

Sol Jel Döndürme Yöntemiyle Hazırlanan WO₃ Nano Yapılı Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektrokromik Özelliklerine Parçacık Boyutunun Etkisi

Ümit Özlem AKKAYA ARIER*¹

¹ Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 34347, İstanbul

(Alınış / Received: 22.09.2016, Kabul / Accepted: 22.02.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 08.03.2017)

Anahtar Kelimeler

WO₃,
Nano,
Film,
Parçacık boyutu,
Sol-jel

Özet: Bu çalışmada, sol-jel döndürerek kaplama tekniği kullanılarak ITO cam altlıklar üzerine hazırlanmış nano yapıları WO₃ filmlerin yapısal, elektrokromik ve optik özellikleri, üretim parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir. WO₃ solünde, H₂O:WO₃ oranı değiştirilerek farklı parçacık boyutları içeren sollar elde edilmiştir. Üretilen solların döndürerek kaplama yöntemi ile 2000 dev/dk hızda filmler hazırlanmıştır. Tüm filmlere 1.5 saat süreyle 300, 325, 350 ve 375 °C'lerde ısı işlem uygulanarak filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Parçacık boyutlarının H₂O:WO₃ oranı ve ısı işlem sıcaklık değerlerinin artmasıyla artış gösterdiği atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonucunda, filmlerin monoklinik faz yapısında olduğu gözlenmiş olup parçacıkların büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi 22.17 kJ /mol olarak hesaplanmıştır. Filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra elektrokimyasal ve optik özellikleri de incelenmiş, bu özellikler potentiostat ve uv-vis spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir.

The Effect of the Particle Size on the Structural, Electrochromic and Optical Properties of WO₃ Prepared by Sol Gel Spin Coating Method

Keywords

WO₃,
Nano,
Film,
Particle size,
Sol-gel

Abstract: In this study, the structural, electrochromic and optical properties of tungsten oxide (WO₃), which are produced on ITO glass substrates using the sol-gel spin coating technique has been observed in relation to the process parameters. The sols which contains different particle sizes obtained by changing the H₂O:WO₃ ratio in WO₃ sol. From produced sols prepared with spin coating at 2000 rpm. All films annealed for a period of 1.5 hours at 300, 325, 350 °C, structural and optical properties of films were investigated. The particle sizes were increased with the increase of H₂O:WO₃ ratio and temperature values of heat treatment were determined by the rate of atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (sem). As a result of X-ray diffraction (XRD) analysis, that are observed in the monoclinic phase structure of the film films, as a result of the particles the necessary activation energy for the growth of 22.17 kJ /mol was calculated. Structural and morphological properties of the films, as well as the electrochemical and optical properties is also studied, the properties has been characterized using potentiostat, and UV-vis spectrophotometer.

1. Giriş

Geçiş metal oksit ince filmler (VO_x, TiO₂, WO₃ vb.) optik özelliklerinden dolayı elektrokromik, fotokromik ve sensor uygulamalarda aktif bir katman olarak kullanılmaktadır. Bu oksitler arasında tungsten oksit (WO₃), n-tipi ve dolaylı geçişli band yapısıyla elektrokromik camlar alanında en çok kullanılan filmlerdir [1-3]. Bunun yanında,

fotokatalitik, görüntüleme ve sensor uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır [2-6]. WO₃ filmler diğer elektrokromik filmler gibi, gerilim uygulandığında tersinir olarak renklenme gösterirler. Yapısı itibarıyla fonksiyonel, ucuz ve yüksek renklenme katsayısına sahip WO₃ filmler, çok iyi elektrokromik özellikler sergilemesinden dolayı enerji tasarruflu akıllı pencerelere, parlamayı önleyici aynalara, otomobil ve bina tavan camlarına

uygulanmaktadır. Sıçratma, sol jel, kimyasal buhar depolama, sprey kaplama ve vakum buharlaştırma gibi çeşitli kaplama yöntemleri kullanılarak WO₃ filmler kaplama yapılabilir [5-10]. Homojen, pratik, dengeli, ekonomik ve hızlı bir kinetik yapıya sahip sol-jel yöntemi, WO₃ yapıların kristal boyutlarını ve mikro yapılarını kontrol edebilme imkanı sağlamaktadır.

Bu yöntemle farklı metal oksitleri birbirine karıştırarak kaplama yapmak da mümkündür. Tungsten alkoksit, sodyum tungstate, tungsten hegzaklorit, tungsten oksoklorit, tungsten oksit ve hidrat amonyum metatungsten, çözülmüş tungsten metal vb. farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak WO₃ yapılar içeren filmler hazırlanabilmektedir [5]. Farklı boyutlarda üretilen nano parçacıklar sayesinde, nano parçacıklı ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal nitelikleri önemli ölçüde değişmektedir. Nano yapılı WO₃ filmler, küçük parçacık boyutları ve geniş yüzey alanları ile yük taşınmasını kolaylaştırdığından ve artan yüzey redoks aktiviteleri sayesinde, elektrokromik uygulamalarda öncelikli olarak kullanılmaktadır. Başlangıç malzemeleri ve onların katkı oranları, reaksiyonun tersinirliğini, renklenme etkinliğini ve yüklenme kapasitesini etkilemektedir. Literatürde genellikle yüzey aktif malzeme olarak kullanılan F-127, P-123 gibi polimerlere göre değişim ile tungsten alkoksit çeşitliliğine bağlı olan değişimlere bakılmış, ancak su miktarına bağlı filmin özelliklerindeki değişim incelenmemiştir [5,11-12]. Bu nedenle, bu çalışmada farklı H₂O:WO₃ oranlarında hazırlanmış tungsten oksit filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özellikleriyle ve sabit bir H₂O:WO₃ oranı için farklı ısı işlem sıcaklıklarına bağlı olarak filmlerin özelliklerinin değişimi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Sol-jel yöntemi kullanılarak WO₃ solü; 2 gr tungsten tozu, çözücü olarak hidrojen peroksit ve su, katalizör olarak asetik peroksotungstik asit ve en sonunda pluronik F127 tozu ve etanolun konulmasıyla elde edildi. Söz konusu bileşenlerden tümü sabit tutulurken H₂O:WO₃ oranları 0.125, 0.25, 0.5 ve 1 olacak şekilde değiştirilerek 4 farklı sol magnetik karıştırıcıda, nitrojen ortamında 50 °C' de 2 saat karıştırıldı. Bu sollar, sol-jel döndürme yöntemi kullanılarak ITO cam üzerine 2000 dev/dk hızında kaplandı. Tüm kaplamalara 300 °C'de 1,5 saat ısı işlem uygulandı. Ortamda nem %40, oda sıcaklığı ise 22 °C idi. Ayrıca H₂O:WO₃ hacim oranı 0.5 olan filme 300, 325, 350, 375 °C'lerde 1,5 saat ısı işlem uygulandı. Kaplama sonrası filmlere, tüp fırında (Protherm), ortamdaki havayı yok etmek nitrojen gaz akışında 1,5 saat ısı işlem uygulandı. Aerosol parçacıklarının süblimleşmesini en aza indirmek için nitrojen gaz akışında ısıtma işlemi yapıldı. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri, x-ışınları difraktometresiyle (XRD, Philips PW-1800), Cu-K α ışınımı ($\lambda=0.15405$ nm)), taramalı elektron

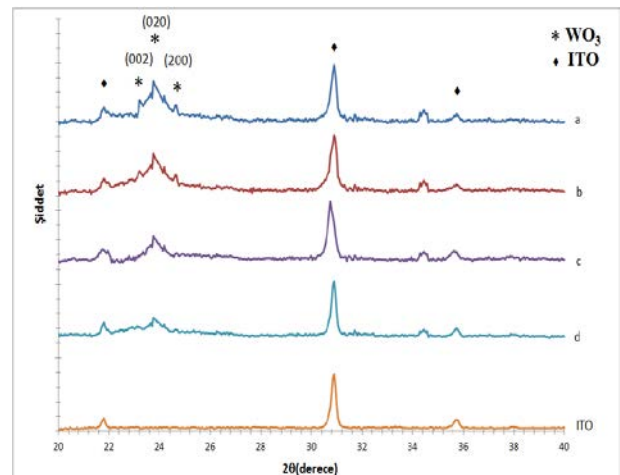
mikroskobu (FESEM, Hitachi S4160), atomik kuvvet mikroskobu (AFM, SPM-9500 Shimadzu), geçirgenlik değerleri uv-vis spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda-900) ve elektrokromik özellikler potansiyotat (Wenking POS73, Bank Electronic) yardımıyla belirlendi. Elektrot olarak lityum metali kullanılmış olup, propilen karbonat içine lityum perkloratın (LiClO₄/PC) 1 M solüsyonu elektrolit sıvısı olarak hazırlanmıştır. Çevrimli voltmetre (CV) analizi 10 mV/s to 100 mV/s tarama hızı aralığında yapılmıştır.

3. Bulgular

X-ışını kırınımı (XRD) yardımıyla belirlenen WO₃ filmlerin kristal yapısı, farklı H₂O:WO₃ oranlarına bağlı olarak Şekil 1'de verilmektedir. Söz konusu analizler, H₂O:WO₃ oranı 0.125, 0.25, 0.5, 1 olan solları hazırlanmış ve 300 °C'de 1.5 saat ısı işlem uygulanan filmler için yapıldı. Sonuçlara göre ısı işlem uygulanmış olan WO₃ filmlerin monoklinik fazda olduğu belirlenmiştir. 2 θ değerleri 23.15 $^{\circ}$, 23.65 $^{\circ}$ ve 24.38 $^{\circ}$ lere olup buna bağlı yönelimler ise sırasıyla (0 0 2), (0 2 0) ve (2 0 0) olarak gözlemlenmiştir. Üretilen filmlerin yapısının çok ince olmasından dolayı x-ışını kırınım deseninde sadece en kuvvetli pikler gözlenmiştir. Filmlerin kristal boyutu x-ışınlarının kırınım deseninden yararlanılarak Denklem 1'de ifade edilen Scherrer formülü yardımıyla hesaplanmaktadır [13].

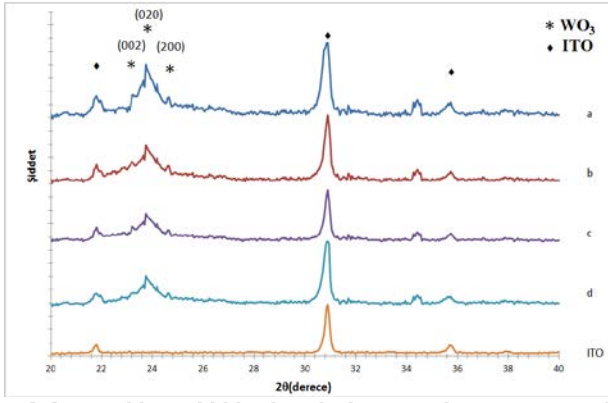
$$d = k \cdot \lambda / b \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

Bu denklemde, küresel parçacıklar için şekil faktörü $k=0.89$, ışığın dalga boyu λ , kırınım açısına uğrayan ışığın kırınım açısı θ (derece), pikin yarı genişliği (FWHM) β ile ifade edilmektedir.



Şekil 1. Farklı H₂O:WO₃ oranlarında hazırlanan nano yapılı WO₃ filmlerin X-ışını kırınım desenleri: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.

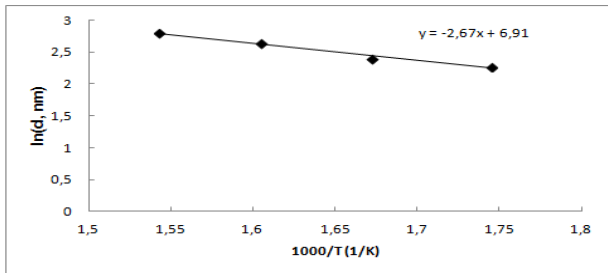
WO₃ filmlerin H₂O:WO₃ hacim oranlarından 0,125 ve 1 karşılaştırıldığında, oran arttıkça piklerin şiddetlerinde artış ve genişliklerinde daralma gözlenmiştir.



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan nano yapılı WO₃ filmlerin X-ışını kırınım desenleri: (a) 300 °C, (b) 325 °C, (c) 350 °C, (d) 375 °C.

Ortalama parçacık boyutu, H₂O:WO₃ oranının 0.125 ile 1 arasındaki değerleri için sırasıyla 10.2, 12.8, 14.1 ve 15.9 nm olarak hesaplandı. H₂O:WO₃ oranının artması yapı içinde topaklanmaya neden olduğu için bu oranın artmasıyla parçacık boyutu artış göstermektedir. Nano yapılı WO₃ filmlerin yapısal özelliklerinin ısıl işlem sıcaklığına bağlı değişimleri H₂O:WO₃ oranı 0.5 olan solden hazırlanan WO₃ filmlere, 300, 325, 350, 375 °C' de ısıl işlem uygulanarak saptanmıştır. Şekil 2'de ısıl işlem uygulanan WO₃ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Desenlerden sıcaklık arttıkça piklerin şiddetlerinin arttığı ve genişliklerinin daraldığı gözlenmiştir. XRD paternleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan WO₃ filmlerin de monoklinik fazda olduğu belirlendi. Sıcaklık değişimine bağlı olarak parçacıkların büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti, T (kelvin) sıcaklık, a katsayı ve d ortalama parçacık boyutu olmak üzere şekil 3 ve Arrhenius denklemi (Denklem 2) kullanarak hesaplanmıştır [14]. Şekil 3'deki eğrinin eğimi yardımıyla parçacık büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerji değeri 22.17 kJ/mol olarak bulunmuştur.

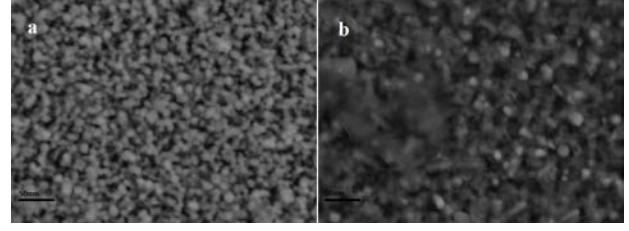
$$E = -RT \ln(d/a) \quad (2)$$



Şekil 3. Parçacık boyutunun logaritmasının sıcaklığa bağlı grafiği (1000/T).

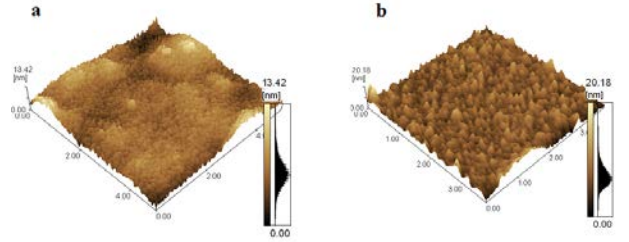
Şekil 4'de H₂O:WO₃ hacim oranı 0.25 ve 0.5 olan 300 °C'de 1.5 saat ısıl işlem uygulanan nano yapılı WO₃ filmlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Söz konusu ölçümlerden parçacık boyutu, yaklaşık olarak 10 nm gözlemlendi. Bu sonuç, XRD ölçümleri kullanılarak

hesaplanan kristal boyutu ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4. Farklı H₂O:WO₃ hacim oranlarındaki nano yapılı WO₃ filmlerin SEM resmi: a)0.25 b)0.5.

Bu ölçüm sonucunda filmin yüzey yapısının homojen ve taneciklerin küresel bir yapıya sahip olduğu gözlenmiş, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü belirlenmiştir. Şekil 5'de nano yapılı WO₃ filmlerin yüzey pürüzlülükleri AFM kullanılarak farklı H₂O:WO₃ oranları 0,125;0,25;0,5;1 için Rms: 2,88; 3,01; 3,53; 3,98 nm olarak bulunmuştur. Yüzey pürüzlülüğü, beklendiği gibi suyun hacim oranının artmasıyla (tanecik boyutunun artmasıyla) artış göstermektedir.



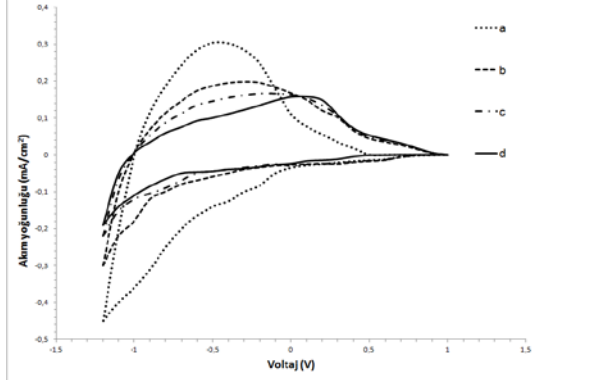
Şekil 5. Farklı H₂O:WO₃ hacim oranlarındaki nano yapılı WO₃ filmlerin AFM resimleri:a)0.25, b)0.5.

Elektrokromik özellikleri belirlemek için iyon iletken sıvı (elektrolit) içerisinde alınan ölçümlerle filmlerin iyon girişi çıkışı gözlenerek, filmlerin yük tutma kapasitesi, difüzyon katsayısı, optik yoğunluk ve renklenme katsayısı belirlenmiştir. Elektrolit olarak propilen karbonat içerisinde çözülmüş 1 molar LiClO₄ kullanılmıştır.

Şekil 6'da farklı H₂O:WO₃ oranlarındaki filmlerin 50 mV/s tarama hızında WO₃'ün çevrimli voltametre (CV) eğrileri gösterilmektedir. Filmler, -1.2 ile 1 V arasındaki voltaj aralığında 50 kez çevrimlenmiştir. Grafiklerde katodik olarak tek bir pik gözlemlenmiştir. Kaplanan filme giren ve çıkan yük yoğunlukları yaklaşık olarak birbirine eşit çıkmıştır. Grafiklerden anlaşıldığı gibi, H₂O:WO₃ oranı arttıkça filmlerin yük tutabilme kapasitesi azalmaktadır. Farklı H₂O:WO₃ oranlarında hazırlanan nano yapılı WO₃ filmlerin difüzyon katsayısı (D), optik yoğunluk (OD) ve renklenme katsayıları (anodik (CE)_a, katodik (CE)_c) gibi belirlenen elektrokromik özellikleri tablo 1 de yer almaktadır. Filmlerin Tablo 1' deki difüzyon katsayısı değerleri, Randles-Sevcik denklemi (denklem 3) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu

denklemden, D difüzyon katsayısını, I pik akımını, A elektrot alanı (cm²), n redoks işlemi sırasında transfer edilen elektronların sayısını, C konsantrasyonu (mol/cm³) ve v tarama hızını (Volt/s) ifade etmektedir [15].

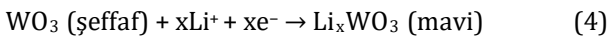
$$I = (2,686 \times 10^5) n^{3/2} A C (D v)^{1/2} \quad (3)$$



Şekil 6. 300 C'de ısıtılmış işlem uygulanmış, farklı H₂O:WO₃ oranlarındaki tungsten oksit filmlerin 50 mV/s tarama hızındaki CV Eğrileri: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1

Tablo 1'de verildiği gibi nano yapıları WO₃ filmlerin H₂O:WO₃ oranının artması sonucu parçacık boyutları artarken, difüzyon katsayısının azaldığı ve renklenme katsayılarının arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerin H₂O:WO₃ oranı artarken bir başka deyişle su miktarının artması sonucu, su molekülleri lityum (Li⁺) iyonlarını çözmekte ve bu nedenle lityum iyonlarının daha yavaş difüze olması sonucu akımda azalma meydana gelmektedir. Difüzyon katsayısı değerleri ve pik akımları, H₂O:WO₃ oranının artmasıyla azalmaktadır. Şekil 7'de 300 C'de ısıtılmış işlem uygulanmış belirli bir H₂O:WO₃ orandaki tungsten oksit filmin farklı tarama hızlarında alınmış CV eğrileri verilmiştir. Bu gözlemler sonucu en iyi tarama hızı 50 mV/s olarak belirlenmiştir. Tarama hızı, filmlerin üzerindeki Li iyonlarının difüzyonunu doğrudan etkilemektedir. Deney sonuçları, tarama hızının azalmasıyla difüzyonda azalma olduğunu göstermektedir.

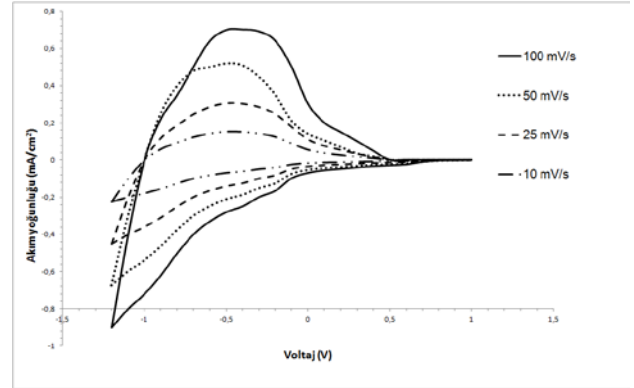
Elektrokromik malzemeler için önemli bir özellik olan renklenme verimliliği (CE), çözeltiden elektrokromik tabakaya ya da elektrokromik tabakadan çözeltiye geçen lityum iyonları ile mümkün olmaktadır. Ölçümler sırasında filmlerin içerisinde hareket eden Li⁺ iyonlarıyla, filmler şeffaftan maviye dönüşebilen bir renklenme sergilemektedir. Tungsten oksit elektrokromik filmlerin renklenmesine neden olan difüzyon işleminin Denklem 4'de verildiği gibi gözlemlenmiştir.



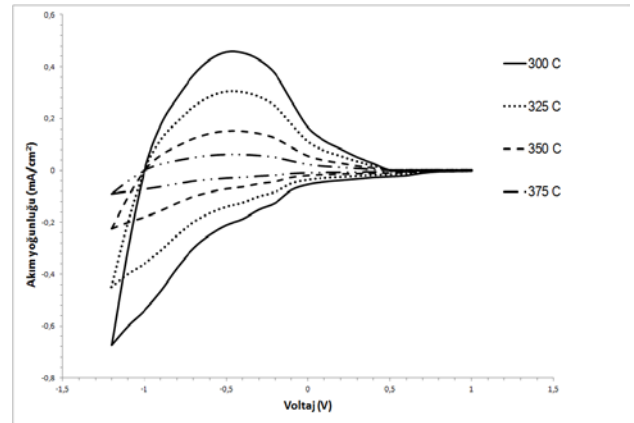
Redoks döngüleri sırasında filmlerin renklenmesi sürekli bir değişim sergilemektedir. Renklenme verimliliği (CE), optik yoğunluk değişimi (ΔOD), alan (A), giren ya da çıkan yük miktarı (Q), renklenen filmlerin geçirgenliği (Tc), saydam filmlerin

geçirgenliği (Tb) olmak üzere Denklem 5 yardımıyla hesaplanmaktadır [16]

$$CE = \Delta OD / (Q/A) = \log(T_b/T_c) / (Q/A) \quad (5)$$



Şekil 7. 300 C'de ısıtılmış işlem uygulanmış, belirli bir H₂O:WO₃- 0.125 oranındaki tungsten oksit filmin, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında alınan CV Eğrileri.



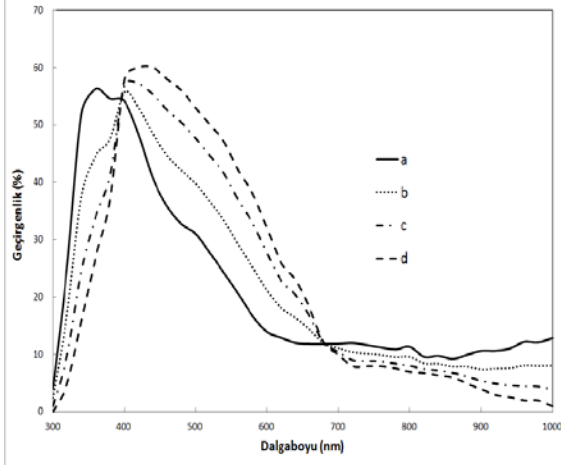
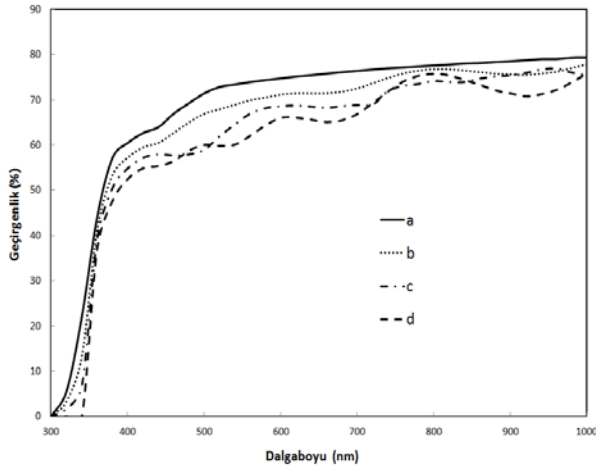
Şekil 8. Belirli bir H₂O:WO₃ - 0.125 orandaki tungsten oksit filmlerin farklı sıcaklıklarda belirlenen 50 mV/s tarama hızındaki CV Eğrileri : (a) 300 C, (b) 325 C, (c) 350 C, (d) 375 C.

Şekil 8'de ise belirli bir H₂O:WO₃ orandaki tungsten oksit filmlerin farklı sıcaklıklarda belirlenen 50 mV/s tarama hızındaki CV Eğrileri belirlenmiş olup bu ölçümlerle en iyi elektrokromik sonuç 325 C'de elde edilmiştir.

Uygun voltaj değerinin uygulanmasından sonra farklı H₂O:WO₃ oranlarında hazırlanan nano yapıları WO₃ filmlerin renklenme/ağartılma optik geçirgenlik spektrumları (geçirgenlik modülasyonu) Şekil 9 ve 10'da gösterilmektedir. H₂O:WO₃ oranının artmasıyla kısacası parçacık boyutunun artmasıyla geçirgenlik değerinde azalma gözlemlenmiştir. Geçirgenliğin azalması filmin yapısında bulunan boşluklarının parçacık boyutu büyüdüğü durumda kapatılması ile açıklanabilir. Üretilen filmler arasında H₂O:WO₃ oranı 1 olan en iyi elektrokromik özellik sergilemekte olup görünür aralıkta en iyi renklenme verimliliği 42 cm²/C olarak belirlenmiştir. Difüzyon katsayısı, optik yoğunluk ve renklenme katsayısı 3 ve 5 denklemleri kullanılarak tablo 1 de verildiği gibi hesaplanmıştır.

Tablo 1. Farklı H₂O:WO₃ oranlarında hazırlanan nano yapılı WO₃ filmlerin belirlenen elektrokromik özellikleri: Difüzyon katsayısı (D), Optik Yoğunluk (OD) and renklenme katsayıları (anodik (CE)_a, katodik (CE)_c).

Data	H ₂ O:WO ₃	Parçacık Boyutu	D (cm ² s ⁻¹)	OD	(CE) _a (cm ² C ⁻¹)	(CE) _c (cm ² C ⁻¹)
a	0.125	10.2	3.25 10 ⁻¹²	0.504	12.15	12.47
b	0.25	12.8	1.26 10 ⁻¹²	0.207	15.22	15.72
c	0.5	14.1	1.15 10 ⁻¹²	0.163	32.13	33.4
d	1	15.9	4.88 10 ⁻¹³	0.151	40.3	42

**Şekil 9.** 300 °C'de ısıtılmış, farklı H₂O:WO₃ oranlarındaki tungsten oksit filmlerin 50 mV/s tarama hızındaki renklenme geçirgenlik spektrumları: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.**Şekil 10.** 300 °C'de ısıtılmış, farklı H₂O:WO₃ oranlarındaki tungsten oksit filmlerin 50 mV/s tarama hızındaki ağartılma geçirgenlik spektrumları: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, sol-jel döndürme tekniğiyle nano yapılı WO₃ filmler üretilmiştir. Öncelikle sol bileşenlerinden H₂O:WO₃ oranına ve ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak farklı tanecik boyutlu monoklinik yapıda filmler elde edilmiştir. Daha sonra belli bir H₂O:WO₃ orandaki sol kullanılarak farklı sıcaklıklarda filmler oluşturulmuş, sıcaklığa bağlı olarak tanecik boyutunun ve elektrokromik özelliklerin değişimi araştırılmıştır. Nano yapılı tungsten oksit filmlerdeki H₂O:WO₃ oranı azaldıkça tersinirliğin iyileştirildiğini gözlenmiştir. Üretilen filmlerin, parçacık boyutlarının kontrolünün solün H₂O:WO₃ oranı ve ısıtılma sıcaklığı ile yapılabildiği

gösterilmiştir. H₂O:WO₃ oranı ve sıcaklığın artması parçacık boyutunun artmasına neden olmaktadır. Ayrıca parçacık boyutunun artmasıyla geçirgenlik değerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak değişik miktarlarda kullanılan suyun tungsten oksit başlangıç malzemesine oranının (H₂O:WO₃) filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. H₂O:WO₃ oranının ve sıcaklığın değişimi ile filmlerin elektrokromik özelliklerinin kontrol edilebileceği de ispatlanmıştır. Kontrol edilebilen bu özellikler sayesinde, nano yapılı WO₃ filmlerin başlangıç malzemelerinin oranı ve kaplama parametrelerine bağlı olarak yapılacak optimizasyonla, akıllı pencereler gibi elektrokromik uygulamalarda istenilen özelliklerde ekonomik olarak üretilip kullanılabilmesi öngörülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'nun 2015-28 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Biswas, P.K., Pramanik, N.C., Mahapatr, M.K., Ganguli, D., Livage, J., Optical and electrochromic properties of sol-gel WO₃ films on conducting glass, *Materials Letters* 57(2003), 4429-4432.
- [2] Fu, C., Foo C., Lee, P.S. One-step facile electrochemical preparation of WO₃/graphene nanocomposites with improved electrochromic properties, *Electrochimica Acta* 117(2014), 139-144.
- [3] Li, J. Y., Huang J. F., Wu J. P., Cao L. Y., Cheng Y. Y., Yanagisawa K., Facile one-step deposition of electrochromic WO₃-0.33H₂O films on ITO substrate under solvothermal condition, *Materials Letters* 115(2014), 151-154.
- [4] Chen, W., Shen, H., Zhu, X., Xing, Z., Zhang, S. Effect of citric acid on structure and photochromic properties of WO₃-TiO₂-ZnO composite films prepared by a sol-gel method, *Ceramic International* 41(2015), 12638-12643.
- [5] Baker, A. P., Hodgson, S. N. B., Edirisinghe, M. J., Production of tungsten oxide coatings, via sol-gel processing of tungsten anion solutions, *Surface Coating Technology* 153(2002), 184-193.
- [6] Deepa, M., Singh, D.P., Shivaprasad, S. M., Agnihotry, S.A. A comparison of electrochromic

properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films, *Current Applied Physics* 7(2007), 220-229.

- [7] Sun, X., Cao, H., Liu, Z., Li J., Influence of annealing temperature on microstructure and optical properties of sol-gel derived tungsten oxide films, *Applied Surface Science* 255(2009), 8629-8633.
- [8] Ozer, N., Lampert, C. M., Electrochromic performance of sol-gel deposited WO₃-V₂O₅ films, *Thin Solid Film* 349 (1999), 205-211.
- [9] Evcan, D., Gurcuoğlu, O., Zayim, E.O., Electrochromic device application of tungsten oxide film with polymer electrolytes, *Microelectronic Engineering* 128(2014), 42-47.
- [10] Deepa, M., Singh, P., Sharma, S. N., Agnihotry, S. A. Effect of humidity on structure and electrochromic properties of sol-gel-derived tungsten oxide films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90(2006), 2665-2682.
- [11] Wu, C. L., Wang, C. K., Lin, C. K., Wang, S. C., Huang, J. L. , Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process, *Surface Coating Technology* 231(2013), 403-407.
- [12] Wang, W., Pang, Y., Hodgson, S. N. B., XRD studies of thermally stable mesoporous tungsten oxide synthesised by a templated sol-gel process from tungstic acid precursor, *Microporous and Mesoporous Materials* 121(2009), 121-128.
- [13] Arier, U. O. A., Tepehan, F. Z. , Controlling the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509(2011), 8262-8267.
- [14] Arier, U. O. A., Tepehan, F. Z. , Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method, *Surface and Coatings Technology* 206(2011), 37-42.
- [15] Du, J., Jiao, L., Wu, Q., Liu, Y., Qi, Z., Guo, L., Wang, Y., Yuan, H., Mesoporous LiFePO₄ microspheres for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochemical Acta* 98(2013), 288-293.
- [16] Neo, W. T., Ye, Q., Lin, T. T., Chua, S. J., Xu, J., 4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-embedded electrochromic conjugated polymers with high coloration efficiency and fast coloration time, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 136(2015), 92-99.