. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.7.

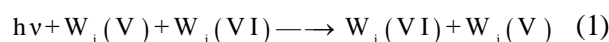
#### For citation:

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Komarov F.F., Parfimovich I.D. Regularities of obtaining electrochromic WO<sub>3</sub> films at the cathode polarization of the electrode. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 34–39. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.7.

## ВВЕДЕНИЕ

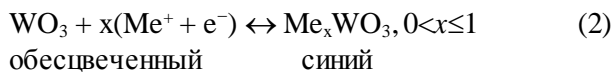
Оксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) является смешанным проводником с металлической и полупроводниковой n-типа электрической проводимостью. WO<sub>3</sub> успешно используется в качестве электродов во многих технологических приложениях, таких как получение водорода [1], электрохромные [2] и сенсорные устройства [3, 4]. Благодаря уникальным хромогенным и полупроводниковым свойствам WO<sub>3</sub> привлекает особое внимание в качестве электрохромного катодного материала, применяемого в различных оптических приложениях, в частности – материала с управляемым светопропусканием для «умного» окна [5, 6]. WO<sub>3</sub>, также обладает одним или несколькими функциональными свойствами, которые могут регулироваться в заданных пределах с помощью электрического поля [7]. При этом WO<sub>3</sub> проявляют коррозионную стой-

кость в кислой среде, термостабильность в широком диапазоне температур, устойчивость к электромагнитному излучению, включая оптическое излучение и т.д. Необходимо отметить способность катионов W обратимо находиться в межвалентных состояниях W(VI) и W(V). Эта особенность объясняет механизм электрохромного переключения WO<sub>3</sub>, который связан с переносом электрона между валентными состояниями. Иными словами, изменение цвета (электрохромное переключение) заключается в том, что поляроны, образованные инжектированными электронами в узлах W(V), перескакивают между соседними узлами [8, 9]:



Интеркалирование ионов металла Me (Me = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и др.), определяет хромогенные и электрохимические свойства WO<sub>3</sub>. Процесс интеркаля-

ции-деинтеркаляции ионов Me в пленки WO<sub>3</sub>, приводящий к электрохромным переключениям может быть записан в виде электрохимической реакции:



Существуют различные методы получения пленок WO<sub>3</sub> [10, 11], основанные на определенных физических или химических принципах. Известны следующие из них: импульсное лазерное осаждение [10], магнетронное напыление [12], золь-гель метод [13], электрохимическое осаждение [14], спрей-пиролиз [15] и др. Представленные методы имеют как существенные преимущества, так и недостатки, к которым главным образом относятся равномерность оксидного покрытия, его стоимость и масштабируемость [16].

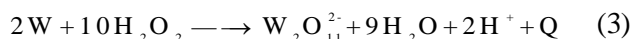
Исходя из технических особенностей нанесения пленок WO<sub>3</sub>, тем или иным методом, возможно получение аморфной [17] или кристаллической [18, 19] структуры WO<sub>3</sub>, которая, непосредственно определяет его электрохимические и электрохромные свойства. В настоящее время большое внимание уделяется наноструктурированным электрохромным пленкам WO<sub>3</sub>, связанное с их исследованием и применением [16, 20]. В этой связи метод электрохимического (катодного) осаждения является наиболее перспективным, позволяющим получать наноструктурированные пленки с заданными свойствами, и осуществлять контроль параметров осаждения как на стадии синтеза электролита, так и непосредственно в процессе нанесения пленки WO<sub>3</sub> [14, 21, 22]. Однако остается проблемой равномерное катодное нанесение WO<sub>3</sub>, масштабируемость метода для прозрачных электродов сложной конфигурации при невысокой стоимости нанесения электрохромного покрытия на 1 м<sup>2</sup> [23–25].

Целью работы является совершенствование метода электрохимического (катодного) осаждения электрохромных пленок WO<sub>3</sub> потенциостатической поляризацией. Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

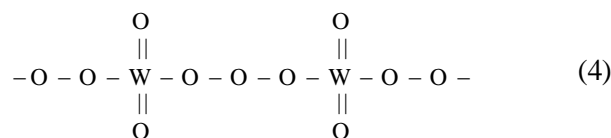
1. Синтезировать раствор пероксивольфрамовой кислоты (ПВК) разной концентрации.
2. Исследовать закономерности формирования пленок WO<sub>3</sub>
3. Исследовать полученные образцы пленок WO<sub>3</sub> на ITO-электроде методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

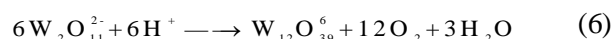
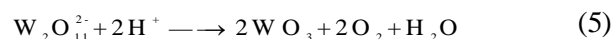
Для электрохимического (катодного) осаждения использовался водно-спиртовой раствор прекурсора (электролит осаждения) на основе пероксивольфрамовой кислоты (ПВК), полученный из нанопорошка вольфрама (30-70 нм, ООО Плазмотерм, г. Москва) и 37% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ООО Плазмотерм, г. Москва) в соответствии с методикой описанной в [26]:



Реакция (3) происходит с выделением теплоты (экзотермическая) Q. Полученный бесцветный раствор ПВК пропускали через фильтр 0,1 мкм. Для удаления избытка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, раствор ПВК нагревали до 55 °С с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем раствор ПВК разбавляли 30% изопропиловым спиртом (ООО Плазмотерм, г. Москва) для повышения его стабильности. Таким образом был синтезирован электролит осаждения желтого цвета с рН~1,3. Молекула W<sub>2</sub>O<sub>11</sub> может быть записана следующим образом:



Растворы прекурсоров термодинамически нестабильны [27]. Реакция разложения раствора с образованием твердой фазы WO<sub>3</sub> имеет вид:

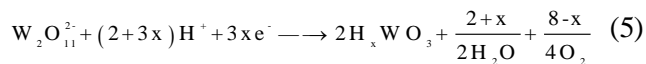


Добавление 30% изопропилового спирта (буферный растворитель) равным объемом, обеспечивало предотвращение образования осадка пероксокомплексов. Однако полученный раствор всё ещё является не стабильным. Поэтому электроосаждение WO<sub>3</sub> необходимо проводить сразу после синтеза ПВК.

Исследование влияние температуры на реакцию растворения (1) проводили с помощью подключаемого к ПК через USB-интерфейс мультиметра HoldPeak HP-90EPC (HoldPeak, Китай).

Катодное осаждение пленок WO<sub>3</sub> из растворов ПВК на ITO-стекло (Sigma-Aldrich, США), осуществляли при нормальных условиях в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата PalmSens 4 (Нидерланды) и P20X8 (Россия, г. Черноголовка). Температуру и влажность воздуха в помещении была измерена с помощью измерителя влажности и температуры ИВТМ-7 МК (Россия). Катодное

восстановление пероксвольфрамат-ионов в прикатодном слое, происходило с уменьшением их концентрации в растворе прекурсора. В соответствии с работой [15] восстановление перкоксвольфрамат-иона происходит в сторону образования  $WO_3$ :



В правой части реакции (5):  $x$  – количество электронов, инжектируемые в приэлектродное пространство для осаждения  $WO_3$ , связывая ток на катоде со скоростью осаждения. При  $x=0$  или  $x=4$  приводит к высокому или нулевому образованию  $O_2$  соответственно. Низкое или высокое значение  $x$  связано с плотностью тока, чем оно выше, тем интенсивнее происходит изменение концентрации катионов в межэлектродном пространстве [26].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку реакция (3) является экзотермической [15], то, согласно уравнению теплового баланса, тепловой эффект реакции равен разности суммы теплоты образования продуктов реакции и суммы теплоты образования исходных веществ:

$$Q = \sum n_i Q_i - \sum n_j Q_j, \quad (6)$$

где  $Q_i$  и  $Q_j$  – теплота образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно, Дж;  $n_i$  и  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты уравнения.

Согласно рис. 1. на первой стадии в начальный момент времени  $t_0$ , температура реакции достигла своего максимума  $t_{max} = 96^\circ C$ . В этот момент времени происходило выделение водорода. При этом реакция протекала при нормальных условиях ( $t_0=28$  и влажность воздуха 45%). На второй стадии фиксировался спад температуры, который сопровождался с образованием пероксокомплексов (3). При  $t=30$  мин начиналась стабилизация температуры до окружающей с остаточным выделением пероксидного кислорода. Избыток, которого из раствора ПВК удалялся при нагревании.

В результате были получены образцы из 25, 100, 200 мМоль раствора ПВК. Хроновольтамперограмма восстановления  $WO_3$  на ИТО-стекло (рис. 2) характеризуется некоторыми критическими точками  $E = -0,2$  В и  $-0,6$  В при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, о чем свидетельствует восстановление вольфрамат-анионов через пленку-прекурсор на электроде. Потенциал  $E=-0,74$  В характеризуется скачком тока и его дальнейшей стабилизацией.

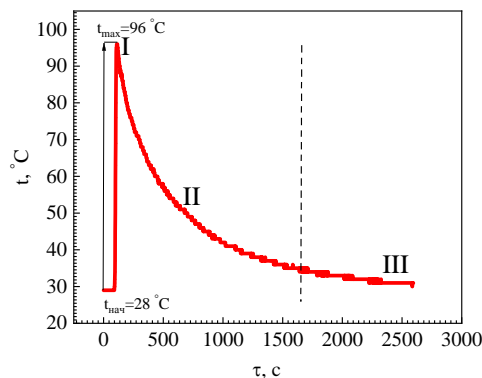


Рис. 1. Термограмма растворения нанопорошка W в 37%  $H_2O_2$

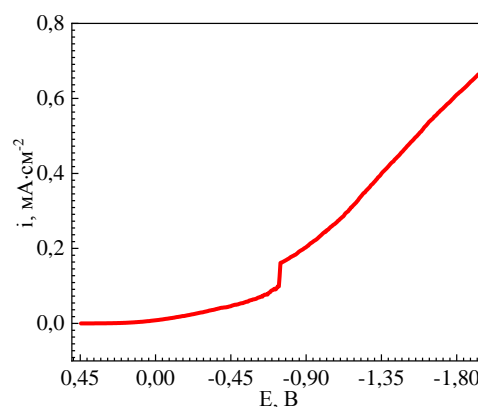
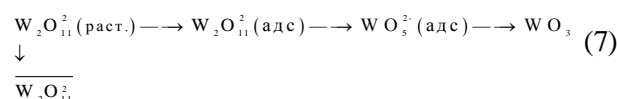


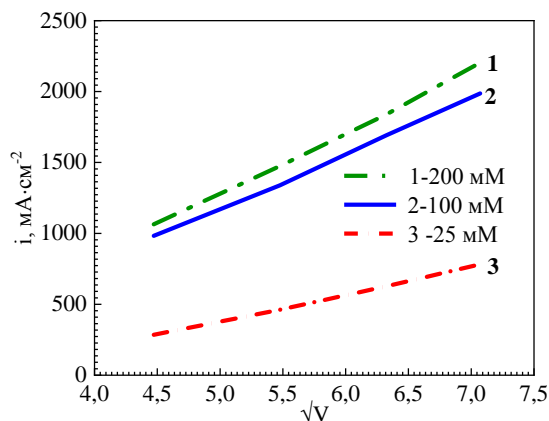
Рис. 2. Хроновольтамперограмма восстановления  $WO_3$  из 25 мМоль раствора ПВК на ИТО-стекло при  $v=2$  мВ/с

Выход по току пленки  $WO_3$  на электроде ИТО-стекло составил приблизительно 50% из-за параллельного протекания побочных процессов образования водорода и восстановления вольфрамсодержащих анионов до вольфраматкомплексов и других анионов. Поскольку тонкие электрохромные пленки  $WO_3$  являются конечным продуктом, то это обстоятельство не является критичным.

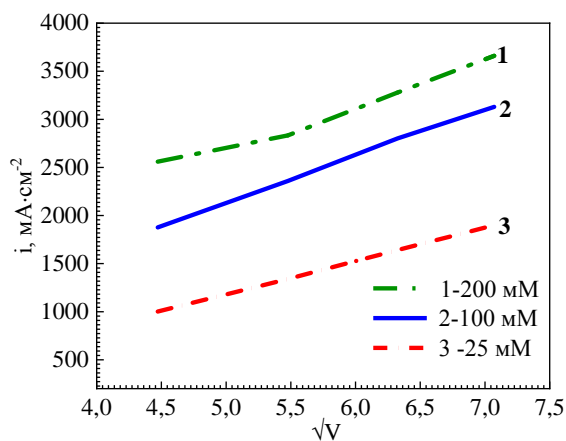
В соответствии с [28] схема восстановления раствора ПВК на поверхности ИТО-электрода, может быть представлена в виде стадийного процесса восстановления до  $WO_3$  с побочным процессом восстановления ПВК и образованием растворимых продуктов реакции (3):



Исследование данных ЦВА-зависимости для электрохромных пленок  $WO_3$  в 0,5 М раствора  $H_2SO_4$  интерпретированных для квадратного корня из скорости развертки потенциала ( $v$ ), показало, что значение предельного тока реакции (1) не зависит от  $v$ , а является следствием интеркалирования протонов ( $H^+$ ) (рис. 3).



(а)



(б)

Рис. 3. Зависимость предельных токов от квадратного корня из скорости развертки потенциала ( $v$ ) для концентраций ПВК в растворах получения (мМоль): а – катодная ветвь; б – анодная ветвь

Зависимость величины предельного тока от квадратного корня из  $v$  представляет собой прямую линию (рис. 3а), не связанную с началом координат. Процесс деинтеркаляции  $H^+$  (анодные ветви ЦВА) характеризуется более высокими значениями предельных токов, связанный с возрастанием электропроводности продукта интеркаляции. Асимметрия катодной и анодной ветвей ЦВА является следствием структурных, а также обратимых изменений продуктов интеркаляции.

#### ВЫВОДЫ

Анализ литературных источников показал, что наиболее перспективным методом улучшения свойств  $WO_3$  является получение наноструктурированных пленок, что позволяет улучшить электрохимические и электрохромные свойства  $WO_3$ .

В результате проведенного экспериментального исследования закономерностей формирования функциональных пленок  $WO_3$  методом элект-

рохимического (катодного) осаждения, синтезирован раствор ПВК разной концентрации 25, 100 и 200 мМ. Установлено, что для катодного восстановления пленок  $WO_3$  достаточно 25 мМ раствора ПВК. Выявлено, что катодное получение пленок  $WO_3$  является эффективным, производительным и гибким высокотехнологическим процессом. На основе представленного метода и установленных закономерностей могут быть получены функциональные пленки  $WO_3$  для электрохромных покрытий; электродов для накопителей электрической энергии – электрохимические конденсаторы и литий ионные аккумуляторы.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Mineo G., Bruno L., Bruno E., Mirabella S. *Nanomaterials*. 2023. 13. 1071. DOI: 10.3390/nano13061071.
2. Shchegolkov A.V., Tugolukov E.N., Shchegolkov A.V. *Advanced Materials & Technologies*. 2020. V. 18. N 2. P. 66–73. DOI: 10.17277/amt.2020.02.pp.066-073.
3. Dong C., Zhao R., Yao L., Ran Y., Zhang Xu, Wang Y. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. P. 153–194
4. Boateng E., Thind S.S., Chen S., Chen A. *Electrochem. Sci. Adv.* 2021. P. 1–21
5. Guo J., Liang Yi, Zhang S., Ma D., Yang T., Zhang Wu, Li H., Cao S., Zou B. *Green Energy and Resources*. 2023. V. 2. N 5. P. 100007. DOI: 10.1002/elsa.202100146.
6. Cheng W., Moreno-Gonzalez M., Hu Ke, Krzyszkowski C., Dvorak D.J., Weekes D.M., Tam B., Berlinguette C.P. *iScience*. 2018. 10. P. 80–86.
7. Zhang M., Yang C., Zhang Z., Tian W., Hui B., Zhang J., Zhang K. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. P. 102596.
8. Pehlivan I.B., Atak G., Niklasson G.A., Stolt L., Edoff M., Edvinsson T. *Nano Energy*. 2021. 81. P. 105620.
9. Zhang J.-G., Benson D.K., Tracy C.E., Deb S.K., Czanderna A.W., Bechinger C. 190 th Electrochemical Society Meeting. 1996. P. 1–19.
10. Park S.-Ik, Quan Y.-J., Kim Se-H., Kim H., Kim S., Chun D.-M., Lee C.S., Taya M., Chu W.-S., Ahn S.-H. *International Journal of precision engineering and manufacturing-green technology*. 2016. V. 3. N 4. P. 397–421.
11. *Granqvist C.G.* Elsevier Science, Amsterdam. 1995. P. 650.
12. Zou Y.S., Zhang Y.C., Wang H.P., Gu L., Dong Y.H., Dou K., Song X.F., Zeng H.B. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. 583. P. 465–470.
13. Polyakov B., Butanovs E., Ogurcovs A., Sarakovskis A., Zubkins M., Bikse L., Gabrusenoks J., Vlassov S., Kuzmin A., Purans J. *ACS Omega*. 2022. 7. P. 1827–1837.
14. Judeinstein P., Livage J. *Journal of Materials Chemistry*. 1991. 4. P. 621–627.

15. Mineo G., Rffino F., Mirabella S., Bruno E. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1493.
16. Mouratis K., Tudose I. V., Romanitan C., Pachiou C., Popescu M., Simistiras G., Couris S., Sucheai M.P., Koudoumas E. *WO<sub>3</sub> Coatings*. 2022. 12. P. 545.
17. Shchegolkov A.V., Jang S.-H., Shchegolkov A.V., Rodionov Y.V., Sukhova A.O., Lipkin M.S. *Nanomaterials*. 2021. 11(9). P. 2376. DOI: 10.3390/nano11092376.
18. Ramans G.M., Gabrusenoks J.V., Lulis A.R., Patmalnieks A.A. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987. V. 90. N 1–3. P. 637–640.
19. Diehl R., Btandt G. *Acta Cryst.* 1978. 34. P. 1105–1111.
20. Balerna A., Bernieri E., Burrattini E., Kuzmin A., Lulis A., Purans J., Cikmach P. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1991. A308. P. 234–239.
21. Li X., Li Z., He W., Chen H., Tang X., Chen Y., Chen Yu. *Coatings*. 2021. 8. 11. P. 959. <https://doi.org/10.3390/coatings11080959>.
22. Poongodi S., Kumar P.S., Mangalaraj D., Ponpandian N., Meena P., Masuda Y., Lee C. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 719. P. 71–81.
23. Gugole M., Olsson O., Gupta V.K., Bordes R., Ahlberg E., Martinelli A., Dahlin A. *ACS Appl. Opt. Mater.* 2023. 1. P. 558–568.
24. Habazaki H., Hayashi Y., Konno H. *Electrochimica Acta* 2002. 47. P. 4181–4188.
25. Qi C.-X., Tan Z., Feng Z.-H., Yu Li-P. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2014. 25. P. 1553–1558.
26. Щегольков А.В., Щегольков А.В. Перспективные материалы. 2020. 1. С. 54–63. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-1-54-63. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. *Perspektivnye Materialy*. 2020. 1. P. 54–63 (in Russian).
27. Meulenkamp E.A. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. V. 144. N 5. P. 1664–1671.
28. Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Shchegolkov A.V., Korbova E.V., Lipkina T.V., Lipkin V.M. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. V. 13. N 6. P. 1605–1614.

Поступила в редакцию 05.06.2023  
Принята к опубликованию 14.12.2023

Received 05.06.2023  
Accepted 14.12.2023