

УДК 546.261:28+546.832:27

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ВАНАДИЛА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК V_2O_5

© 2024 г. Ф. Ю. Горобцов^{a, *}, Н. П. Симоненко^a, А. С. Мокрушин^a,
Е. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 08.01.2024 г.

Изучена кристаллическая структура, микроструктура и электрохромные свойства пленки V_2O_5 , полученной с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора. Показано, что сформировавшийся пентаоксид ванадия содержит значительное количество катионов V^{4+} , на что указывает, в частности, низкое значение работы выхода электрона с поверхности материала. Это приводит к проявлению материалом анодного электрохромизма — окрашивания при окислении — с быстро протекающим процессом обесцвечивания (1 с при подаче соответствующего потенциала). Окрашивание на аноде при этом наблюдается во всем видимом диапазоне электромагнитного излучения, а также в ближней ИК-области вплоть до 1100 нм. Полученные результаты отражают перспективность подхода к формированию пленок на основе V_2O_5 с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора для их применения в качестве компонентов “умных” окон и дисплеев, оптические свойства которых могут контролируемо изменяться под действием электрического тока.

Ключевые слова: оксид ванадия, пентаоксид ванадия, электрохромизм, алкоксоацетилацетонат, электрохромные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X24040177, EDN: ZXGPQL

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день крайне актуальной является задача развития энергосберегающих технологий. Это связано с различными факторами, среди которых следует отметить стоимость электроэнергии и ее источников, конечность запасов полезных ископаемых, являющихся невозобновляемыми ресурсами, опасность глобального потепления и другие. Большое количество электроэнергии расходуется на поддержание комфортного температурного режима в зданиях — отопление в холодное время года и кондиционирование в жаркое. Так, по некоторым подсчетам, в США в 2010 г. 23% энергии, расходуемой в зданиях, тратилось на отопление, 15% — на кондиционирование [1]. Эффективным способом снижения объемов потребления электроэнергии на данные потребности представляется использование так называемых “умных” окон, которые способны программируемо менять свою прозрачность в видимой и ближней ИК-областях электромагнитного излучения. Дело в том, что через окна происходит

значительный обмен тепловой энергией между помещением и окружающей средой, и применение “умных” окон позволяет регулировать этот процесс за счет изменения пропускания материала. В качестве функциональных компонентов “умных” окон, отвечающих за их окрашивание и обесцвечивание, рассматриваются фото-, термо- и электрохромные материалы, однако наибольшее внимание исследователей на данный момент привлекают электрохромные материалы, обратимо изменяющие свою прозрачность в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных приложением электрического потенциала [1, 2]. Такие материалы также являются перспективными для использования в качестве компонентов цветowych фильтров, светопропускающих и светоотражающих дисплеев и т.д. [2–4].

Среди электрохромных материалов, наиболее подходящих для использования в “умных” окнах, выделяются оксиды переходных металлов, такие как V_2O_5 , WO_3 , NiO и т.д. [1, 5–15], благодаря

их стабильности на свету при долгосрочном использовании, высокому оптическому контрасту и способности изменять пропускание не только в видимой части спектра, но и в ближнем ИК-диапазоне. В частности, большой интерес вызывают материалы на основе оксида ванадия(V), поскольку он проявляет мультиэлектрохромные свойства: в отличие от многих электрохромных оксидов, он может принимать разную окраску (оранжевую, зеленую, синюю), а также окрашиваться как на катоде, так и на аноде [1, 16, 17].

Известно, что большое влияние на структуру и свойства материала оказывают особенности его получения, такие как метод и параметры синтеза, тип использованного прекурсора и пр. Так, для синтеза материалов на основе V_2O_5 используются такие прекурсоры, как ванадаты аммония и натрия [18, 19], алкоксиды [20, 21], ацетилацетонат ванадила [22, 23]. Однако для получения различных функциональных материалов на основе оксидов металлов нам представляется крайне перспективным использование алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, так как их применение позволяет тонко регулировать дисперсность, дефектность и другие параметры продуктов [24–27]. Таким образом, цель настоящего исследования – применение алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора при формировании пленки V_2O_5 , а также изучение ее электрохромных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора V_2O_5 при формировании пленки методом вращения подложки использовали бутоксиацетилацетонат ванадила, растворенный в C_4H_9OH (х. ч.), концентрация комплекса составляла 0.4 моль/л. Бутоксиацетилацетонат ванадила был предварительно получен путем термической обработки раствора ацетилацетоната ванадила $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ в *n*-бутаноле на глицериновой бане при температуре 120°C. Термическая обработка длилась до тех пор, пока с помощью УФ-спектрофотометрии не было установлено, что доля бутоксильных групп в координационном соединении составляет 80% от общего количества лигандов. Полученный раствор прекурсора наносили на очищенную этиловым спиртом стеклянную подложку с подслоем прозрачного электрода из оксида индия-олова, после чего осуществляли вращение подложки до завершения процесса испарения растворителя. Данную процедуру повторяли 3 раза, в результате чего была сформирована

пленка, имеющая зеленый оттенок. Затем образец подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 400°C (скорость нагрева – 6 град/мин, длительность термообработки – 2 ч). В результате дополнительной термообработки окраска пленки изменилась на желто-оранжевую. Все описанные ниже измерения и исследования проводили для прокаленной при 400°C пленки. Следует отметить, что удельное сопротивление использованных в работе стеклянных подложек со слоем прозрачного электрода на основе оксида индия-олова не превышало 6 Ом/квадрат.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленки после термообработки при 400°C проводили на дифрактометре Bruker D8-Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.4 с/точка, разрешение 0.02° , диапазон $2\theta 5^\circ\text{--}80^\circ$).

Спектры КР пленки записывали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 100×0.95 , длина волны лазера 633 нм, решетка 1200/750). Мощность лазера составляла 4.8 мВт, время накопления сигнала – 100 с.

ИК-спектры в режиме отражения для пленки V_2O_5 и чистой подложки регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛИУМ ФТ-08 (время накопления сигнала – 60 с, разрешение – 1 см^{-1}).

Микроструктуру материала исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), в рамках которой также была задействована Кельвин-зондовая силовая микроскопия (КЗСМ) для оценки работы выхода электрона с поверхности пленки V_2O_5 . Анализ поверхности методом АСМ выполняли с помощью микроскопа NT-MDT Solver PRO-M. Для записи использовали проводящие зонды ETALON HA-HR (ScanSens) с покрытием из W_2C с предварительно определенным значением работы выхода электрона (откалиброваны на пиролитическом графите). Сканирование как в режиме записи топографии, так и в режиме КЗСМ выполняли на воздухе.

Для измерения электрохромных свойств была собрана ячейка из полученного образца, электролита и стеклянной подложки со слоем оксида индия-олова. В качестве электролита использовали полимерный состав на основе смеси полиэтиленгликоля, пропиленкарбоната и перхлората лития (отношение количества мономерных звеньев к количеству вещества перхлората лития составляло 8 : 1). Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х

с приставкой для измерения электрохимического импеданса FRA-24M (Electrochemical Instruments), при этом пленка V_2O_5 выступала в качестве рабочего электрода, чистая стеклянная подложка со слоем прозрачного электрода на основе оксида индия-олова — в качестве вспомогательного электрода; электрод сравнения в ходе измерений не использовали. При этом сама ячейка была помещена в камеру спектрофотометра СФ-56 (ОКБ “Спектр”) для параллельной фиксации изменения оптических характеристик пленки V_2O_5 , таких как изменение коэффициента пропускания на длине волны электромагнитного излучения 450 нм и в диапазоне длин волн 200–1100 нм, при различных значениях электрического потенциала и записи циклических вольтамперограмм (ЦВА). Обработку данных, полученных в результате электрохимических измерений, в частности расчет внедренного в образец заряда (значение необходимо для расчета эффективности окрашивания), проводили с помощью программы ES8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование нанесенной оксидной пленки

В первую очередь был исследован фазовый состав образца после прокаливании при 400°C. Так, из дифрактограммы (рис. 1) видно, что сформировалась пленка орторомбического V_2O_5 (пр. гр. $Pmn21$), на это четко указывают рефлексы при 15° и 20°; в целом рефлексы соответствуют карточке ICSD #41030. В то же время все сигналы от пленки V_2O_5 имеют более низкую интенсивность, чем от подслоя на основе оксида индия-олова (структура биксбиита, пр. гр. $Ia3$, карточка PDF #01-089-4598), что наглядно указывает на тонкопленочную структуру пленки и высокую дисперсность составляющих ее частиц.

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2а) подтверждают формирование пентаоксида ванадия. Так, можно выделить шесть A_g -мод, относящихся к растяжениям связей V–O и колебаниям кристаллических ячеек вдоль осей a , b , c : 103,

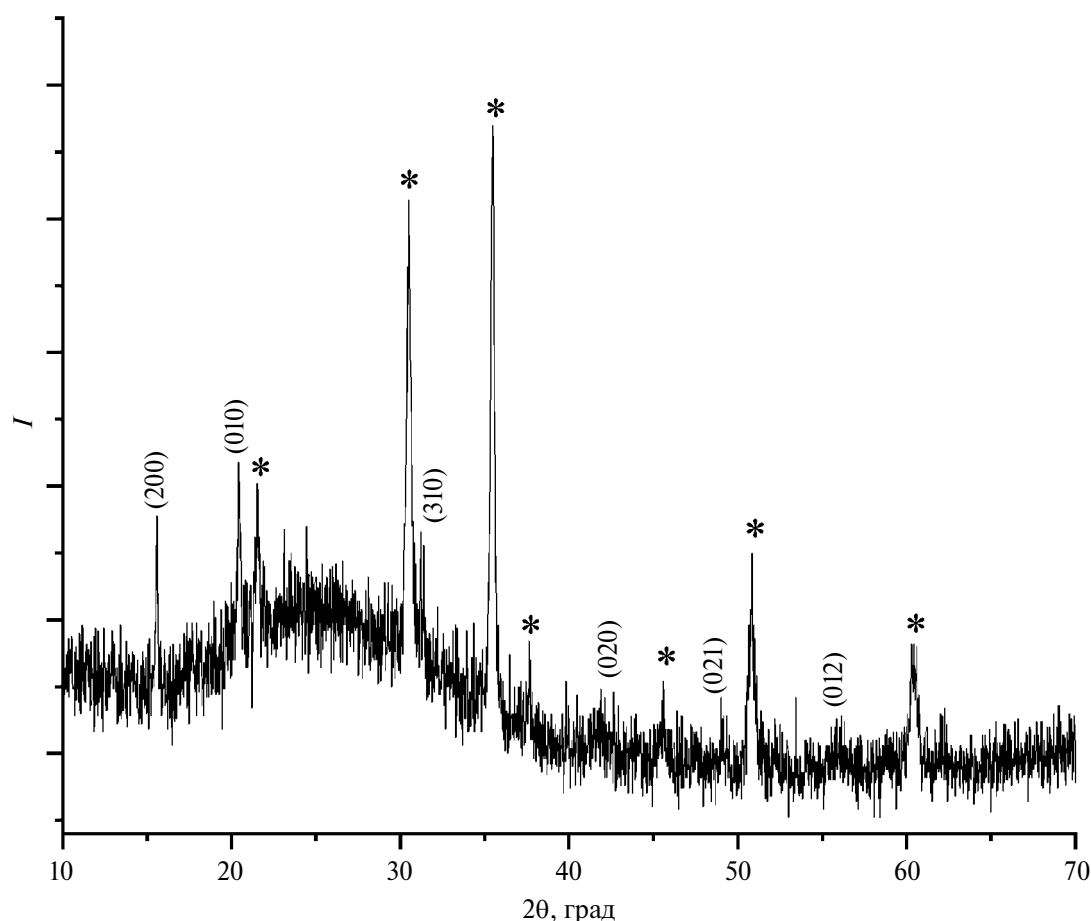


Рис. 1. Дифрактограмма сформированной пленки V_2O_5 . Звездочкой обозначены рефлексы, относящиеся к подслою прозрачного электрода на основе оксида индия-олова.

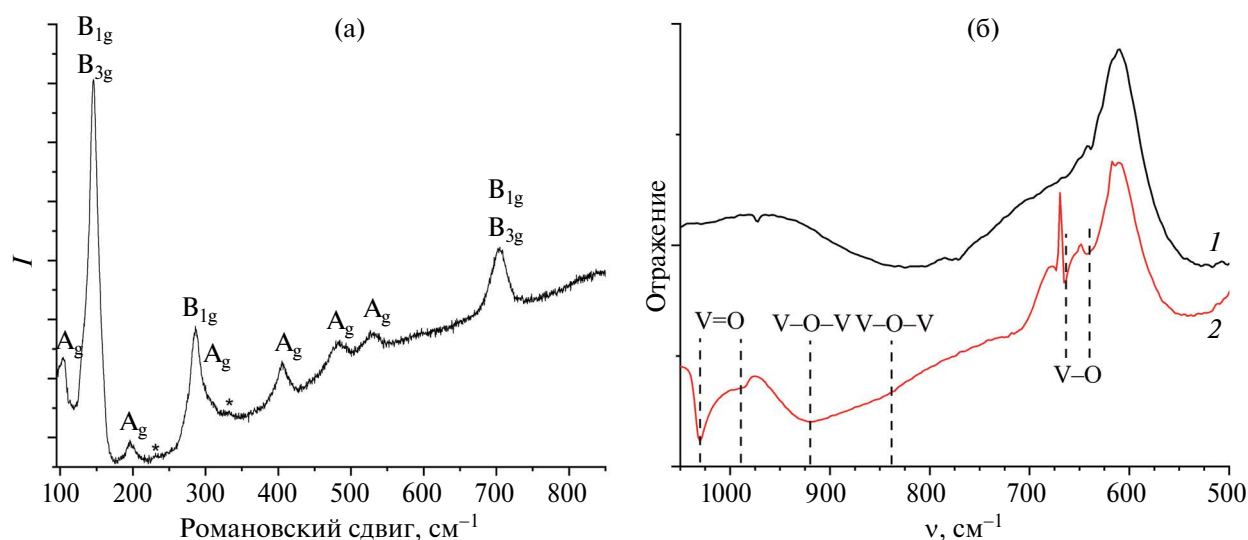


Рис. 2. Результаты КР- (а) и ИК-спектроскопии (б) сформированной пленки V_2O_5 . Звездочкой на КР-спектре обозначены моды, относящиеся к колебаниям с участием катиона V^{4+} . ИК-спектр 1 относится к чистой стеклянной подложке с подслоем прозрачного электрода, ИК-спектр 2 – к подложке с нанесенной пленкой V_2O_5 .

196, 305 (плечо при более интенсивной близкой полосе), 405, 482, 529 cm^{-1} [28–31]. Кроме того, при 145 и 703 cm^{-1} проявляются сочетающиеся моды B_{1g} и B_{3g} , которые относятся к деформациям связи $V-O$ вдоль оси b и растяжению вдоль нее связей $V-O-V$ на концах пирамид, составляющих слои пентаоксида ванадия [28, 30, 31]. Однако можно также выделить очень слабые полосы с максимумами при 232 и 332 cm^{-1} , отмеченные на рис. 2а звездочкой. Это могут быть моды A_g (232 cm^{-1}) и B_g (332 cm^{-1}), относящиеся к колебаниям связей $V^{4+}-O$ (КР-спектры моноклинных фаз VO_2 содержат интенсивные полосы с очень близким к указанному положением максимумов) [32–34]. Таким образом, результаты КР-спектроскопии свидетельствуют о том, что, возможно, сформировался пентаоксид ванадия с относительно большим количеством ионов V^{4+} . Следует также отметить, что ни одна из перечисленных мод не соотносится с модами, которые могли бы относиться к материалу подложки (стекло/оксид индия-олова).

Результаты ИК-спектроскопии отражения (рис. 2б) подтверждают предположения, сделанные ранее при описании КР-спектров. Так, характеристичным для V_2O_5 является положение максимума полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи $V=O$, при 1050–1020 cm^{-1} [35], и в нашем случае ее максимум наблюдается при 1030 cm^{-1} . Однако рядом с этой полосой наблюдается плечо при 970–1000 cm^{-1} , которое является характеристичным для VO_2 . Кроме того, полосы поглощения с максимумами при 642, 662 и 921 cm^{-1} также можно отнести к колебаниям связей $V-O-V$

и $V-O$, характеристичных для VO_2 [35–37]. В то же время полоса с максимумом при 921 cm^{-1} начинается от ~680 cm^{-1} , и если вплоть до ~780 cm^{-1} поглощение может объясняться вкладом от подложки, в спектре которой в том же диапазоне присутствует широкая полоса, то после 780 cm^{-1} поглощение начинает расти, хотя в спектре подложки оно остается практически на одном уровне – до ~860 cm^{-1} . Подобное поведение, вероятно, объясняется присутствием широкой полосы поглощения от V_2O_5 , которая, согласно литературным данным, лежит в диапазоне 750–980 cm^{-1} с максимумом при ~828 cm^{-1} [35]. Таким образом, из результатов ИК-спектроскопии также можно сделать вывод о том, что сформированная пленка состоит из частиц V_2O_5 с относительно высоким содержанием ионов V^{4+} .

Микроструктура пленки была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Как видно из приведенных топографических изображений (рис. 3), пленка обладает высокой сплошностью, достаточно равномерна (средняя квадратическая шероховатость составляет 11 нм на площади 225 μm^2) и состоит из чуть вытянутых частиц с большим разбросом по размерам: длина варьируется от 60 до 250 нм, а ширина – от 40 до 130 нм. Поверхностный потенциал (рис. 3г) распределен весьма равномерно по поверхности пленки, что свидетельствует о ее однородности. На основе полученных в ходе сканирования в режиме КЗСМ карт распределения поверхностного потенциала была рассчитана работа выхода электрона с поверхности пленки V_2O_5 . Значение данного параметра составило 4.35 ± 0.02 эВ.

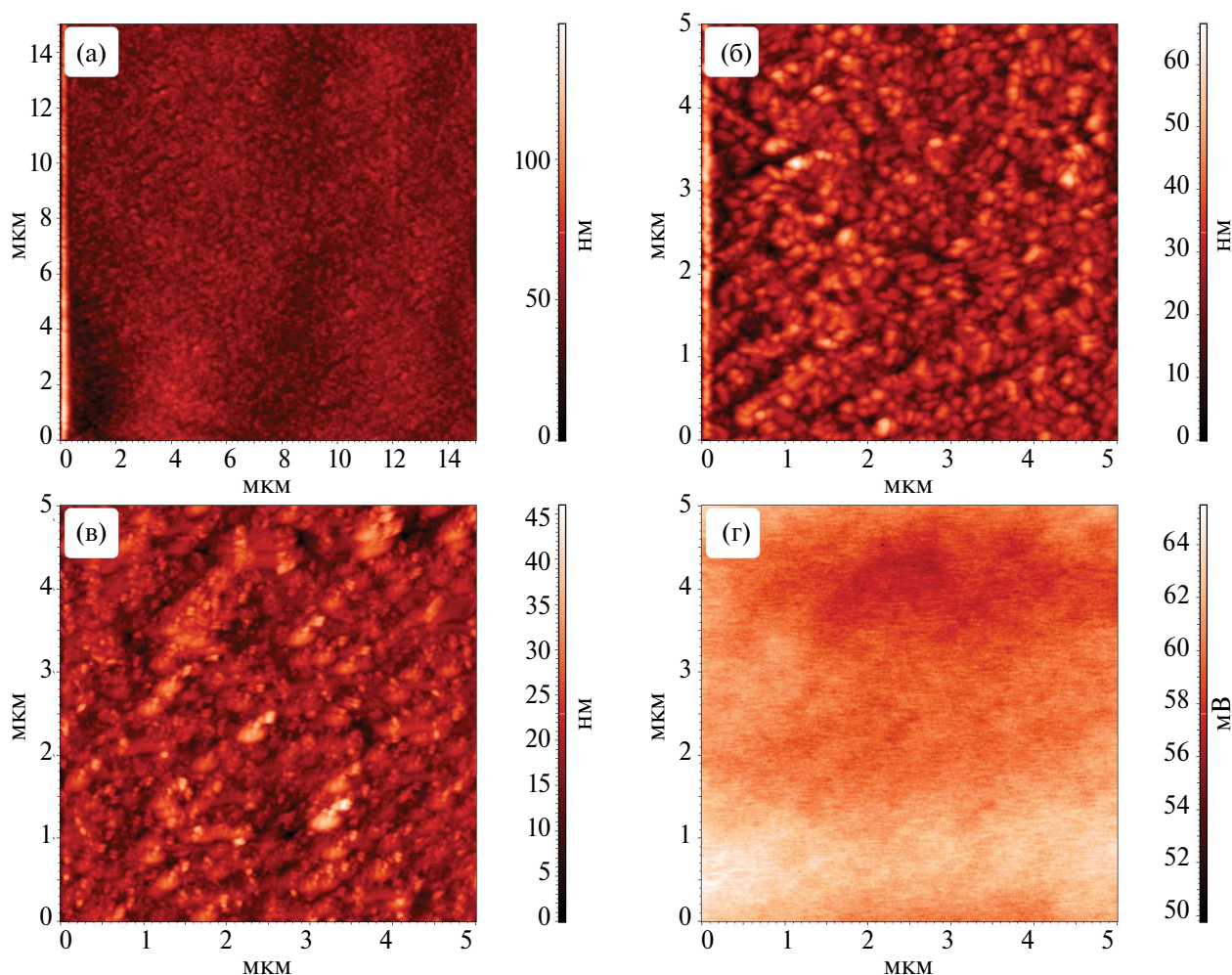


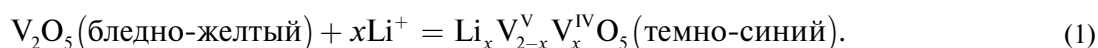
Рис. 3. Результаты АСМ полученной пленки V_2O_5 : а, б, в – топографические изображения, г – карта распределения поверхностного потенциала.

Как правило, пентаоксид ванадия на воздухе имеет значение работы выхода порядка 4.8–5.1 эВ [20, 26, 38–40]. При этом в литературе показано [25, 39], что чем выше дефектность оксида, проявляющаяся в наличии катионов V^{4+} и кислородных вакансий, тем ниже величина работы выхода. Таким образом, полученное нами значение является чрезвычайно низким. Это дополнительно подкрепляет выводы, сделанные на основании данных КР- и ИК-спектроскопии, а также РФА, согласно которым в пленке, имеющей структуру V_2O_5 , содержится заметное количество ионов V^{4+} . Это должно быть связано с использованием в качестве прекурсора бутоксиацетилацетоната ванадила, в котором ванадий находится в степени окисления +4. В результате изначально,

вероятно, получается диоксид ванадия (на что указывает зеленый оттенок пленки, как отмечено в экспериментальной части), который частично окисляется до пентаоксида лишь при термообработке. Интересно, что в ходе термообработки не формируется промежуточный оксид состава V_3O_7 , что можно было бы ожидать в нашем случае с таким высоким содержанием V^{4+} , а все-таки имеет место структура V_2O_5 .

Электрохромные свойства пленки V_2O_5

Как было отмечено во введении, индивидуальный пентаоксид ванадия, как правило, проявляет катодный электрохромизм [41–43]. Соответствующий процесс окрашивания можно описать следующим уравнением:



При этом в видимой части электромагнитного спектра (400–700 нм) происходит уменьшение коэффициента пропускания по мере восстановления ванадия и внедрения ионов лития в структуру оксида. Однако в нашем случае, как видно из результатов измерений электрохромных свойств полученной пленки (рис. 4), она становится прозрачнее в диапазоне длин волн 330–1100 нм по мере восстановления, приобретая бледно-голубой цвет, а в окисленном состоянии обладает оранжево-коричневым оттенком и пониженным пропусканием (рис. 4г). Таким образом, исследуемый материал окрашивается при окислении, а не при восстановлении и, следовательно, проявляет анодный электрохромизм. Данный факт не противоречит имеющимся в литературе сведениям

о свойствах пентаоксида ванадия, поскольку известно, что материалы на его основе способны проявлять мультиэлектрохромизм и окрашиваться как на катоде, так и на аноде [1, 16, 17, 44]. В то же время, согласно литературным данным, для окрашивания на аноде, как правило, требуется допирование V_2O_5 другими элементами [13, 16, 17, 44–48]. В работе [17] показано, что механизм окрашивания на аноде материалов на основе пентаоксида ванадия связан с тем, что имеющиеся на поверхности оксида катионы V^{4+} окисляются и реагируют с кислородом воздуха (или растворенным в электролите), образуя супероксиды оранжевого цвета, и отмечено, что допированный V_2O_5 склонен проявлять мультиэлектрохромизм с окрашиванием не только на катоде, но и на аноде

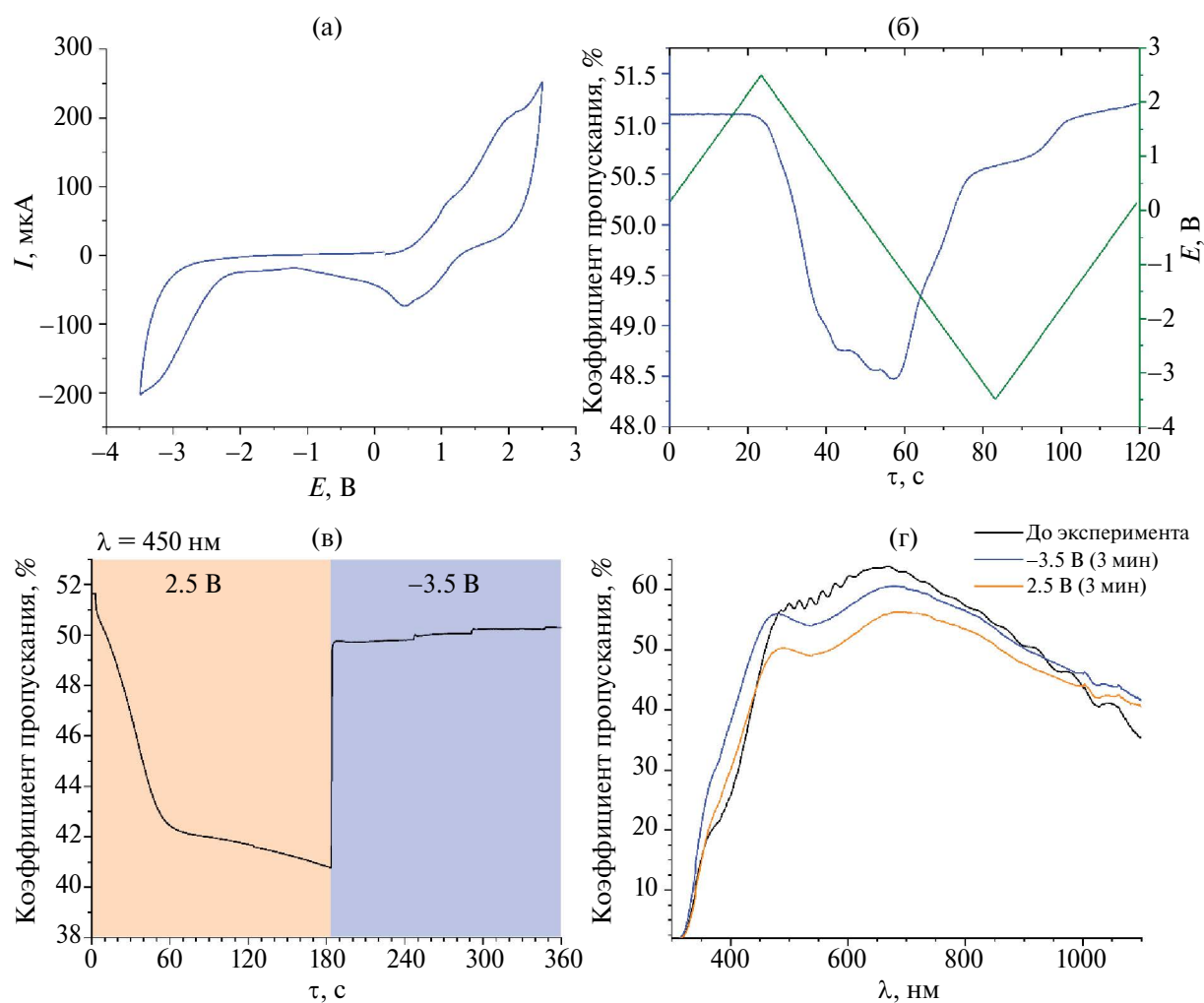


Рис. 4. Результаты измерения электрохромных свойств пленки V_2O_5 : а – ЦВА, записанная со скоростью изменения потенциала 100 мВ/с; б – изменение коэффициента пропускания электрохромной ячейки на основе пленки V_2O_5 при длине волны 450 нм и развертка потенциала во время записи ЦВА; в – изменение коэффициента пропускания ячейки при длине волны 450 нм и выдержке в течение 3 мин при 2.5 и –3.5 В; г – спектры пропускания ячейки в видимом и ближнем ИК-диапазонах до начала измерений и после 3 мин выдержки при различных значениях потенциала.

именно при допировании, так как введение допанта приводит к появлению дефектов. Анодный электрохромизм полученной нами оксидной пленки можно объяснить высоким содержанием в нем катионов V^{4+} , что подтверждают результаты ИК- и КР-спектроскопии, а также низкое значение работы выхода электрона. Только в нашем случае, как отмечено в предыдущем разделе, удалось добиться высокого содержания V^{4+} в структуре V_2O_5 не за счет допирования, а за счет использования соединения ванадия(IV) в качестве прекурсора и выбранного режима термообработки пленки.

При рассмотрении циклической вольтамперограммы (рис. 4а) можно выделить два пика на анодной ветви ЦВА (с максимумами при 1.06 В и ~2.2 В) и два на катодной (с максимумами при 0.45 В и около –3.5 В). Рассматривая пики на анодной ветви, необходимо отметить, что окрашивание начинается только при достижении потенциала 2.2 В. Вероятно, оба пика относятся к окислению V^{4+} до V^{5+} , но формирование супероксидов происходит только при ~2.2 В. Далее на катодной ветви окрашивание некоторое время продолжается. В ходе этого процесса можно выделить несколько точек перегиба на кривой изменения коэффициента пропускания пленки при 450 нм (рис. 4б): около 1, 0.8, 0.1 и –0.6 В. Указанные точки находятся в начале (1, 0.8 В) и в конце (0.1, –0.6 В) пика с максимумом при 0.45 В. Можно предположить, что при данных значениях потенциала пленка, находясь на катоде, темнеет в результате частичного восстановления V^{5+} до V^{4+} и интеркаляции ионов лития в структуру материала по аналогии с обычным механизмом катодного окрашивания V_2O_5 . Однако при –0.96 В начинается процесс обесцвечивания пленки, причем на соответствующей кривой на рис. 4б можно наблюдать точки перегиба около –2 В на катодной ветви и около –2.41 В на анодной. При этом на ЦВА около –1 В начинается широкий малоинтенсивный эффект, постепенно переходящий в значительно более интенсивный по силе тока с максимумом около –3.5 В. Оба отмеченных эффекта можно отнести к процессам интеркаляции ионов лития между слоями оксида и восстановлению V^{5+} до V^{4+} .

Оптический контраст материала (разность в коэффициенте пропускания между окрашенным и бесцветным состояниями) зависит от многих факторов, таких как его микроструктура, состав электролита, кинетика окрашивания/обесцвечивания, приложенная разность потенциалов и т.д. В нашем случае максимальный

оптический контраст на длине волны 450 нм был получен в ходе выдержки образца в течение 180 с при постоянных значениях потенциала (2.5 В для окрашивания и –3.5 В для обесцвечивания, рис. 4в) и составил ~10%. В литературе встречается мало данных по оптическому контрасту в случае анодного электрохромизма V_2O_5 , и в основном они приводятся для допированного оксида. Так, при допировании литием оптический контраст между “оранжевым” и “синим” состояниями составляет 2.5% [17]; при допировании молибденом он равен уже ~35% [16], однако в обоих случаях “оранжевое” состояние более прозрачное, чем “синее”, в отличие от результатов нашего исследования. Из рис. 4в также можно заметить, что процессы окрашивания и обесцвечивания несимметричны – обесцвечивается пленка гораздо быстрее. Так, время окрашивания, за которое достигается 80% от общей величины оптического контраста при окрашивании, составляет 50 с, а время обесцвечивания – всего 1 с. Такая большая разница в кинетике двух процессов может объясняться различными факторами, которые требуют дополнительного изучения. Если скорость обесцвечивания, безусловно, очень высокая для электрохромного материала на основе оксида металла, то скорость окрашивания является относительно низкой. Чтобы убедиться в этом, можно сравнить полученные результаты с данными работы [17], где время окрашивания и обесцвечивания составляло 11.2 и 3.7 с соответственно, или работы [49] (5.6 и 6 с). Тем не менее следует подчеркнуть, что в работе [17] достигается меньший оптический контраст, и материал, скорее, склонен к катодному электрохромизму, чем к анодному, а в [49] исследуется композит V_2O_5 /графен, в котором присутствие графена оказывает большое влияние на кинетику протекающих процессов. Кроме того, в процитированных работах, как и в подавляющем большинстве других исследований, электрохромные свойства исследуются при использовании жидкого электролита, например, раствора перхлората лития в пропиленкарбонате. Такой электролит обеспечивает более быстрое протекание процессов окрашивания и обесцвечивания, а также влияет на глубину и эффективность окрашивания, но его использование в реальных устройствах затруднено вследствие более строгих требований к герметичности электрохромного элемента, чем в случае использованного нами полимерного электролита.

С помощью полученных данных нами проведен расчет эффективности окрашивания материала по формуле:

$$\eta = \frac{\lg\left(\frac{T_{\text{обесцв}}}{T_{\text{окр}}}\right)}{Q}, \quad (2)$$

где η — эффективность окрашивания, $T_{\text{обесцв}}$ — коэффициент пропускания при длине волны 450 нм в обесцвеченном состоянии, $T_{\text{окр}}$ — коэффициент пропускания при длине волны 450 нм в окрашенном состоянии, Q — плотность заряда (величина внедренного в пленку заряда, деленная на единицу площади). В итоге эффективность окрашивания в нашем случае составляет 12.36 см²/Кл. Этот показатель выше, чем для ряда материалов на основе V₂O₅ (в работе [50] эффективность окрашивания составила всего 4.2 см²/Кл), но находится вблизи нижней границы диапазона значений, которые считаются приемлемыми для электрохромных материалов.

Таким образом, на основании результатов изучения функциональных свойств можно сделать вывод, что полученная нами пленка V₂O₅ демонстрирует анодный электрохромизм благодаря высокому содержанию V⁴⁺ и после оптимизации используемой методики ее формирования может быть востребована для применения в различных электрохромных устройствах, например в “умных” окнах. Представляется перспективным дальнейшее исследование влияния различных факторов (от условий синтеза до химического состава) на электрохромные свойства материалов на основе V₂O₅, получаемых с применением в качестве прекурсора алкоксоацетилацетонатов ванадила.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования изучен процесс формирования пленки V₂O₅ с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора. В качестве прекурсора оксида использовали бутоксиацетилацетонат ванадила. Методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии установлено, что полученная пленка имеет структуру V₂O₅ в орторомбической модификации с заметным содержанием катионов V⁴⁺. Достаточно низкое значение работы выхода электрона (4.35 ± 0.02 эВ) также указывает на высокую дефектность пленки, подтверждая выводы спектральных методов анализа. С точки зрения микроструктуры материал состоит из чуть вытянутых частиц длиной 60–250 нм и шириной 40–130 нм. Измерение электрохромных свойств

образца позволило установить, что пленка становится прозрачнее на катоде и окрашивается на аноде ввиду достаточно высокого содержания катионов V⁴⁺. Величина оптического контраста при длине волны 450 нм составила ~10%, а эффективность окрашивания — 12.36 см²/Кл. Показано, что материал проявляет высокую скорость обесцвечивания (время обесцвечивания составляет 1 с). Таким образом, дальнейшее исследование процесса получения пленок на основе V₂O₅ с использованием алкоксоацетилацетонатов ванадила представляется перспективным с точки зрения создания новых электрохромных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01249), <https://rscf.ru/project/23-73-01249/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granqvist C.G.* // *Thin Solid Films*. 2014. V. 564. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
2. *Mortimer R.J.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
3. *Gu C., Jia A.B., Zhang Y.M. et al.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 18. P. 14679. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
4. *Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R.* // *Displays*. 2006. V. 27. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
5. *Ataalla M., Afify A.S., Hassan M. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 491. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.050>
6. *Wojcik P.J., Santos L., Pereira L. et al.* // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 5. P. 1696. <https://doi.org/10.1039/c4nr05765a>
7. *Wen R.T., Niklasson G.A., Granqvist C.G.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 18. P. 9319. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01715>
8. *Liu Q., Chen Q., Zhang Q. et al.* // *J. Mater. Chem. C: Mater.* 2018. V. 6. № 3. P. 646. <https://doi.org/10.1039/c7tc04696k>
9. *Avendaño E., Berggren L., Niklasson G.A. et al.* // *Thin Solid Films*. 2006. V. 496. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.183>

10. Xiong C., Aliev A.E., Gnade B. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. № 2. P. 293.
<https://doi.org/10.1021/nn700261c>
11. Scherer M.R.J., Li L., Cunha P.M.S. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 9. P. 1217.
<https://doi.org/10.1002/adma.201104272>
12. Costa C., Pinheiro C., Henriques I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 10. P. 5266.
<https://doi.org/10.1021/am301213b>
13. Mjeiri I., Gaudon M., Rougier A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 198. № December 2018. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010>
14. Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1088.
<https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
15. Parshina L.S., Novodvorsky O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1234.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080209>
16. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 22. P. 6408.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.047>
17. Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2014. V. 2. № 42. P. 8854.
<https://doi.org/10.1039/c4tc01123f>
18. Gorobtsov F.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070105>
19. Liu Q., Li Z.F., Liu Y. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6127.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7127>
20. Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 3. P. 033710.
<https://doi.org/10.1063/1.361139>
21. Chen C.P., Chen Y.D., Chuang S.C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 33. P. 3859.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102142>
22. Matamura Y., Ikenoue T., Miyake M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111287.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111287>
23. Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. // Chem. Vap. Deposition. 2007. V. 13. № 4. P. 145.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200606540>
24. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1416.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090138>
25. Gorobtsov P.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Colloids Interfaces. 2023. V. 7. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.3390/colloids7010020>
26. Gorobtsov P.Yu., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 21. P. 7837.
<https://doi.org/10.3390/ma15217837>
27. Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R. et al. // Colloids Interface Sci. Commun. 2021. V. 43. P. 100452.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100452>
28. Zhou B., He D. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. № 10. P. 1475.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2025>
29. Baddour-Hadjean R., Marzouk A., Pereira-Ramos J.P. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2984>
30. Clauws P., Broeckx J., Vennik J. // Phys. Status Solidi B. 1985. V. 131. № 2. P. 459.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221310207>
31. Abello L., Husson E., Repelin Y. et al. // Spectrochim. Acta. 1983. V. 39A. № 7. P. 641.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(83\)80040-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(83)80040-3)
32. Schilbe P. // Physica B. 2002. V. 316-317. P. 600.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7)
33. Wei J., Ji H., Guo W. et al. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 6. P. 357.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.70>
34. Ji Y., Zhang Y., Gao M. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4854.
<https://doi.org/10.1038/srep04854>
35. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al. // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. P. 267.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)01940-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)01940-8)
36. Bodurov G., Ivanova T., Abrashev M. et al. // Phys. Procedia. 2013. V. 46. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.054>
37. Vedeanu N., Cozar O., Stanescu R. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1044. P. 323.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.078>
38. Zhang H., Wang S., Sun X. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2017. V. 5. № 4. P. 817.
<https://doi.org/10.1039/c6tc04050k>
39. Choi S.G., Seok H.J., Rhee S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 878. P. 160303.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160303>
40. Peng H., Sun W., Li Y. et al. // Nano Res. 2016. V. 9. № 10. P. 2960.
<https://doi.org/10.1007/s12274-016-1181-z>
41. Vernardou D. // Coatings. 2017. V. 7. № 2. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/coatings7020024>
42. Iida Y., Kaneko Y., Kanno Y. // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 197. № 1-3. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.032>
43. Tong Z., Hao J., Zhang K. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2014. V. 2. № 18. P. 3651.
<https://doi.org/10.1039/c3tc32417f>
44. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 6. P. 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.001>
45. Cholang C.M., Westphal T.M., Balboni R.D.C. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. № 5. P. 1509.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3491-1>
46. Patil C.E., Tarwal N.L., Jadhav P.R. et al. // Curr. Appl. Phys. 2014. V. 14. № 3. P. 389.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.014>

47. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 1. P. 70.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09018>
48. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134743.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134743>
49. Koo B.R., Bae J.W., Ahn H.J. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12325.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.148>
50. Surca A.K., Dražić G., Mihelčič M. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 196. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.017>

APPLICATION OF VANADYL ALKOXOACETYLACETONATE IN FORMATION OF V₂O₅ ELECTROCHROMIC FILMS

**P. Y. Gorobtsov^{a,*}, A. S. Mokrushin^a,
N. P. Simonenko^a, E. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: phigoros@gmail.com*

Crystal structure, morphology and electrochromic properties of V₂O₅ film, prepared using vanadyl alkoxyacetylacetonate as precursor, were studied. We have shown that the obtained vanadium pentoxide contains significant amount of V⁴⁺ cations, which is indicated by low electron work function among other things. This results in material possessing anodic electrochromism – coloring upon oxidation – with rapid bleaching process (1 s upon necessary potential application). Anodic coloration is observed in the whole visible light spectrum, as well as in near IR region up to 1100 nm. Obtained data show high prospects for approach to formation of V₂O₅-based films using vanadyl acetylacetonate as precursor and application of such films as components of smart windows and displays, optical properties of which could be controlled by electrical current application.

Keywords: vanadium oxide, vanadium pentoxide, electrochromism, alkoxyacetylacetonate, electrochromic materials