



اثر افزودن اکسید سریم بر ریزساختار و خواص نوری و الکتریکی لایه اکسید نیکل برای استفاده در شیشه‌های الکتروکرومیک

کیوان حمزه‌زاده توفیقی^۱، سعید باغشاهی^{۱*}، اسمعیل صلاحی^۲

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

^۲ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران



نویسنده اول و نویسنده مسئول:

دکتر سعید باغشاهی

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۷۶ تا ۸۴

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس‌پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۷/۲۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۸/۲۴

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.9.2

چکیده: لایه اکسید نیکل آلائیته شده با سریم با استفاده از سل حاصل از دو پیش‌ماده استات نیکل شش آب و هگزا نیترات آمونیم سریم با فرمول عمومی $Ni_{1-x}Ce_xO$ بر روی لام شیشه‌ای اعمال و در دماهای مختلف تا $550^{\circ}C$ حرارت داده شد. مطالعات ساختاری نشان داد که لایه‌های پوشش داده شده از نانو بلورک‌های اکسید نیکل با اندازه 40Å تا 120Å تشکیل شده است. ضخامت لایه اعمال شده 600 nm بود و با 5 Å بار لایه نشانی تشکیل شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی خاصیت برگشت‌پذیری لایه الکتروکرومیک را در 25 چرخه نشان دادند. قابلیت ورود یون‌های لیتیم به لایه مورد آزمون توسط محلول 0.1 مولار پرکلرات لیتیم در ایزوپروپیل الکل و اندازه‌گیری جریان در مقایسه با الکتروود $Ag/AgCl$ تایید شد. طی مطالعات انجام شده نسبت درصد مولی 0.05 تا 0.1 ٪ به دلیل کمینه مقاومت الکتریکی و تغییر ناچیز در طیف عبوری مرئی مناسب تشخیص داده شد. طیف‌سنجی لایه‌ها نشان داد که این پوشش بدون ایجاد تغییر رنگ در زیر پایه شیشه‌ای، دارای قابلیت جذب مادون قرمز نزدیک به میزان 40 ٪ است و کاربرد آن به عنوان الکتروود غیرفعال نوری مناسبی است.

کلمات کلیدی: سل - ژل، الکتروود مقابل، اکسید سریم- اکسید نیکل، خواص الکتروکرومیک، خواص نوری و الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

با توجه به جزییات فراوان و پیچیدگی شرایط کار با محلول‌ها، تاکنون اطلاعات تخصصی زیادی در مورد لایه نشانی با روش سل - ژل برای بررسی خواص نوری و تشخیص سازوکار رسانایی الکتریکی اکسید نیکل اعمال شده با این روش منتشر نشده، ولی اطلاعات در خصوص اکسید تنگستن به عنوان ماده الکتروکرومیک و ترکیبات مشتق از آن زیاد است. با توجه به هدف اصلی این پژوهش، انجام تحقیق در خصوص سایر مواد ارزان و در دسترس ضروری است.

مطالب منتشر شده بر لزوم استفاده از دو الکتروود در یک دستگاه الکتروکرومیک تاکید دارند. اکسید نیکل از دیدگاه تئوری واجد شرایط لازم برای استفاده در یک دستگاه الکتروکرومیک است، اگر چه بهترین گزینه انتخابی نیست. این پژوهش با هدف بررسی و رفع مشکلات استفاده از این ماده انجام شده است.

بررسی‌های انجام شده در خصوص لایه نشانی در مقیاس نانومتر از اکسید نیکل بی‌شکل نشان می‌دهد که اکسید نیکل باعث جذب طیف مادون قرمز نزدیک شده و اعمال یک لایه نازک از این ماده عامل بهینه‌سازی مصرف انرژی در شیشه‌های ساختمانی



است. بحران انرژی در دنیا سبب شده است که فعالیت‌های علمی بسیاری در برای بهینه‌سازی مصرف انرژی انجام شود. با توجه به هدر رفت انرژی حرارتی از طریق شیشه‌های ساختمانی، به‌ویژه در مناطق گرم، طراحی فرایندی که سبب جلوگیری از انتقال حرارت شود دارای اهمیت است. اعمال لایه‌ای از مواد آلی برای جلوگیری از این روند منطقی نیست، زیرا دمای سطح شیشه در جریان تابش خورشید افزایش یافته و این دما باعث ضعف در عملکرد این مواد می‌شود [۱-۲].

تاکنون گزارش‌هایی در مورد استفاده از لایه نازک اکسید نیکل نوشته شده است. این لایه‌ها را می‌توان با پوشش‌دهی به روش های گران‌قیمتی مانند لایه نشانی از بخار و یا روش‌های ساده‌تری مانند پاشش سل انجام داد. تغییر در شرایط تشکیل ژل سبب کنترل ریزساختار می‌شود. این کار با ایجاد تغییر در pH و ویسکوزیته سل حاصل می‌شود. همچنین با شرایط خشک کردن لایه و انتخاب تکنیک مناسب پوشش‌دهی، می‌توان ضخامت و تخلخل لایه، سرعت نفوذ یون و دفعات استفاده از دستگاه الکتروکرومیک را افزایش داد. این روش برای پوشش‌دهی سطوح بزرگ مانند شیشه ساختمانی مناسب و دارای هزینه اندکی است [۳-۹].

اکسید نیکل خالص در مقایسه با فلزات رسانایی الکتریکی بالایی ندارد [۱۰]. برای افزایش رسانایی الکتریکی و ایجاد فضای لازم برای حرکت الکترون‌ها و یون‌ها در لایه اکسید نیکل، می‌توان ساختار اتمی آن را با وارد کردن یک اتم دارای اندازه متفاوت آلیاید [۱۱]. به نظر می‌رسد که ایجاد ترکیب دقیق از ماده میزبان و ماده آلاینده با روش سل-ژل بهتر انجام می‌شود. در این تحقیق از استات نیکل و نیترات سریم آمونیوم به عنوان پیش‌ماده استفاده شده است چون با ایجاد مولکول‌های بزرگ و پیچیده در تهیه سل، دستیابی به ساختار بی‌شکل ساده‌تر اتفاق می‌افتد [۱۰-۱۳].

در سال‌های اخیر علاوه بر بهینه‌سازی مصرف انرژی استفاده از روش چاپ مواد الکتروکرومیک آلی بر روی بسترهای انعطاف‌پذیر در دمای پایین نیز مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از فناوری چاپ جوهرافشان مواد الکتروکرومیک جزو فعالیت‌های مورد توجه است. سازگاری دستگاه الکتروکرومیک با سایر منابع تامین و مصرف الکتریسیته (مانند سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیوم یونی، عینک گوگل، پارچه، صفحات نمایشی انعطاف‌پذیر و کاربردهای نظامی و غیره) توجه جهانی را به آن‌ها جلب کرده است. در طول دو دهه اخیر، بیش‌تر پژوهش‌ها در زمینه مواد آلی با کاربرد در صنایع الکتروکرومیک انجام شده و استفاده از مواد سرامیکی کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. تغییر ظرفیت اتم فلزی مرکزی (ترکیبات سرامیکی) یا تغییر تعداد لیگاندهای همسایه (مولکول‌های پیچیده از ترکیبات آلی) سبب ایجاد خاصیت عبوردهی طیف مرئی می‌شود. دستگاه متشکل از یک بستر شفاف رسانا، ماده الکترواکتیو (یعنی دهنده یا گیرنده الکترون) و الکترولیت است که رفتاری مشابه با باتری‌های تهیه شده از لایه نازک دارد. الکترولیت به عنوان یک لایه رسانای یونی بین دو ماده الکترواکتیو قرار می‌گیرد. در این مجموعه رسانایی الکترونی و یونی ناچیز هم می‌تواند سبب ایجاد تغییر شود. اکسید فلزات واسطه در این زمینه بیش‌ترین کاربرد را دارند [۱۴].

تحقیقات بسیاری در خصوص مواد دارای خاصیت الکتروکرومیک مانند اکسید تنگستن انجام شده است [۱۵-۲۱]. استفاده از مواد آلی مانند واپولوزن و نیز هنوز برای ساخت صفحات نمایش مرسوم و متداول است. در این مقاله تلاش شده با نگاه متفاوتی به این مواد و خواص آن‌ها توجه شود [۲۲].

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

با استفاده از دو پیش‌ماده استات نیکل شش آبه و هگزا نیترات آمونیوم سریم سل‌هایی با فرمول عمومی $Ni_{1-x}Ce_xO$ که در آن x برابر درصد مولی ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ بود، ساخته و به روش پاشش بر روی لام شیشه‌ای اعمال شد. دلیل انتخاب این نسبت‌ها به شکل پیش فرض، قابلیت اجرای در مقادیر کم محلول از یک طرف و پرهیز از مصرف مقادیر زیاد آلاینده از طرف دیگر بود. برای ساخت سل‌ها، مقادیر لازم از هر دو پیش‌ماده به‌طور جداگانه توزین و محلول ۰/۱ مول آن‌ها در الکل اتیلیک تهیه شد. برای تشکیل سل همگن کلیه مواد به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس دو محلول با سرعت یک قطره بر ثانیه با هم مخلوط شدند. سل حاصل بر روی لام شیشه‌ای ریخته شده و پس از گذشت زمان مشخص ۳۰ ثانیه و تشکیل ژل،

مازاد آن دور ریخته شد. توقف مدت زمان ۳۰ ثانیه برای اطمینان از ایجاد ژل و برقراری اتصال اولیه بین لایه ژل و لام شیشه‌ای است. لایه حاصل در ۱۰۰°C خشک شد. این روند ۵ بار تکرار شد. نمونه‌ها در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C حرارت داده شدند و در نهایت در دمای ۵۵۰°C و به مدت ۲ ساعت تثبیت حرارتی شدند.

۲-۲- مشخصه‌یابی و بررسی خواص

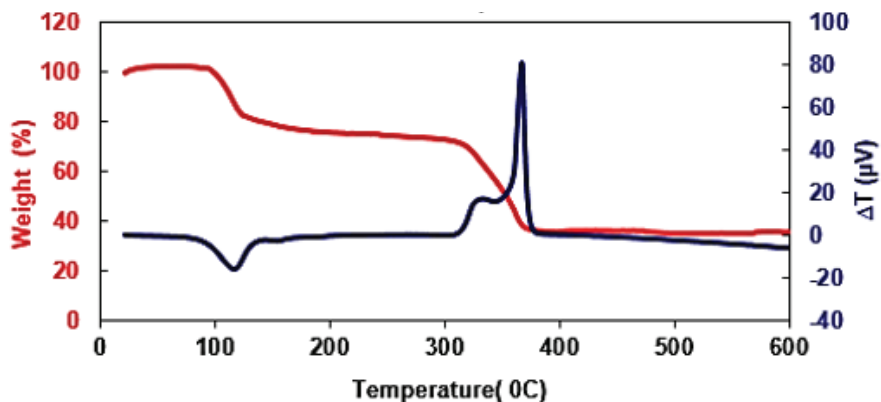
مشخصه‌یابی و بررسی خواص بسته به مورد بر روی ژل حرارت داده شده (نمونه بالک) و یا لایه اعمال شده بر روی لام شیشه‌ای انجام شد. برای بررسی رفتار حرارتی ژل‌های حاصل، آنالیز حرارتی افتراقی و وزنی (DTA/TG) انجام شد. هدف از انجام این آزمون انتخاب دمایی مناسب بود که واکنش تجزیه مواد آلی تکمیل شده و پیوندهای کربنی و نیتروژنی کاملاً از بین رفته و تنها پیوند اکسیدی نیکل و سریم باقی مانده باشد. با توجه به این که در دمای ۶۰۰°C زیرپایه لام شیشه‌ای تغییر شکل داده بودند، پس دمای ۵۵۰°C برای اطمینان از صحت نتایج آزمایش‌ها انتخاب شد.

برای انجام بررسی‌های فاز، ژل حرارت داده شده در دمای ۵۵۰°C مورد آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفت. بدین منظور از پرتوی CuK α با طول موج ۱/۵۴ Å، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA، با تغییرات پله‌ای زاویه ۲θ معادل ۰/۲° و زمان ۰/۵ sec استفاده شد. در ضمن برای محاسبه اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر استفاده شد. برای بررسی تغییرات پیوند مواد بعد از فرایند تثبیت حرارتی و اطمینان از عدم وجود مواد آلی در لایه از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شد. از هر نمونه ۴۵ اسکن در بازه عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ nm⁻¹ تهیه شد. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با ولتاژ ۲۰ kV بررسی شد. برای آزمون‌های طیف‌سنجی نوری، ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی از لایه‌های اعمال شده بر شیشه هادی شفاف استفاده شد. آزمون طیف‌سنجی نوری با دستگاه لامبدا ۲۵ ساخت شرکت پرکین المر و آزمون طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دستگاه پارستات ۲۲۷۳ ساخت شرکت پریستون آمریکا در محدوده فرکانس ۱۰۰ MHz تا ۲۰ Hz انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار حرارتی

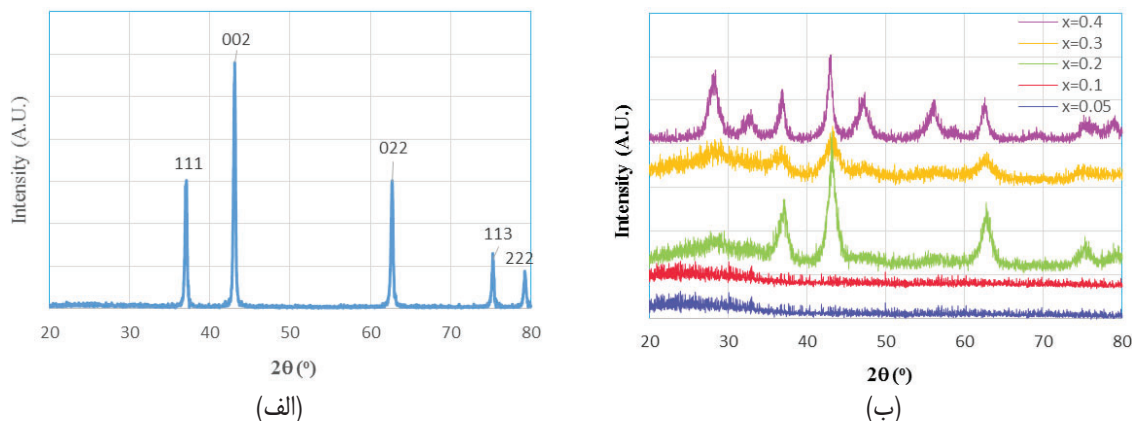
نتایج آزمون DTA/TG در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، سه اتفاق در ژل خشک شده رخ داده است؛ خروج حدود ۲۰٪ رطوبت در دمای ۱۰۰°C و خروج آب تبلور در دمای حدود ۳۲۵ و ۳۷۵°C مطابق با نتایج آزمون مشخص شده است.



شکل ۱: ترموگرام DTA/TG ژل خشک شده

۳-۲- بررسی فازی

الگوی پراش پرتوی ایکس امده خالص اکسید نیکل در مقایسه با ژل‌های مورد آزمون که در 550°C حرارت دیده، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان اندک آلاینده ابتدا ساختار بلورین ماده میزبان به سمت اندازه بلورک‌های ریز و توزیع نامنظم رفته، ولی در جایی این روند تغییر کرده و فاز آلاینده خود تشکیل فاز مستقل دارای بیشینه مشخص و قابل اندازه‌گیری می‌دهند. در این مورد نسبت آلایندگی مولی $0.05/1$ تا $0.1/1$ بهینه تشخیص داده شد.



شکل ۲: الگوی پراش ژل‌های حرارت داده شده در 550°C ، (الف) بدون آلاینده و (ب) با درصد‌های مختلف آلاینده

همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های اکسید نیکل آلاییده نسبت به اکسید نیکل خالص دارای تغییر مکان جزئی به سمت چپ هستند، زیرا شعاع اتم سریم بزرگ‌تر از اتم نیکل است و باعث افزایش فاصله صفحات و جابه‌جایی پیک‌ها به سمت زوایای کم‌تر می‌شود. این موضوع سبب سهولت جابه‌جایی یون‌های حامل بار (لیتیم) شده و رسانایی الکتریکی اکسید نیکل آلاییده شده را افزایش می‌دهد. در ادامه به این موضوع بیشتر پرداخته می‌شود. نمونه‌های $0.05/1$ و $0.1/1$ دارای ساختار غالب آمورف هستند، که دلیل آن چندان مشخص نیست. اگرچه در مقادیر بیشتر آلاینده بیشینه مشخصه سریم در زوایای 28 تا 40 درجه قابل تشخیص است.

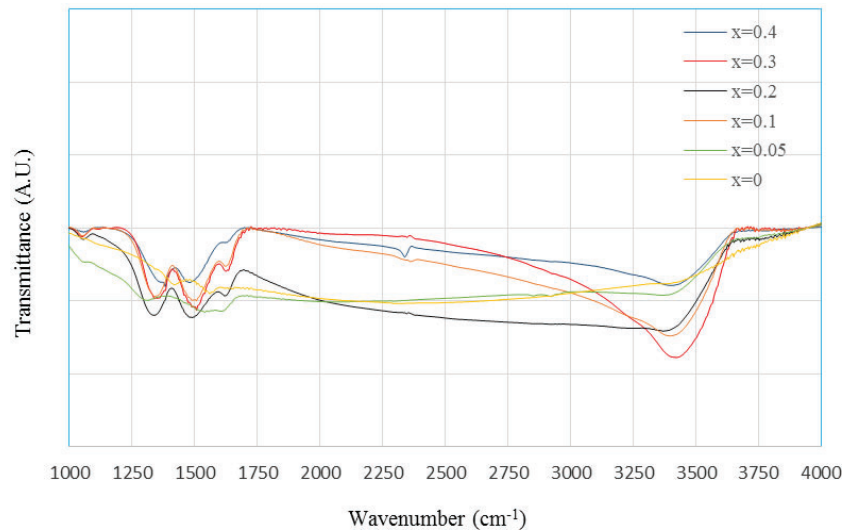
جدول ۱ اندازه بلورک‌ها را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش آلاینده اندازه بلورک‌ها کوچک‌تر می‌شود که دلیل آن ایجاد تنش در ساختار در اثر ورود یون آلاینده است.

جدول ۱: تغییر اندازه بلورک با افزودن آلاینده

اندازه بلورک (nm)	نمونه
۱۹۹۵	NiO
-	$\text{Ni}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}$
-	$\text{Ni}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}$
۱۰۵	$\text{Ni}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{O}$
۱۲۵	$\text{Ni}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{O}$
۱۲۴	$\text{Ni}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{O}$

۳-۳- بررسی نتایج طیف‌سنجی فوریه فروسرخ

مقایسه نتایج طیف‌سنجی فوریه مطالب جالبی را مشخص کرد (شکل ۳). این آزمون نشان داد که در صورت کم کردن دمای تثبیت از مقدار 550°C تجزیه مواد آلی به صورت کامل انجام نمی‌شود. این پدیده یک لایه از مواد کربنی دارای پیوند دوگانه را بر سطح لام ایجاد می‌کند که علاوه بر کدورت سطح آزمون‌ها، سبب افزایش مقاومت الکتریکی سطحی نیز می‌شود.



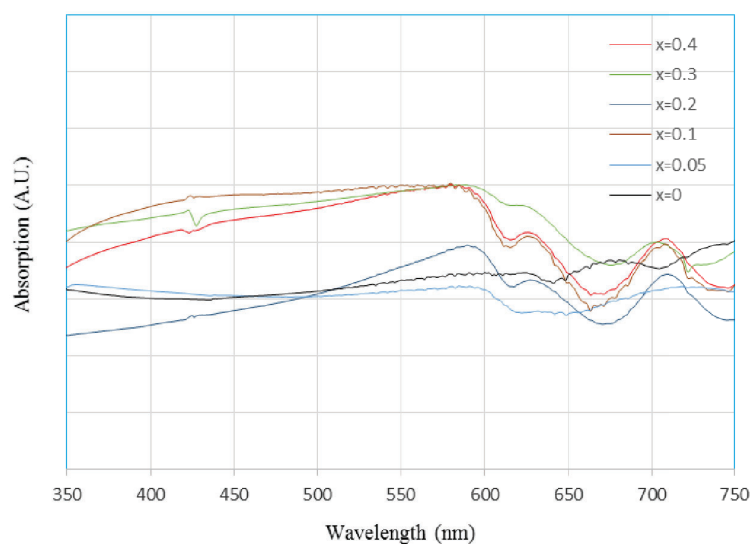
شکل ۳: نتایج FTIR نمونه‌های خالص و دارای آلایند

با توجه به شکل ۳، افزایش جذب طول موج مادون قرمز نزدیک در مقایسه با نمونه اکسید نیکل خالص مشخص است. عدد موج کم‌تر از 1000 nm^{-1} ناحیه اثر انگشت و یا منطقه شناسایی ماده است. با توجه به این که مواد نمونه‌های مورد آزمایش از اکسیدهای معدنی هستند، انتظار مشاهده پیوندهای دوگانه و سه گانه وجود ندارد و در منطقه عدد موج بیش از 3000 منطقه پیوندهای آلی است. عدد موج در محدوده 1350 تا 2300 محدوده نور مرئی است.

مشاهده می‌شود که در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک (خط عمودی) افزودن آلایند سبب افزایش جذب نسبت به ماده اکسید نیکل خالص شده است. این روند تا منطقه ماورای بنفش نیز ادامه یافته است. الگوی رفتار مواد دارای آلایند سریا کم و بیش به هم شبیه است تا جایی که در مقادیر کم آلایند (درصد مولی 0.05 تا 0.2) افزایش ماده آلایند و در مقدار بیش‌تر (درصد مولی 0.3 و بالاتر) سبب کدورت نمونه می‌شود.

۳-۴- بررسی طیف عبوری

شکل ۴ نتایج آزمون طیف‌سنجی نور عبوری مرئی مقایسه‌ای نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۴: بررسی عبور طیف نور مرئی از نمونه‌ها



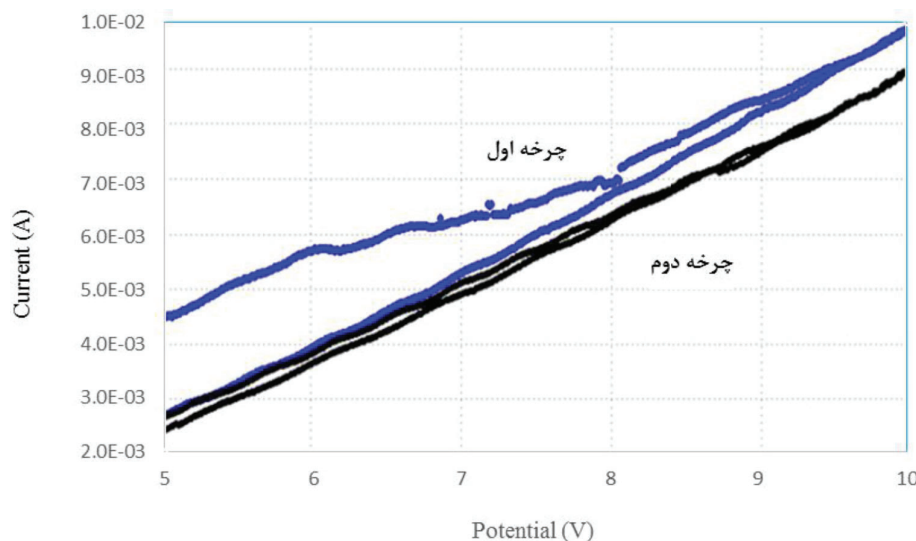
تنها اعمال یک لایه نازک از اکسید نیکل بر روی زیرپایه شفاف سبب افزایش جذب طیف مادون قرمز حداقل ۴۰٪ مقدار اولیه شده است. بررسی دقیق‌تر نمودار نشان می‌دهد که منحنی نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۰/۱ درصد مولی اکسید سریم در طول موج قرمز دارای جذب بیش از ۵۰٪ است. نمونه دارای مقدار بیش‌تر آلاینده نیز دارای جذب خوبی هستند، ولی بررسی کل روند پژوهش و تغییر در طیف رنگی زیرپایه و حتی در برخی موارد کاهش شفافیت با اهداف تحقیق مغایر است. در محدوده طول موج کم‌تر و فرابنفش شیب همین دو نمونه خیلی بیش‌تر شده است که نشانده تاثیر کم در جذب اشعه فرابنفش است. با افزایش مقدار آلاینده سریا در شبکه اکسید نیکل و بهم ریختن نظم آن عبور نور مرئی ابتدا کم شده ولی با افزایش مقدار آلاینده و ایجاد فاز مجزا عبور نور مجدداً زیاد می‌شود.

۳-۵- آزمون الکتروشیمیایی

۳-۵-۱- آزمون ولتامتر چرخه‌ای

در شکل ۵ نتیجه آزمون ولتامتری نمونه‌های مورد آزمون آورده شده است. این آزمون میزان بار انتقال یافته درون ساختار الکتروود و مکانیزم انتقال آن را مشخص می‌کند. در این پژوهش مدار الکتریکی معادل یک خازن و یک مقاومت است که به شکل موازی با یکدیگر مرتبط هستند. زاویه منحنی حاکی از مقاومت الکتریکی بالای مواد و باریک بودن آن نشان‌دهنده ظرفیت خازنی پایین دستگاه است و چون در منحنی رفت و برگشت پیک مشاهده نمی‌شود، مکانیزم انتقال بار نفوذ جرم، (یون) و میزان آن کم و وابستگی آن به زمان زیاد است.

ولتامتری چرخه‌ای (CV) خط مستقیم دارای زاویه تقریبی 45° و دارای پهنای کم را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده عدم بروز رفتار باتری و لایه مضاعف بسیار باریک بوده و مکانیزم انتقال بار را به شکل نفوذ تایید می‌کند.

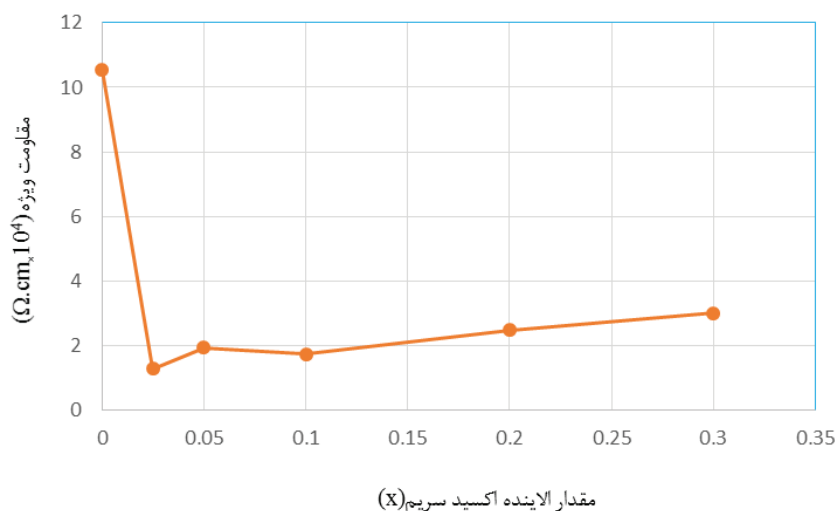


شکل ۵: منحنی ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌ها

۳-۵-۲- آزمون مقاومت سطحی با پروب چهار نقطه‌ای

شکل ۶ اندازه‌گیری مقدار مقاومت الکتریکی را نشان می‌دهد. این آزمون میزان انتقال بار را در سطح لایه اعمال شده را مشخص می‌کند. با توجه به فرمول اندازه‌گیری مقاومت ویژه مقدار خیلی بیش‌تر از مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده توسط آزمون الکتروشیمیایی است، چراکه هدایت الکتریکی لایه به دلیل حرکت الکترون‌ها در الکتروولیت نیست و مربوط به نفوذ یون‌هاست. در روش الکتروشیمیایی الکترون‌ها باید از فاصله‌ای به ضخامت لایه اعمال شده (۶۰۰ nm) عبور کنند، در حالی که در آزمون پروب چهار نقطه‌ای فاصله هر دو پروب حدود ۲ mm (۲۰۰۰۰۰ nm) است. در این حالت مقدار مقاومت حدود ۳۵۰ برابر بزرگ‌تر است.

مشاهده می‌شود که مقاومت الکتریکی دارای یک مقدار کمینه بوده و با افزایش مقدار آلاینده، مقاومت الکتریکی نیز افزایش پیدا می‌کند. پیش‌تر نیز اشاره شد که دلیل کاهش مقاومت الکتریکی اکسید نیکل در اثر آلاینده با سریا، ایجاد تغییر شکل در شبکه اکسید نیکل در اثر ورود یون‌های بزرگ سریم است. با توجه به نتایج ولتامتری چرخه‌ای مشاهده شد که مکانیزم هدایت الکتریکی در اکسید نیکل آلاینده شده نفوذ یون است و ایجاد بی نظمی در شبکه اکسید نیکل به دلیل لاییده شده با سریا، سبب ایجاد جای خالی اکسیژن در شبکه شده و این امر فضای لازم برای حرکت یون لیتیم (و حتی سایر یون‌ها) فراهم می‌کند که بنوبه خود منجر به افزایش هدایت الکتریکی و به تبع کاهش مقاومت الکتریکی ماده می‌شود. نتایج آزمون بررسی فازی نشان داد که با افزایش مقدار ماده آلاینده (درصد مولی بیش از ۰/۳) در شبکه اکسید نیکل، ماده آلاینده خود به تنهایی تشکیل فاز مستقل داده و ریزبلورهای جدید در شبکه ماده میزبان مانند سدی در برابر عبور یون‌ها عمل کرده و به تدریج سبب افزایش مقاومت الکتریکی در اکسید نیکل می‌شوند. به دست آوردن مقدار کمینه مقاومت الکتریکی از این رو دارای اهمیت است.



شکل ۶: تغییر مقاومت ویژه نمونه‌ها با میزان آلاینده اکسید سریم مقاومت ویژه نمونه‌ها در دو نوبت با شرایط یکسان

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به اطلاعات به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که:

- اکسید نیکل آلاینده شده دارای رسانایی یونی بیش‌تری نسبت به نمونه خالص آن است.
- آلاینده ساختار اکسید نیکل با یون‌های سریم که اندازه متفاوتی دارند، سبب به هم ریختگی ساختار آن شده و رسانایی یونی آن را افزایش می‌دهد. این امر به دلیل افزایش عیب جای خالی اکسیژن اتفاق می‌افتد:
- $O^{2-} + 2Ce + 4 \rightarrow 2Ce^{+3} + \frac{1}{2} O_2 (g)$
- $O_O^X \rightarrow V_O^{00} + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 (g)$
- برای لایه نشانی مواد الکتروکرومیک به جای روش‌های سخت و گران‌قیمت مانند الکتروفورز می‌توان از روش ساده و ارزان‌تری مانند سل-ژل استفاده کرد.
- تعداد لایه‌های اعمال شده دارای مقدار بهینه است. بیش از سه لایه و کم‌تر از ۱۰ لایه باید اعمال شود.
- مقدار کمینه مقاومت الکتریک در نمونه حاوی ۰/۵ و ۰/۱ درصد مولی آلاینده سریا حاصل شد.
- همه نمونه‌ها دارای جذب قابل قبولی در محدود مادون قرمز نزدیک بودند.
- استقامت حرارتی نمونه‌ها به میزان قابل توجهی بیش از نمونه‌های آلی بود.

مراجع

- [1]. C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, (1995).



- [2]. C. G. Granqvist, transparent conductors as energy materials: A panoramic review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1529-1598.
- [3]. J. Phuriwat, S. Badilescu, M.N. Al Sawafra, L. Sikong, V.V. Truong, Electro chromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides, A short review, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2 (2017) 286-300.
- [4]. A. Verma, S.B. Samanta, A.K. Bakhshai, S.A. Agnihotry, sol-gel processed CeO and mix titanium-cerium oxide as passive counter electrode for trans massive electro chromic devices, *Indian Journal of Chemistry*, 44A (2005) 1756-1765.
- [5]. M.A. Aegerter, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik, Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 689-696.
- [6]. R. Reisfeld, M. Zayat, H. Minti, A. Zastrow, Electrochromic glasses prepared by the sol-gel method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54 (1998) 109-120.
- [7]. I. Perz, J.C.M. Faudoa, J.R.A. Acuna, J.T.E. Galindo, Influence of lithium interstitial doping on the optoelectric properties of NiO and WO₃, *Journal of Computational Materials*, 90 (2021) 110248.
- [8]. F. Crintiane, F. Azevedo, R.D.C. Balboni, C.M. Cholant, E.A. Moura, R.M.J. Lemos, A. Pawlicka, A. Gundel, W.H. Flores, M. Pereira, C.O. Avellaneda, New Thin Film Of NiO Doped With V₂O₅ For Electro Chromic Applications, *Journal of Physics and Chemistry Of Solids* 110 (2017) 30-35.
- [9]. J. Zhou, G. Luo, Y. Wei, J. Zheng, Ch. Xu, Enhanced electrochromic performance and stability of NiO-based thin films via Li-Ti co-doping prepared by sol-gel method, *Electrochimica Acta*, 186 (2015) 182-191.
- [10]. M.A. Vidales-Hurtado, A. Mendoza-Galván, Electrochromism in nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath deposition, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2065-2068.
- [11]. M.D. Rakibuddin, M.A. Shinde, H. Kim, Sol-gel fabrication of NiO and NiO/WO₃ based electrochromic device on ITO and flexible substrate, *Ceramics International*, 46 (2020) 8631-8639.
- [12]. J.L. Garcia-Miquel, Q. Zhang, S.J. Allen, A. Rougier, A. Blyr, H.O. Davies, A.C. Jones, T.J. Leedham, P.A. Williams, S.A. Impey, Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications, *Thin Solid Films* 424 (2003) 165-170.
- [13]. H. Moulki, C. Faure, M. Mihelčič, A. Šurca Vuk, F. Šveglc, B. Orelb, G. Campet, M. Alfredsson, A.V. Chadwick, D. Gianolio, A. Rougier, Electrochromic performances of nonstoichiometric NiO thin films, *Thin Solid Films*, 553 (2014) 63-66.
- [14]. B. Li, J. Dang, Q. Zhuang, Z. Lv, Recent advances in inorganic electrochromic materials from synthesis to applications: Critical review on functional chemistry and structure engineering, *An Asian Journal*, 17 (2022) e202200022.
- [15]. B. Wen-Cheun Au, K. Chan, D. Knipp, Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃), *Optical Materials*, 94 (2019) 387-392.
- [16]. Y. Ren, W. Kin Chim, L. Guo, H. Tanoto, J. Pan, S.Y. Chiam, The coloration and degradation mechanisms of electrochromic nickel oxide, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116 (2013) 83-88.
- [17]. Z.S. Khalifa, Electronic structure changes of TiO₂ thin films due to electrochromism, *solar energy materials and solar cells*, 124 (2014) 186-191.
- [18]. H. Kim, M. Son, S. Ahn, C. Sunyong Lee, Comparison of electrochromic characteristics of electrochromic device upon various sintering methods of sol-gel based WO₃ electrode, *Journal of Current Applied Physics*, 20 (2020) 782-787.
- [19]. F. Chu, T. Shimasaki, M. Kunieda, Characteristics of different transparent and conductive materials applied for observation of ECM gap phenomena, *Procedia CIRP* 42 (2016) 362-366.
- [20]. S. Das, S. Dhara, Chemical solution synthesis for materials design and thin film device applications, Elsevier, 2020.
- [21]. N. Ozer, S. Desouza, C. Lampert, Optical and electrochemical properties of sol-gel spin coated CeO₂-TiO₂ Films, SPIT Conference, San Diego, 1995.
- [22]. Y. Alesanco, A. Viñuales, J. Rodriguez, R. Tena-Zaera, All-in-one gel-based electrochromic devices: Strengths and recent developments, *Materials*, 11 (2018) 414.



The Effect of Cerium Oxide on the Microstructure and Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide Layer for Electrochromic Glass Applications

Kayvan Hamzehzade Tofighi¹, Saeid Baghshahi^{1*}, Esmail Salahi²

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

² Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

* baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

Abstract: The nickel oxide layer doped with cerium was applied on a glass slide using the solution obtained from two precursors, nickel hexacetate and cerium ammonium hexanitrate with the general formula $Ni_{1-x}Ce_xO$ and heated at different temperatures up to 550 degrees Celsius. Structural studies showed that the coated layers were composed of nickel oxide nanocrystals with a size of 40 to 120 angstroms. The thickness of the applied layer was 600 nm and it was formed with 5 layers. Electrochemical measurements including cyclic voltammetry and electrochemical impedance showed the reversibility of the electrochromic layer in 25 cycles. The ability of lithium ions to enter the tested layer was confirmed by 0.1 M solution of lithium perchlorate in isopropyl alcohol and current measurement compared to the Ag/AgCl electrode. During the conducted studies, the molar ratio of 0.05 to 0.1% was found to be appropriate due to the minimum electrical resistance and slight change in the visible transmission spectrum. Spectroscopy of the layers showed that this coating has near infrared absorption capability of 40% without causing any color change under the glass base, and its use as an optically passive electrode is suitable.

Keywords: Sol-gel, Counter electrode, Cerium oxide- nickel oxide, Electrochromic properties, Optical and electrochemical properties.