

## ساخت شیشه‌های الکتروکرومیک با لایه اکسید نیکل تهیه شده

### به روش لایه‌نشانی چرخشی و با دماهای بازپخت متفاوت

فرزانه رضایی، سید محمد باقر قریشی

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده کاشان

چکیده - در این پژوهش شیشه‌های الکتروکرومیک با لایه نازک اکسید نیکل با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی طراحی و ساخته شده است. ساختار در نظر گرفته شده در این مقاله بدین شرح است:  $Glass/FTO/NiO/electrolyte/FTO/Glass$  که یک لایه نازک الکتروکرومیک ( $NiO$ ) روی سه  $FTO$  به روش لایه‌نشانی چرخشی، لایه‌نشانی و سپس در سه دمای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد بازپخت شد. پس از آن با استفاده از سه  $FTO$  دیگر و تزریق الکترولیت مایع، سلول‌های الکتروکرومیک ساخته شدند. با اعمال ولتاژ به سلول‌های ساخته شده، زمان پاسخ و میزان عبور اندازه‌گیری و سپس نتایج بدست آمده با هم مقایسه شدند.

کلید واژه: الکتروکرومیک، اکسید نیکل، لایه‌نشانی چرخشی، زمان پاسخ

## Electrochromic windows with nickel oxide film design and fabrication provided by spin coating and with different anneal temperatures

Farzane rezaei, seyed mohammad bagher ghoraishi

Kashan, university of kashan, Department of Physics

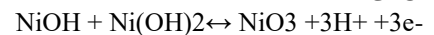
In this study, electrochromic glasses with NiO thin film are fabricated with using spin-coating method. The structure of  $Glass / FTO / NiO / electrolyte / FTO / Glass$  is used in this paper. A thin film of NiO is deposited on three of FTO and annealed at temperatures of 250, 350 and 450°C. then the electrochromic cells are fabricated by three another FTO and the electrolyte is injected in them. The voltage is applied to the samples. The switching time and transmittance are measured and the results have been compared with together.

Keywords: electrochromic, nickel oxide, spin coating, switching time

## ۱- مقدمه

یکی از موضوعات چالش برانگیز قرن جاری در سراسر جهان مسئله انرژی و جلوگیری از اتلاف آن است. پنجره ها مهم ترین جزء ساختمان در اتلاف انرژی محسوب می شوند. از این رو استفاده از شیشه های الکتروکرومیک که خود نوعی شیشه هوشمند محسوب می شوند کمک شایانی به کاهش مصرف انرژی از طریق کاهش انتقال حرارت، سرمایش و روشنایی داخل ساختمان می نماید [۱].

پدیده های الکتروکرومیک در واقع شامل تغییرات برگشت پذیر در خواص نوری (شفافیت، جذب و تابش) یک ماده، ناشی از اعمال یک میدان یا جریان الکتریکی و حاصل یک واکنش اکسایش-کاهش است [۲]. این واکنش از طریق رابطه زیر که برای اکسید نیکل نوشته رخ می دهد:



اکسید فلزهای واسطه استفاده های مختلفی در دستگاه های مثل باتری ها، سلول های الکتروشیمیایی، شیشه های الکتروکرومیک، کاتالیزورها و سنسورها دارند [۳].

مواد الکتروکرومیک غیر آلی شامل  $\text{WO}_3$ ،  $\text{NiO}$ ،  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{NbO}_5$  و... مورد توجه قرار گرفته اند [۴] که بخشی از آنها به عنوان مواد کاتدی رنگی (رنگی شده در حالت کاهش) شامل  $\text{NiO}$  و بخش دیگر آنها به عنوان مواد آندی رنگی (رنگی شده در حالت اکسایش) شامل  $\text{WO}_3$  بررسی شده اند [۵].

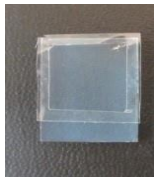
اکسید نیکل در حالت بدون اعمال ولتاژ بی رنگ و در حالت اعمال ولتاژ قهوه ای تیره است [۶]. روش های مختلفی برای لایه نشانی  $\text{NiO}$  وجود دارد که شامل لایه نشانی چرخشی، غوطه وری و تبخیری حرارتی است.

## ۲- روش و مواد آزمایش

به منظور تهیه محلول اکسید نیکل، ابتدا نیکل استات ۰/۵ مولار در ۱۰ میلی لیتر متوکسی اتانول حل شده و سپس ۰/۳ میلی لیتر مونی اتانول آمین به آن اضافه شد و به مدت یک ساعت بوسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور ساخت نمونه ها، شیشه ها دارای لایه  $\text{FTO}$  به مساحت  $15 \times 25 \text{ mm}^2$  با شوینده، آب مقطر، پروپانول، استون آزمایشگاهی و بار دیگر آب مقطر در حمام فراصوتی هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شستشو داده شدند و در نهایت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه خشک شدند. با استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۶۰۰ دور بر ثانیه و به مدت ۳۰ ثانیه برای سه بار روی سه  $\text{FTO}$  که قبلاً شسته شده بودند، لایه نشانی انجام شد. سپس این زیر لایه ها در دمای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۵ دقیقه بازپخت شدند. با استفاده از دستگاه ضخامت سنج سوزنی (دستگاه surface profilometer با تکنیک سوزنی و با دقت ۱۰ نانومتر)، ضخامت لایه اندازه گیری شد که مقدار آن ۳۰۰ نانومتر بدست آمد. سپس سه  $\text{FTO}$  دیگر به منظور تزریق الکتروولیت با مت به قطر ۰/۷ میلی متر سوراخ گردیدند.

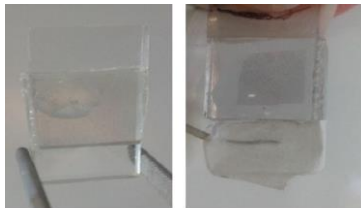
## ۳- ساخت سلول الکتروکرومیک

برای ساخت سلول الکتروکرومیک از دو شیشه رسانا ( $\text{FTO}$ ) استفاده شده است که روی یکی از آنها همان طور که گفته شد اکسید نیکل لایه نشانی شده است و شیشه دیگر که روزنه ای در آن به وسیله مته ایجاد شده، بدون لایه است. این دو به وسیله یک لایه پلیمری جداکننده (اسپیسر) که مربعی به ابعاد  $1 \times 1$  سانتی متر مربع از وسط آن جدا شده است، به هم چسبانده شدند. سپس در فضای خالی ایجاد شده بین آنها از طریق روزنه، الکتروولیت لیتیم کلراید ۱ مولار تزریق شد. برای تزریق بهتر الکتروولیت، نمونه ساخته شده در خلأ گذاشته شد. برای جلوگیری از تبخیر الکتروولیت، روزنه با استفاده از چسبی که مخلوطی از دو ماده رزین اپوکسی و هاردنر است، بسته شد.

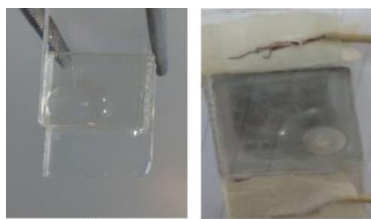


شکل ۱: تصویری از اسپیسر و  $\text{FTO}$  سوراخ شده

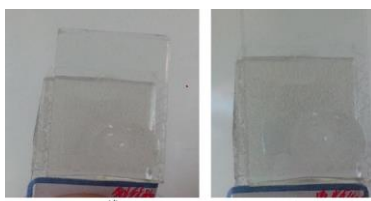
در شکل های ۲، ۳ و ۴ تصاویری از سلول های الکتروکرومیک ساخته شده قبل و بعد از اعمال ولتاژ ۳/۳ ولت، نشان داده شده است.



شکل ۲: الف) سلول ساخته شده به روش لایه نشانی چرخشی با دمای بازپخت ۲۵۰ درجه سانتی گراد (بدون اعمال ولتاژ) ب) سلول ساخته شده پس از اعمال ولتاژ ۳/۳ ولت



شکل ۳: الف) سلول ساخته شده به روش لایه نشانی چرخشی با دمای بازپخت ۳۵۰ درجه سانتی گراد (بدون اعمال ولتاژ) ب) سلول ساخته شده پس از اعمال ولتاژ ۳/۳ ولت

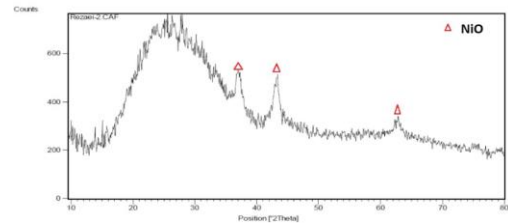


شکل ۴: الف) سلول ساخته شده به روش لایه نشانی چرخشی با دمای بازپخت ۴۵۰ درجه سانتی گراد (بدون اعمال ولتاژ) ب) سلول ساخته شده پس از اعمال ولتاژ ۳/۳ ولت

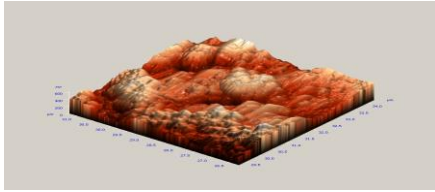
## ۴- اندازه‌گیری سلول‌های ساخته شده

### ۴-۱- آنالیز XRD:

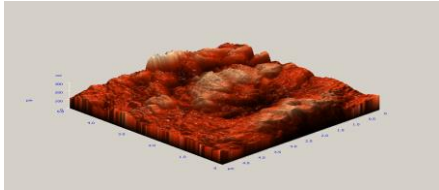
محلول سنتز شده NiO بر روی FTO لایه‌نشانی شد و از آن آنالیز XRD گرفته شد که با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که ماده اکسید نیکل لایه نشانی شده دارای سه پیک برجسته است که این پیک‌ها مطابق الگوی اصلی بوده و در نتیجه سنتز به درستی انجام شده است.



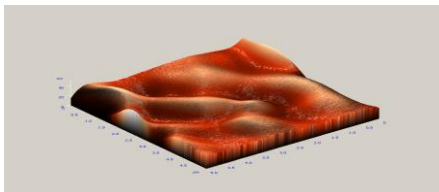
شکل ۵: نمودار XRD از ماده اکسید نیکل سنتز شده



شکل ۷: تصویر AFM گرفته‌شده از نمونه لایه نشانی شده به روش چرخشی و با دمای بازپخت ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد



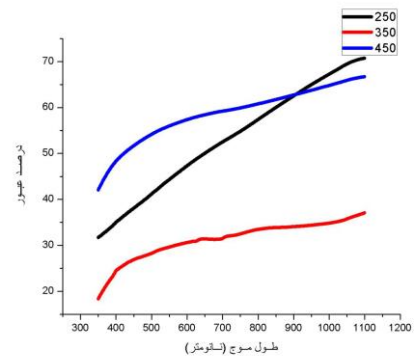
شکل ۸: تصویر AFM گرفته‌شده از نمونه لایه نشانی شده به روش چرخشی و با دمای بازپخت ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۹: تصویر AFM گرفته‌شده از نمونه لایه نشانی شده به روش چرخشی و با دمای بازپخت ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

### ۴-۲- طیف عبور:

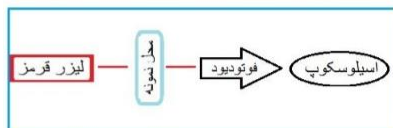
طیف عبور با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری دو پرتویی برای گستره طول موجی ۳۶۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر و با گام ۱ نانومتر بدست آمده است. در شکل ۶ میزان عبور از لایه‌ی اکسید نیکل لایه نشانی شده بر روی FTO و با دماهای بازپخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد بر حسب طول موج نشان داده شده است.



شکل ۶: نمودار تغییرات عبور از لایه‌ی اکسید نیکل لایه نشانی شده بر روی FTO و با دماهای بازپخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

### ۴-۴- زمان پاسخ:

مدت زمان رنگی شدن و بی‌رنگ شدن نمونه را زمان پاسخ می‌گویند که با استفاده از دستگاه آنالیز شامل فوتودیود، لیزر و اسیلوسکوپ برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شد که در شکل ۱۰ نمای شماتیکی آن مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰: نمای شماتیک از دستگاه آنالیزور

برای تعیین زمان پاسخ نمونه، ۷۰ درصد تغییرات عبور که اختلاف بین زمان کمینه و بیشینه‌ی ولتاژ در نمودار ولتاژ-زمان است، محاسبه شد. نمودارهای ولتاژ-زمان در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ مشاهده می‌شوند.

### ۴-۳- آنالیز ریخت شناسی سطحی (AFM):

همان‌طور که در شکل‌های ۷، ۸ و ۹ مشاهده می‌شود از لایه اکسید نیکل با دماهای بازپخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد آنالیز AFM گرفته شد که میانگین پستی و بلندی لایه‌ها به ترتیب ۷۰، ۲۸ و ۵ نانومتر است. در نتیجه، بالا رفتن دمای بازپخت باعث یکنواخت‌تر شدن سطح لایه شده است.

## با ساختار Glass/FTO/NiO/electrolyte/FTO/Glass

نتایج قابل توجهی به دست آمد.

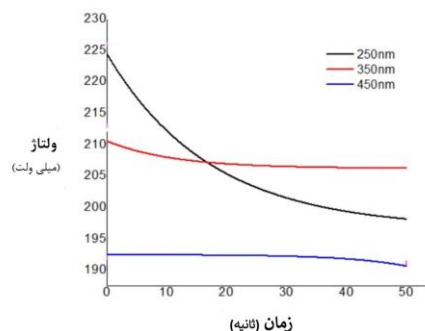
نتایج نشان می‌دهد زمان پاسخ به دست آمده برای سلولی که لایه اکسید نیکل آن در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد بازپخت شده است، از مقادیر کمتری برخوردار بوده است. در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد مقادیر زمان پاسخ ناچیز بود و همچنین طبق شکل ۴ تغییر رنگ محسوسی در آن مشاهده نشد و این به معنی آن است که سلول ساخته شده با این دمای بازپخت سلول مطلوبی نیست.

### ۵- نتیجه‌گیری

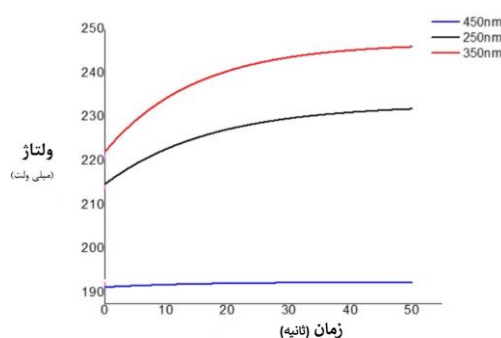
باتوجه به اینکه سلول ساخته شده به روش چرخشی با دمای بازپخت ۳۵۰ درجه سانتی گراد زمان پاسخ کمتری نسبت به دیگر سلول‌های ساخته شده با دماهای بازپخت ۲۵۰ درجه سانتی گراد دارد و همچنین مطلوب نبودن سلول ساخته شده با دمای بازپخت ۴۵۰ درجه سانتی گراد، میتوان گفت که دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه برای لایه نشانی به روش چرخشی پیشنهاد می‌شود.

### ۶- منابع

- [1] L. M. Bertus, C. Faure, a. Danine, C. Labrugere, G. Campet, a. Rougier, and a. Duta, "Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications," Mater. Chem. Phys., vol. 140, no. 1, pp. 49-59, 2013.
- [2] S. K. Deb, "Photovoltaic-Integrated Electrochromic Device for Smart-Window Applications Preprint," no. May, 2000.
- [3] P.M.S Monk, R.J Mortimer, D.R. Rossensky, Electrochromism: Fundamentals and applications (1995) Weinheim, VCH.
- [4] Granqvist, C. G. (Ed.). (1995). Handbook of inorganic electrochromic materials. Elsevier.
- [5] Moulki, H., Park, D. H., Min, B. K., Kwon, H., Hwang, S. J., Choy, J. H., ... & Rougier, A. (2012). Improved electrochromic performances of NiO based thin films by lithium addition: from single layers to devices. Electrochimica Acta, 74, 46-52.
- [6] Pang, Y., Chen, Q., Shen, X., Tang, L., & Qian, H. (2010). Sizecontrolled Ag nanoparticle modified WO<sub>3</sub> composite films for adjustment of electrochromic properties. Thin Solid Films, 518(8), 1920-1924.



شکل ۱۱: نمودار زمان پاسخ سلول‌های الکتروکرومیک ساخته شده به روش چرخشی و با دماهای باز پخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد در حالت تیره شدن



شکل ۱۲: نمودار زمان پاسخ سلول‌های الکتروکرومیک ساخته شده به روش چرخشی و با دماهای باز پخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ سانتی گراد در حالت شفاف شدن

مقایسه سلول‌های ساخته شده با دماهای بازپخت متفاوت و با اعمال ولتاژ ۳/۳ در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: زمان پاسخ سلول‌های الکتروکرومیک ساخته شده به روش چرخشی و با دماهای بازپخت ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۵۰ درجه سانتی گراد

	زمان پاسخ در حالت تیره شدن (ثانیه)	زمان پاسخ در حالت شفاف شدن (ثانیه)
اکسید نیکل لایه - نشانی شده با دمای بازپخت ۲۵۰°C	۳،۷۰	۱۹،۶۰
اکسید نیکل لایه نشانی شده با دمای بازپخت ۳۵۰°C	۱،۱۷	۱۵،۷
اکسید نیکل لایه- نشانی شده با دمای بازپخت ۴۵۰°C	۰،۰۶	۰،۰۲

با آنالیز نمونه‌های ساخته شده با اکسید نیکل به روش لایه‌نشانی چرخشی و با دماهای بازپخت ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد و