بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه سیستان و بلوچستان،
زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹

کد مقاله : ۱-۲۵۶۲-۱۰-A

تاثیر آلایش کبالت بر خواص اپتیکی و الکتروشیمیایی آبی پروس (PB)

مجید، صفری سخاوت[۱]، فرهاد اسمعیلی قدسی[۲]

[۱و۲] آزمایشگاه سل ژل، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

[۱]Majid_safari_sekhavat@yahoo.com

چکیده –فیلم‌های نازک آبی پروس (PB)غیرآلاییده و آلاییده با کبالت با روش نهشت الکتروشیمیایی روی بسترهای شیشه ای رسانایFTO پوشش داده شد.به منظوربررسی مورفولوژی سطح، خواص الکتروکرومیکی و اپتیکی فیلم‌های نازک آبی پروس غیر آلاییده و آلاییده با کبالت به ترتیب از آنالیزهایFESEM، ولتامتری چرخه ای (CV) وUV/Vis استفاده گردید. جهت بررسی خواص الکتروکرومیک از الکترولیت KCl با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. نتایج نشان داد که آلایش کبالت در ساختار آبی پروس روی مورفولوژی آن تغییری ایجاد نکرد هرچند، ضخامت فیلم از حدود ۲۳۲ نانومتر به حدود ۳۰۲ نانومتر تغییرپیدا کرده است. همچنین، اندازه گیری های ولتامتری چرخه ای و تراگسیل نوری نشان داد آلاییدگی کبالت سبب بهبود بازده رنگی آبی پروس در محدوده طیف های مرئی می‌گردد.

کلید واژه- آبی پروس، الکتروکرومیک، کبالت، فیلم نازک.

The effect ofcobalt doping on optical and electrochemical properties of Prussian blue (PB)

Majid Safari Sekhavat[1], F.E. Ghodsi[2]

[1,2] Sol Gel Laboratory, Faculty of Basic Sciences, University of Guilan

[1]Majid_safari_sekhavat@yahoo.com

Abstract- Cobalt doped Prussian blue (PB) thin films with a thickness of about 300 nm have been coated by electrochemical deposition method on FTO conductive glass substrates. In order to study the surface morphology, electrochromic and optical properties of cobalt doped Prussian blue thin films, FESEM, cyclic voltammetry (CV) and UV / Vis analyzes were used, respectively. KCl electrolyte with a concentration of 0.1 M was used to investigate the electrochromic properties. The results showed that doping of cobalt in the Prussian blue structure did not change its morphology, but cyclic voltammetry and optical transmission measurements showed that doping of cobalt improved the Prussian blue color yield within the visible spectrum.

Keywords: Prussian Blue, Electrochromic, Cobalt, Thin film.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

مقدمه

مواد الکتروکرومیک، موادی هستند که ویژگی‌های نوری آنها، بسته به ورود و خروج یون و الکترون، تحت اعمالیک ولتاژ خارجی به طور برگشت‌پذیر تغییر می‌کند. عامل تغییر رنگ، انتقال الکترون در اثر اکسایش - کاهش می-باشد[۱].

یکی از مواد الکتروکرومیک، آبی پروس است که به خاطر خواص الکتروکرومیکی آن شهرت دارد. آبی پروس معروف به فریک هگزاسیانوفریت[1] با فرمول شیمیایی $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3.xH_2O$ دارای یک ساختار مکعبی می‌باشد. PB معمولاً دارای چند حالت الکتروکرومیکی است.رنگ PB آبی است و در فرآیند کاهش به نمک بی‌رنگ اوریت[2] یا اصطلاحاً PW و در فرآیند اکسایش PB به BG[3] تبدیل می‌شود[۲]:

از کاربردهای آبی پروس می‌توان در ساخت سلول های خورشیدی[۳]، قطعات الکتروکرومیک[۴]، سنسور رطوبت[۵]، درمان سرطان نوروبلاستوما[4][۶] و حسگر اثر انگشت[۷] اشاره کرد.

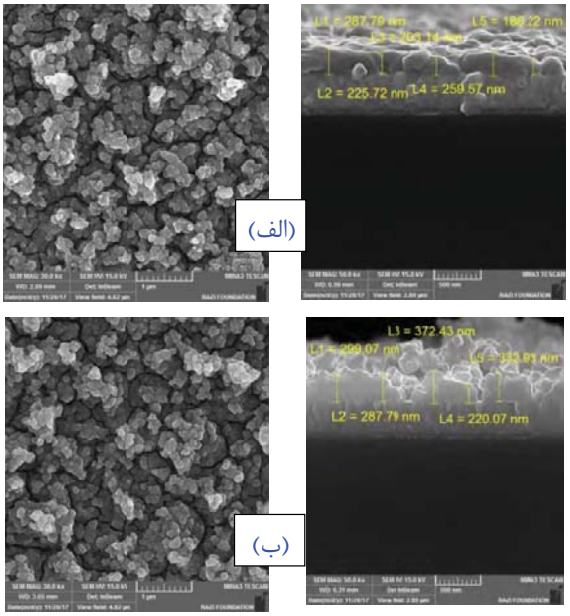
روش تهیه

برای تهیه ۲۵ میلی لیتر محلول، ۵ میلی لیتر HCl را با ۱۰ میلی لیتر $K_3[Fe(CN)_6]$ مخلوط کرده و بعد از آن ۱۰ میلی لیتر $FeCl_3.6H_2O$ را به آن اضافه می‌کنیم. برای تهیه محلول آلاییده شده، ۸٪ استات کبالت نسبت به فروسیانید پتاسیم را در ظرفی مخلوط کرده و به محـــلول اضافه می‌کنیم. غلظت همه مواد ۰/۰۵ مولار است.

فرایند پوشش با استفاده از روش نهشت الکتروشیمیایی و بر روی بستر رسانای FTO با مقاومتی در حدود ۲۰ تا ۳۰ اهم انجام گرفت. از گرافیت به عنوان الکترود آند استفاده شد. نهشت در مدت زمان ۵۰۰ ثانیه و در پتانسیل بهینه ۱/۵ ولت و شدت جریانی در حدود ۴۰ میکروآمپر برای هر سانتی متر مربع از بستر، انجام گرفت.

نتایج و بحث

برای تعیین موفولوژی، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) استفادهشد. وجود تنش کششی منجر به ایجاد ترک‌هایی در سطح نمونه شده است[۸]. در واقع پس از اینکه بر روی بستر، نمونه به صورت لایه ای تشکیل شد، رشد فیلم ادامه داشته و سپس بر روی آن به صورت جزایری ظاهر شد. با برش عرضی، میانگین ضخامت فیلم‌های آبی پروس غیرآلاییده و آلاییده با کبالت به ترتیب در حدود ۲۳۲ و ۳۰۲ نانومتر تخمین زده شد.

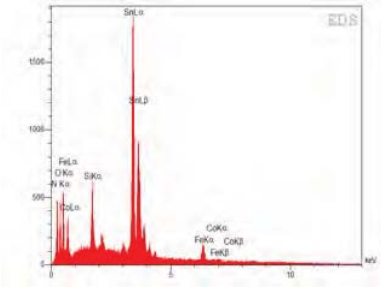


[1] Ferric hexacyanoferrate
[2] Everitt's Salt
[3] Berlin green
[4] Neuroblastoma

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

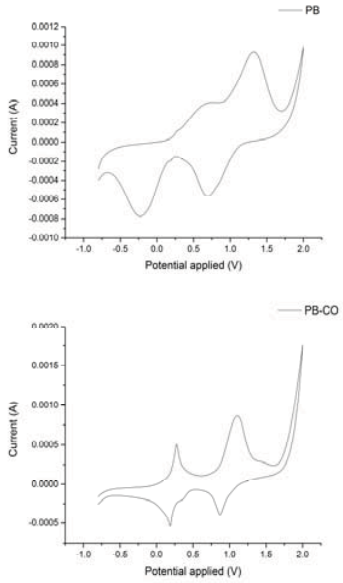
شکل ۱-تصاویر FESEM فیلم‌های آبی پروس (الف) غیرآلاییده و (ب) آلاییده با کبالت

آنالیز EDX هم، حضور کبالت در ساختار را نشان می‌دهد.



شکل ۲- آنالیز *EDX*

خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Autolab و بین ولتاژهای ۰/۸- تا ۲ ولت با میزان روبش ۳۰ میلی ولت بر ثانیه و در الکترولیتKCl با غلظت ۰/۱ در شکل ۳ نشان داده شده است. چهار قله برای هر دو نمونه مشاهده شد. دو قله بالایی مربوط به قله‌های کاتدی و فرآیندهای اکسایش می‌باشد و دو قله پایینی مربوط به قله‌های آندی و فرآیندهای کاهش است [۵].



شکل ۳- چرخه الکتروشیمی PB و PB آلاییده با کبالت

با توجه به سطح زیر نمودار می‌توان مقدار بار وارد شده و یا خارج شده را با استفاده از رابطه ۱ محاسبه کرد.

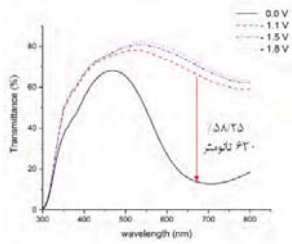
$$q \qquad ۱$$

که v میزان روبش ولتاژ بر حسب ولت بر ثانیه می باشد. چگالی بار هم از تقسیم بار بر مساحت نمونه ($1/5\ cm^2$ برای نمونه) بدست می‌آید. مقادیر چگالی بار در حالت رنگی و بی‌رنگی در جدول ۱ محاسبه شده است.

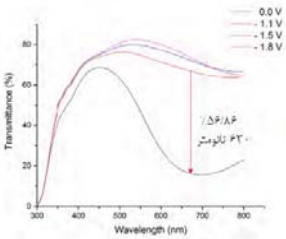
جدول ۱: مقادیر چگالی بار فیلم ها

	چگالی بار حالت رنگی (بالا نمودار) C/cm^2	چگالی بار حالت بی‌رنگی (پایین نمودار) C/cm^2
PB	۰/۰۱۷۴	۰/۰۱۶۸
PB-Co	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۷۳

طیف تراگسیل نمونه با استفاده از دستگاه Cary 100 UV/vis Spectrophotometer اندازه گیری شد. میزان تراگسیل نمونه در دو حالتی که نمونه رنگی بوده و دیگری در حالتی که بی‌رنگ بود در سه ولتاژ مختلف مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴- نمودار گسیل برای فیلم نازک PB



شکل ۵- نمودار گسیل برای فیلم نازکPB آلاییده با کبالت

یکی از مهمترین پارامترهایی که در قطعات الکتروکرومیک محاسبه می شود بازده رنگی می باشد. منظور از بازده رنگی (η) عبارت است از میزان سطح (با مساحت A) تغییر رنگ داده شده در یک لایه از فیلم الکتروکرومیک، در اثر اعمال یک واحد بار الکتریکی. واحد بازده رنگی،

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

سانتیمتر مربع بر کولن است که از رابطه ۲ محاسبه می شود.

$$\eta \quad ۲$$

برای آبی پروس در طول موج ۶۳۰ نانومتر میزان بازده رنگی cm^2C^{-1} ۳۵ و بیشترین مقدار بازده در طول موج ۶۹۴ نانومتر و مقدار آن cm^2C^{-1} ۴۳ بدست آمد. برای آبی پروس آلاییده با کبالت در طول موج ۶۳۰ نانومتر میزان بازده رنگی cm^2C^{-1} ۴۹ و بیشترین مقدار بازده در طول موج ۶۸۳ نانومتر و مقدار آن cm^2C^{-1} ۵۶ بدست آمد.

جدول ۲: نتایج الکتروکرومیکی نمونه *PB* و *PB* آلاییده با کبالت

	PB	PB-Co
چگالی بار رنگی	۰/۰ ۱۷۴	۰/۰ ۱۱۷
چگالی بار بیرنگی	۰/۰ ۱۶۸	۰/۰۰ ۷۳
ماکزیمم CE	۴۳	۵۶
مقدار CE در طول موج ۶۳۰	۳۵	۴۹

نتیجه گیری

آبی پروس با استفاده از کبالت آلاییده شد و خواص اپتیکی و الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. آلایشکبالت در مورفولوژی نمونه تاثیر زیادی نداشت تنها باعث افزایش ضخامت فیلم شد. اما آلایش کبالت سبب بهبود بازده رنگی آبی پروس در محدوده طیف‌های مریی شد.

مراجع

[1] R. J. Mortimer, "*Organic electrochromic materials*", Electrochim. Acta; Vol.44, 2971-2981 (1991).

[2]F. Ricci , G. Palleschi, "*Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes*", Biosensors and Bioelectronics; Vol.21, 389–407 (2005).

[3] P. N. Kumar, K. Sakthivel, "*Preparation And Characterization Of Low Cost Prussian Blue Sensitized Solar Cell*", Journal of Ovonic Research; Vol. 11, 169 – 173 (2015).

[4] L. M. N. Assis, R. Leones, J. Kanicki, A. Pawlicka, M. M. Silva, "*Prussian Blue for Electrochromic Devices*", Journal of Electroanalytical Chemistry; Vol.777, 33-39 (2016).

[5] G. Vaivars, J. Pitkevics, A. Lusis, "*Sol-gel produced humidity sensor*", Sensors and Actuators B: Chemical; Vol.13, 111-113 (1993).

[6] H. A. Hoffman, L. Chakrabarti, M. F. Dumont, A. D. Sandlerabcd and R. Fernandes, "*Prussian blue nanoparticles for laser-induced photothermal therapy of tumors*", The Royal Society of Chemistry; Vol.4, 29729–29734 (2014).

[7] P. Ding, G. Song, J. Zhou, Q. Song, "*Collection of rolling fingerprints by the electrochromism of Prussian blue*", Dyes and Pigments; Vol.120, 169-174 (2015).

[8] Z. Jiao, J. L. Song, X. W. Sun, H. V. Demira, "*A fast-switching light-writable and electric-erasable negative photoelectrochromic cell based on Prussian blue film*", Solar Energy Materials and Solar Cells; Vol.98, 154-160 (2012).

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.