

# ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Е.Е. Воронюк, Б. В. Ширяев, Ю. С. Жидик студенты кафедры ФЭ*

*Научный руководитель: П. Е. Троян, профессор кафедры ФЭ, доктор технических наук  
Томск, ТУСУР, lightofnight93@rambler.ru*

Проект ФЭ-1301 "Расчет и технология формирования проводящего прозрачного покрытия для светодиодов"

## Введение

Электрохромные материалы меняют свои оптические свойства от приложения к ним напряжения. Оптические свойства таких материалов должны быть обратимыми, т.е. начальное состояние возвращается при изменении полярности напряжения. Актуальность данной темы заключается в том, что электрохромные материалы привлекают все больше внимания для использования их в оптических устройствах различного типа: элементах отображения информации, световых жалюзи, умных окнах, зеркалах переменного отражения и тепловых радиаторах переменного излучения.

Электрохромизм встречается во многих органических и неорганических веществах. Наиболее интересными и изученными электрохромными материалами являются оксиды, по причине их легкого получения. Оптическая модуляция в оксидах связана с различными в них плотностями электронов, и, следовательно, электрические контакты, необходимые для напряжения, должны также предусматривать подачу тока и экстракцию электронов. Очевидно, что один из таких контактов должен быть прозрачным, или, по крайней мере, располагаться таким образом, чтобы не затенять оптически функциональный электрохромный материал. Менее используемыми электрохромными материалами являются виологены и берлинская лазурь, по причине сложности получения и неудобства их использования.

## Основная часть

### Оксиды металлов

Тонкие пленки оксидов металлов широко описываются в литературе благодаря их фотохимической стабильности; большинство органических электрохромных материалов могут быть восприимчивыми к фотохимическому распаду [1].

Электрохромами являются оксиды следующих переходных металлов: церий, хром, кобальт, медь, иридий, железо, марганец, молибден, никель, ниобий, палладий, празеодим, родий, рутений, тантал, титан, вольфрам и ванадий. Большинство электрохромных цветов являются следствием оптических межвалентных переносов заряда. Цвета большинства переходных оксидов-электрохромов находятся в диапазоне от синего до черного, реже наблюдаются другие цвета (таблица 1)

Оксиды вольфрама, молибдена, никеля и иридия показывают наиболее интенсивное изменение цвета. Другие оксиды металлов из-за меньшей окрашиваемости более пригодны в качестве оптически пассивного противоположного электрода.

По крайней мере, одно из окислительно-восстановительных состояний каждого из оксидов  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{RhO}_2$  и  $\text{WO}_3$ , можно получить в виде тонкой пленки, что позволяет создать электрохромный переход *бесцветный (прозрачный) ↔ цветной* (таблица 2) Это свойство находит применение в роли модуляции включения-выключения или интенсивности света. Некоторые из этих оксидов ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ) могут демонстрировать электрохромизм иначе, то есть переключаясь между двумя цветами, причем один из цветов является более интенсивным, чем другой. Такие оксиды могут быть применены в дисплеях.

К электрохромным оксидам металлов предъявляют следующие требования:

1) Соединения должны быть такими, где энергии электронов на орбитах позволяют поглотить или испустить электроны при инертном контакте, т.е. должна присутствовать окислительно-восстановительная коммутация;

2) Последующие электронные переходы, вызванные фотонами, с участием соединений, измененных окислительно-восстановительной реакцией, отвечают за окрашивание или изменение цвета.

Таблица 1 – Некоторые электрохромные оксиды переходных металлов.

Материал	Механизм окрашивания	Цвет	Метод нанесения
Оксид вольфрама $WO_3$	Катодный	Синий	Термическое испарение / Магнетронное распыление/
Оксид титана $TiO_2$	Катодный	Голубой	Термическое испарение / Магнетронное распыление
Оксид иридия $IrO_2$	Анодный	Голубой/Серый	Магнетронное распыление/ Анодирование
Оксид ниобия $Nb_2O_5$	Катодный	Голубой	Золь-гель / Магнетронное распыление
Оксид марганца $MnO_2$	Анодный	Коричневый	Электролиз
Оксид ванадия $V_2O_5$	Катодный/Анодный	Корич-вый/Желтый	Магнетронное распыление
Оксид молибдена $MoO_3$	Катодный	Синий	Термическое испарение

Таблица 2– Процесс электрохромного окрашивания ряда оксидов переходных металлов.

Материал	Реакция процесса окрашивания	Механизм
Оксид никеля	$Ni(OH)_2[прозрачный] \leftrightarrow NiOOH + H^+ + e^- [серый]$ $NiOH + Ni(OH)_2[прозрачный] \leftrightarrow Ni_2O_3 + 3H^+ + 3e^-$	анодный
Оксид ниобия	$Nb_2O_5 + xM^{+} + xe^- [прозрачный] \leftrightarrow MxNb_2O_5 [синий]$	катодный
Оксид ванадия	$V_2O_5 + xM^{+} + xe^- [прозрачный] \leftrightarrow MxV_2O_5 [синий]$	катодный
Оксид молибдена	$MoO_3 + x(M^{+} + e^-) [прозрачный] \leftrightarrow M_x Mo_{(1-x)}^{VI} Mo_x^{V} O_3 [синий]$	катодный
Оксид иридия	$Ir(OH)_3 [прозрачный] \leftrightarrow IrO_2 \cdot H_2O + H^+ + e^- [темно-синий]$ $Ir(OH)_3 + (OH)^- [прозрачный] \leftrightarrow IrO_2 \cdot H_2O_2 + H_2O + e^- [темно-синий]$	анодный

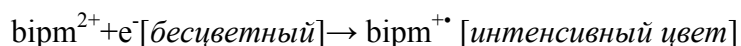
Электронный перескок иногда считается движением малого полярона. То, что энергии переходов включают разброс наиболее вероятных значений, показывается в спектроскопии полосами поглощения, имеющих значительную ширину. Оптические переносы заряда могут или включать дискретные участки того же элемента в разных зарядовых состояниях (различных степенях окисления), в гомоядерных межвалентных переносах заряда, или между участками, занимаемых различными элементами в гетероядерных межвалентных переносах заряда. Первый из названных, как правило, имеет место в монооксидах металла, хотя оптический перенос заряда между металлом и ионом оксида также возможна. В диоксидах металлов возможны гомо- или гетероядерные переносы электронов между металлами или ионов оксида металла. Внутриаомные или межзонные переходы (в результате окислительно-восстановительных реакций) могут также придать цвет, однако при внутриаомных переходах цвет слабо интенсивен. Большинство вышеприведенных оксидов

металлов являются d-элементами. Некоторые оксиды p-элементов - оксид висмута, оксид олова, или смешанных катионов - оксид индия олова (ИТО) - также окрашиваются при электро-восстановлении [2].

## Виологены

Четвертичные соли 4,4'- дипиридила (виологены) широко применяются на практике в качестве светочувствительных материалов для отображения и хранения информации. Под действием УФ света или за счет приложенного к ячейке электрического поля виологены способны генерировать окрашенные катион - радикалы, спектр поглощения которых лежит в видимой области. Данные соединения, независимо от их окислительно-восстановительного состояния, обозначаются "birp", с указанием заряда. В литературе данные соединения чаще всего указываются как "виологены", поскольку при одноэлектронном восстановлении и формировании радикал-катиона, соединение окрашивается в фиолетовый цвет [3].

Существует три редокс состояния бипиридила (рисунки 1): дикатион ( $\text{birp}^{2+}$ ), радикал-катион ( $\text{birp}^{+\bullet}$ ), и ди-восстановленное нейтральное соединение ( $\text{birp}^0$ ). Дикатионная соль наиболее стабильна из всех трех соединений, и это соединение широко используют в лабораториях. В чистом виде это бесцветное вещество до тех пор, пока не произойдет оптический перенос заряда с контр-анионом, или любым другим донором заряда. Восстановительный перенос электрона к дикатиону образует радикал-катион:



Катион-радикалы бипиридила являются одними из наиболее стойких органических радикалов, которые могут быть получены в виде воздухоустойчивой твердой соли. В растворе цвет радикала будет сохраняться практически до бесконечности в отсутствие окислителей, таких как йоднокислоты или феррицианида; его реакции с молекулярным кислородом особенно быстрые.

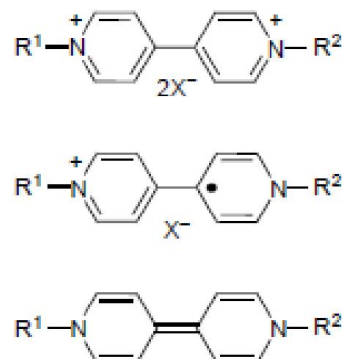


Рис. 1. Три обычных (редокс) состояния бипиридила. Различные замещающие атомы, как R1 и R2, могут присоединиться и сформировать несимметричное соединение.  $X^-$  является однозарядным анионом [4].

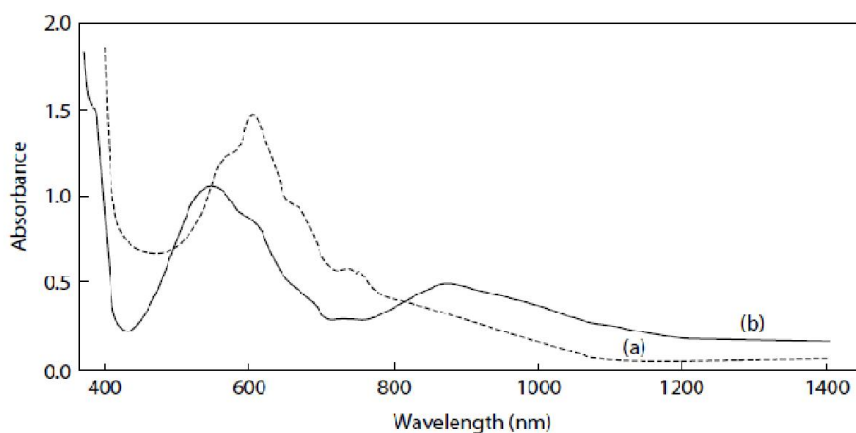
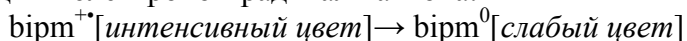


Рис. 2. Видимый спектр УФ-диапазона радикал-катиона в водном растворе: а) мономерный (синий) радикал-катион; б) красный димер радикал-катиона, имеющий признаки мономера [5].

Сравнительно мало известно о третьем редокс-состоянии бипиридила, так называемое ди-восстановление одним электроном радикал-катиона:

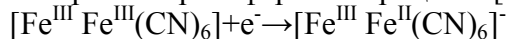


Электрохромизм появляется вследствие того, что радикал катионы имеют нелокализованный положительный заряд, цвет возникает из-за молекулярного электронного обмена. Подходящий выбор заместителей азота, (для достижения нужных орбитальных уровней энергии) может давать различные окраски радикал катиона. Простая алкильная группа, например, обеспечивает сине-фиолетовую окраску, в то время как ароматическая (арильная) группа придает зеленый оттенок радикал катиону. На рисунке 2 представлен спектр поглощения радикал-катиона в водном растворе.

Виологены не лучшие материалы для производства дисплеев, поскольку у электрохромных устройств, использующих короткую алкильную цепь виологенов в водном растворе, способность обесцвечиваться и закрашиваться была бы ниже, т.к. оба - и дикатионное, и радикальное состояния очень растворимы.

### Берлинская лазурь (БЛ)

Этот класс веществ имеет общую формулу  $M'_k[M''(\text{CN})_6]_l$ , где  $M'$  и  $M''$ - переходные металлы с различной степенью окисления. Первые отчеты об их свойствах вызвали бурные исследования в этом направлении. Для получения пленок берлинской лазури пользуются электрохимическим восстановлением растворов, содержащих железо и ионы гексаноферрата ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). Восстановление желто-коричневого растворимого комплекса БЛ происходит за счет электронно-трансферного процесса [6]:



Электрохимически осажденные пленки БЛ содержат два сорта редокс-центров: внешнесферные ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновой конфигурации и внутрисферные ионы  $\text{Fe}(\text{II})$  в низкоспиновой конфигурации. Эти редокс-центры могут участвовать в двух редокс- процессах. Восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к образованию соли Эверетта (прусской белой формы), а окисление ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  - к образованию прусской желтой (через промежуточную форму берлинской зелени, которую можно рассматривать как сосуществование форм берлинской лазури и прусской желтой). Как окисленная, так и восстановленная формы БЛ неустойчивы во времени и постепенно возвращаются в исходное состояние [7].

На рис. 3 приведены оптические спектры поглощения, соответствующие различным состояниям окисления. Видно, что при окислении БЛ, с увеличением потенциала, происходит постоянный сдвиг полосы поглощения 700 нм в длинноволновую область, а ее интенсивность постепенно уменьшается. Даже при потенциале +1,2 В часть железа находится в состоянии +2. В противоположность этому, переход в восстановленное состояние происходит очень резко.

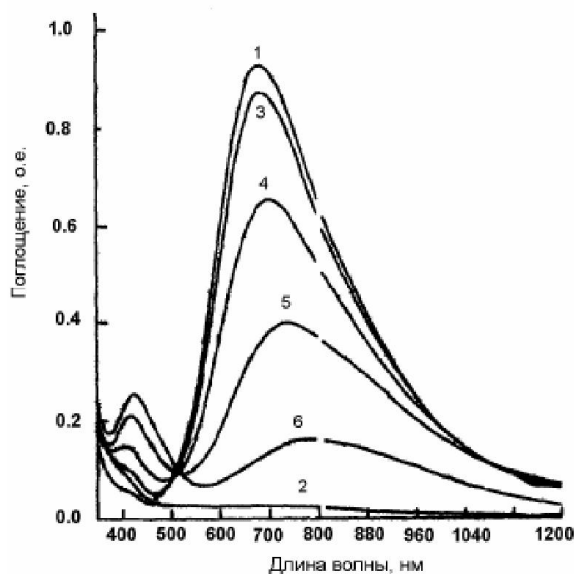


Рис.3. Спектры поглощения БЛ при потенциалах: +0,5 (1); -0,2 (2); +0,8 (3); +0,85 (4); +0,9 (5); +1,2 В (6) [20].

## Заключение

Практически все вещества проявляют электрохромные свойства в той или иной степени. Но для практического применения электрохромные вещества должны обладать рядом свойств, основным из которых является эффективность окрашивания. Основными веществами, которые обладают электрохромизмом, являются: переходные оксиды металлов, материалы на основе берлинской лазури, виологены.

Электрохромизм может проявляться как в видимой области спектра излучения, так и в инфракрасной области. Электрохромные материалы могут быть использованы для создания «умных» стекол энергоэффективных зданий, которые могут позволить снизить затраты энергии на охлаждение, отопление, а также освещение помещений. Помимо этого, электрохромизм может быть использован для создания систем отображения информации с малым энергопотреблением, меньшим, чем у систем на жидких кристаллах, а также найти применение в других областях, где требуется модуляция электромагнитного излучения, например, очки, зеркала, одежда с изменяемой адаптивной окраской.

К преимуществам явления электрохромизма относятся низкое энергопотребление за счет эффекта сохранения окраски без приложения внешнего напряжения, низкая стоимость исходных материалов и возможность использования простых технологий печати для создания электрохромных устройств и интеграции с другими изделиями печатной электроники, большая палитра цветных электрохромных материалов, что может позволить упростить конструкцию цветных устройств за счет исключения цветowych фильтров. К недостаткам можно отнести сравнительно высокое время на переключение оптических состояний, а также возможную деградацию некоторых материалов. Исследования в данной области продолжаются. Электрохромные материалы являются перспективными для создания систем модуляции электромагнитного излучения с низким энергопотреблением.

## Литература:

1. Rest, A. Polyene and linearly conjugated dyes. In Coyle, J. D., Hill, R. R. and Roberts, D. R. (eds.), *Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry*, Milton Keynes, Open University, 1982.
2. Faughnan, B. W. and Crandall, R. S. Electrochromic devices based on WO<sub>3</sub>. In Pankove J. L. (ed.), *Display Devices*, Berlin, Springer-Verlag, 1980, pp. 181–211.
3. L. Michaelis and E.S. Hill, *J. Gen. Physiol.*, p.16 (1933) - 859.
4. Monk, P.M. S., Mortimer, R. J. and Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Weinheim, VCH, 1995.
5. Monk, P.M. S., Fairweather, R. D., Duffy, J. A. and Ingram, M. D. 'Evidence for the product of viologen comproportionation being a spin-paired radical cation dimer'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1992, 2039–41, by permission of The Royal Society of Chemistry
6. M.B. Robin. The Color and Electronic Configuration of Prussian Blue // *Inorg. Chem.* 1962. -V.1, № 1. -P.337 - 342.
7. G.K. Wertheim, A.Rosencwaig. Characterization of Inequivalent Iron Sites in Prussian Blue by Photoelectron Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* -1971. -V.54, № 7. -P.3235 -3237.