

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Обзор научной литературы	4
1. Структура электрохромных устройств	4
1.1 Электрохромный слой	5
1.2 Электролит.....	5
1.3 Слой хранения ионов.....	6
1.4 Проводящие подложки и их типы.....	7
2. Электрохромные материалы	7
2.1 Характеристики электрохромных материалов	8
Заключение	14
Список источников	15

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромизм (ЭХ) — это обратимое изменение пропускания и/или отражения видимого света, вызванное электрохимически индуцированной реакцией окисления-восстановления [1].

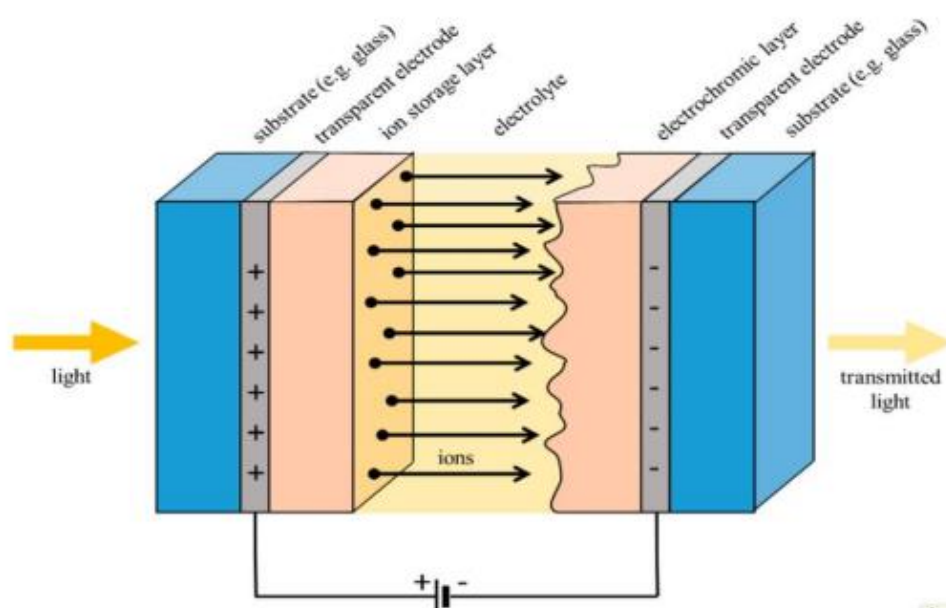
К настоящему моменту проделано огромное количество фундаментальных и прикладных исследований электрохромных (ЭХ) материалов, а также устройств на их основе. Ряд из них успешно применяются, а многие перспективные разработки не смогли найти широкого внедрения в свое время. Однако в связи с развитием новых технологий (особенно нанотехнологий), появления новых материалов и новых потребностей науки и техники эти, на первый взгляд, устаревшие исследования и разработки могут получить «вторую жизнь» и привлекают в данный момент повышенный интерес как для науки, так и промышленности. В связи с этим, особое внимание следует уделить тому, что было сделано в области исследования и разработки электрохромных материалов к настоящему моменту.

Целью данной работы является поиск и систематизация литературных данных, касающихся электрохромных устройств и электрохромных материалов, базовых характеристик электрохромных материалов.

ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Структура электрохромных устройств

Электрохромные устройства (ЭХУ) обычно состоят из пяти тонких слоев, расположенных между двумя стеклами или гибкой полиэфирной фольгой (Рис. 1). Два внешних слоя представляют собой прозрачные проводящие плёнки (чаще всего оксид индия-олова, ИТО). Между проводящими пленками располагаются электрохромный электрод (например, из оксида вольфрама) и противоэлектрод (пленка на основе оксида никеля). Между электродом и противоэлектродом находится электролит. Противоэлектрод используется для накопления ионов в отсутствии электрического сигнала, электролит обеспечивает ионную проводимость, а электрохромный электрод играет роль цветного индикатора.



light – свет; substrate (e.g. glass) – подложка (например стекло); transparent electrode – прозрачный электрод; ion storage layer – слой хранения ионов; electrolyte – электролит; electrochromic layer – электрохромный слой; transmitted light – проходящий свет.

Рис. 1 — Схема планарного электрохромного устройства

При подаче электрического тока ионы, накопленные в противоэлектроде (отбеленное состояние), мигрируют через электролит к электрохромному электроду, что приводит к окрашиванию (окрашенное состояние) – рисунок 1. Для того чтобы электрохромное устройство было эффективным, подвижные

ионы должны быть небольшими, например протоны (H^+) или ионы лития (Li^+) [2, 3].

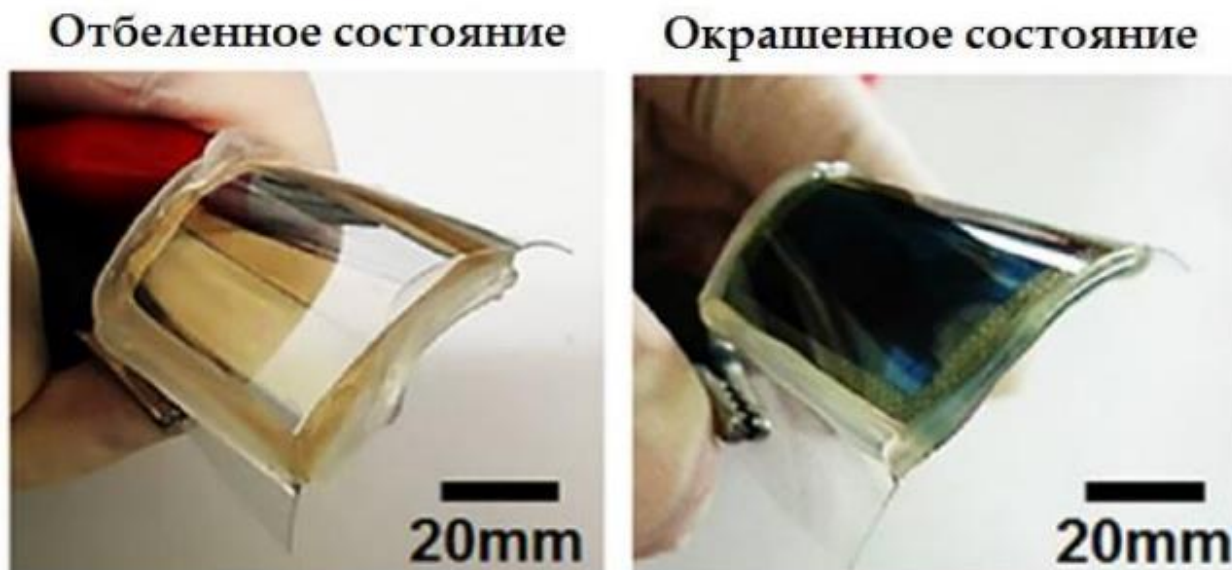


Рис. 2 — Фотография ЭХУ на основе WO_3 в отбеленном и окрашенном состоянии [4]

1.1 Электрохромный слой

Электрохромный слой (ЭХС), который также называют активным слоем, состоит из электроактивного материала, обладающего свойствами электрохромизма. Такие слои изготавливаются, как правило, из неорганических или реже из органических соединений отдельно или в модифицированной форме. Электрохромный слой должен обладать как высокой электронной, так ионной проводимостью по отношению к катионам и анионам, присутствующим в электролите. Кроме того, в зависимости от типа устройства требуется определенная степень прозрачности этого слоя. Типы и свойства активных электрохромных материалов, а также особенности их применения подробно рассмотрены в следующем разделе.

1.2 Электролит

Важной частью электрохромного устройства являются электролиты, которые играют роль интерфейса между электродами и являются ионной средой. Существуют различные способы классификации для электролитов. По агрегатному состоянию электролиты могут быть в жидкие, гелевые или твердые. Существует разделение электролитов по используемым катионам.

Электролиты обычно содержат небольшие катионы, такие как H^+ , Li^+ или реже Na^+ или K^+ , которые могут легко перемещаться между различными компонентами ЭХУ (электродами и электролитом) во время электрохимических окислительно-восстановительных реакций. Многочисленные исследования показали, что скорость коэффициента диффузии ионов сильно зависит от структуры компонентов ЭХУ. Например, увеличение размеров частиц часто приводит к снижению диффузии, следовательно, приводит к изменению светопоглощения (пропускания) слоев ЭХ в присутствии этих электролитов (при разных напряжениях) [5]. Именно поэтому необходимо использовать ионы с наименьшим радиусом, такие как водород и литий. Размер составляющих электролит ионов, проводимость ионов и их подвижность являются факторами, которые сильно влияют на качество и производительность электролитов в устройстве. Также важной функциональной характеристикой электролита является электропроводность. Малая электропроводность снижает вероятность короткого замыкания в устройстве, приводит к высокому эффекту памяти и обеспечивает стабильность оптических свойств системы в условиях разомкнутой цепи.

1.3 Слой хранения ионов

Слой накопления (хранения) ионов обычно представляет собой платиновый стержень или пластину и является важным компонентом, определяющим свойства электрохромного устройства. Он должен подходить по окраске и ряду других свойств к слою ЭХ. Например, в случае, когда слой ЭХ (например, оксид вольфрама) при подаче отрицательного напряжения и во время восстановления приобретает синий цвет, требуется, чтобы слой для хранения ионов был выбран таким образом, чтобы при подаче положительного напряжения он приобретал синий цвет или не менял свой цвет в этом диапазоне напряжений. Эти характеристики обеспечивают необходимый цвет и дизайн для ЭХУ за счет выбора соответствующего слоя для хранения ионов.

1.4 Проводящие подложки и их типы

Как ЭХ, так и слои хранения ионов располагаются на проводящей подложке, которая должна иметь возможность подачи на них определённого напряжения. Подложки могут иметь различные свойства с точки зрения прозрачности и гибкости в зависимости от области применения ЭХУ. В большинстве областей применения, в которых требуется прозрачность, эта характеристика обеспечивается через прозрачный электропроводящий слой, в качестве которого обычно выступают сложные или допированные оксиды индия-олова ITO или оксиды фтора-олова (FTO) на поверхности обычного непроводящего, но прозрачного стекла. В ряде случаев для увеличения проводимости проводящих подложек, и в особенности для слоев ЭХ, используется ряд дополнительных операций, включая создание слоев со специфическими свойствами (с точки зрения электронной структуры, морфологии, проводимости) из графена, графита, кремния, серебряных нанопроволок и прозрачных проводящих оксидов, (например допированный ZnO), у которых энергетические запрещенные зоны больше, чем у слоя ЭХ [6].

2. Электрохромные материалы

Электрохромные материалы (ЭХМ) по типу используемых веществ обычным образом разделяют на органические и неорганические. Несмотря на то, что большой ряд органических ЭХМ может превосходить многие неорганические по скорости переключения и быть на порядок лучше по стабильности – набирают до отказа большее число срабатываний, органические материалы имеют малый срок службы, а устройства на их основе зачастую не имеют перспективы к удешевлению [7]. Вещества имеют ограниченный интервал рабочих температур, их фотохимическая стабильность крайне невысока [8]. Последнее важно, так как основные области применения ЭХУ связаны с достаточно мощными источниками света (например, солнце), включая ультрафиолет.

Самыми фотохимически устойчивыми и надежными в разнообразных условиях эксплуатации оказываются материалы на основе оксидов металлов.

Их меньшая электрохромная стабильность относительно некоторых органических веществ может быть исправлена за счет появляющихся методов оптимизации материалов. Например, в анализе [9] приводится пример сопоставимой с органическими ЭХМ стабильности у электрохромного оксида никеля при легировании иридием. Электрохромными являются оксиды следующих переходных металлов: церий, хром, кобальт, медь, иридий, железо, марганец, молибден, никель, ниобий, палладий, празеодим, родий, рутений, тантал, титан, вольфрам, ванадий [8] и некоторые другие.

Причиной изменения цвета при приложении электрического поля к ЭХМ, находящемуся в контакте с электролитом, считается изменение степени окисления металла в оксиде. При этом меняется химический состав исходного соединения. Для оксида никеля обратимый электродный процесс описывается равновесием [95]:



Для фундаментального описания причин окраски общих представлений пока нет не только для всей группы оксидов, но и для каждого вещества в отдельности. Окраску однозначно связывается с появлением вещества с новой электронной структурой, которая дает межзонные переходы при поглощении кванта электромагнитного излучения видимого диапазона. Сами электронные состояния могут связывать с переходами зона-зона полупроводниковых оксидов, переходами между одной из зон и локализованными уровнями в запрещенной зоне от примесей или вакансий исходного оксида, переходами между уровнями соседних атомов металла разной степени окисления и т.п. По большей части доводы лишь умозрительны, различные версии кочуют от работы к работе без авторитетных ссылок и надежных экспериментальных подтверждений [10].

2.1 Характеристики электрохромных материалов

В работах по электрохромным материалам необходимо указывать некоторые их свойства как критерии эффективности. Определение терминов и выделение конкретных физических величин позволяет стандартизировать

экспериментальные методики и сравнивать получаемые в разных исследованиях ЭХМ как в рамках одной их химической природы, так и совершенно разные по составу.

Базовой характеристикой можно считать цвет в двух режимах работы материала. Он характеризуется собственно цветом (основным тоном с оттенками), насыщенностью и яркостью. Тон можно характеризовать с помощью шкалы Мансела или какой-либо системы CIE XYZ [13]. Однако на практике в научных публикациях тон, насыщенность и яркость не используются. Это больше характеристики представления промышленной электрохромной продукции. В периодике же обычно указываются лишь название цвета по представлению автора. Для многих прикладных задач от ЭХУ оказывается важнее получить даже не цвет, как непрозрачность в локальной области энергии электромагнитного излучения, а пропускную способность в широкой области видимого спектра. Порою предпочтительно даже во всей. Что характеризуется понятиями прозрачный/бесцветный и не прозрачный. Возможные оттенки при описании восприятия не поддаются математическому описанию. Поэтому в исследованиях спектральные особенности поглощения или отражения ЭХМ чаще всего характеризуют с помощью более универсальной характеристики – измеренных спектров. На их основании можно получить данные, например, по пропусканию на любой конкретной длине волны. В публикациях для наглядности эффекта обычно приводятся сами спектры пропускания для двух состояний прозрачный/тонируемый на одном графике (рисунок 3а). Для двухцветной модуляции состояния материалов задаются тоном, что видно и по характеру спектра. Так, для пентоксида ванадия, легированного молибденом это переключение желтый/голубой (рисунок 3б). Иногда авторам представляется интересным для будущих приложений приводить динамику изменения спектра при приложении поля. Тогда графики не ограничиваются двумя крайними состояниями ЭХМ, даются спектры для целой серии

потенциалов поляризации (рисунок 3в). А также может быть представлен цвет образцов, но с помощью фотографий (рисунок 3г).

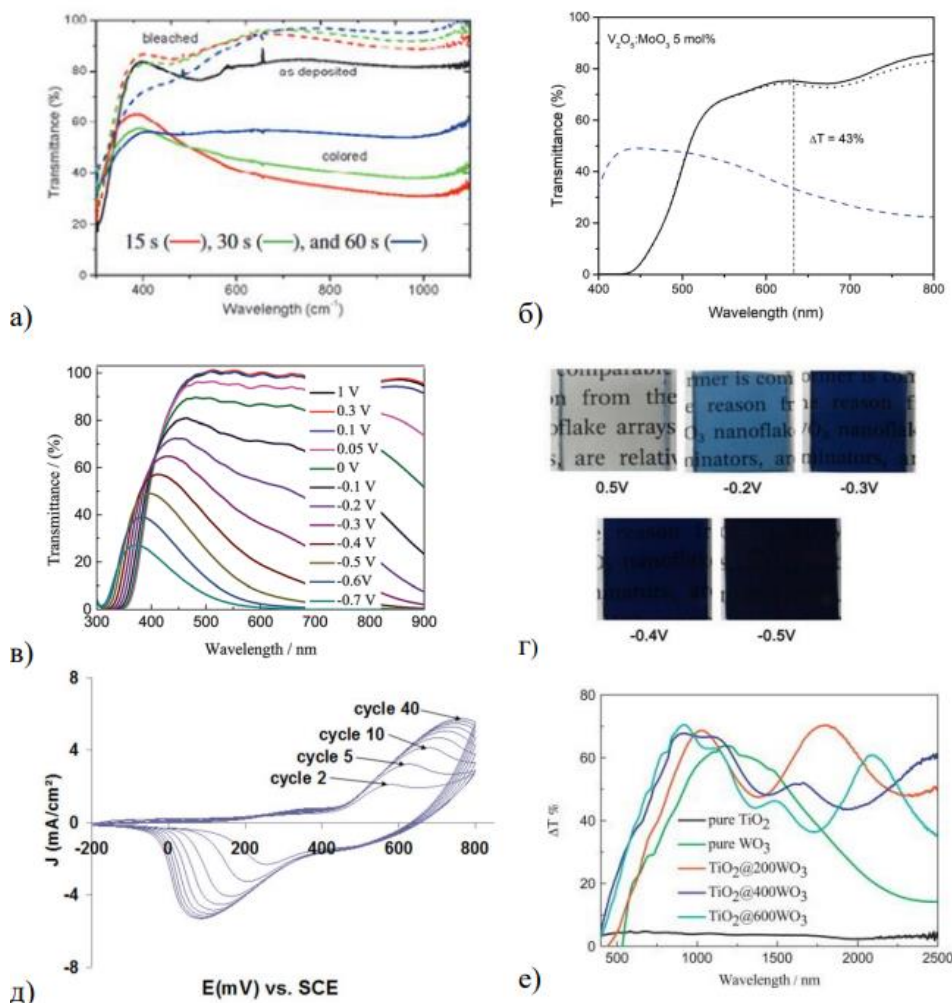


Рис. 3 — Некоторые электрохромные характеристики. Спектры пропускания при различной поляризации: а) WO_3 – +1,5 В и –1,5 (для окраски), цветными линиями показаны состояния на разный момент времени после включения, черный спектр после осаждения ; б) V_2O_5 – +0,85 В (желтый, черная линия) и -0,85 В (голубой, синяя пунктирная) ; в) высокопористого WO_3 для разных потенциалов ; г) тона структур на основе WO_3 при разных потенциалах ; д) циклическая вольтамперометрическая (ЦВА) кривая NiO во время электрохимической тренировки ; е) Спектры оптической модуляции различных ЭХМ

На рисунке 3а можно заметить, что исходное состояние ЭХМ, чей спектр измерен сразу после получения, отличается от состояния после цикла переключения окраски. Структурные особенности и степень окисления

основного металла ЭХМ может отличаться от базовых значений. Например, указанный здесь триоксид вольфрама может быть частично восстановленным при синтезе и уже быть окрашенным [11]. Для случая оксида никеля практически всегда химический состав далек от его стехиометрии в редокспаре. Поэтому перед измерениями требуется электрохимическая тренировка, что обычно хорошо отслеживается по нестабильности ЦВА (рисунок 3д). Поэтому, для измерений каждого нового материала, требуется учитывать эти возможные изменения для получения достоверной информации.

По паре спектров пропускания легко получить другую важнейшую характеристику ЭХМ, связанную с оптическим контрастом. Это модуляция пропускания (МП). Она определяет степень изменения пропускания материала для выбранной, практически значимой или характерной для сравнительной практики, длины волны между его прозрачным (или обесцвеченным) и тонированным (окрашенным) состоянием. В практике ЭХМ он представляет собой изменение коэффициента пропускания ΔT между двумя состояниями (T_1 для обесцвеченного и T_2 для окрашенного), обычно выраженными в процентах:

$$\Delta T = T_1 - T_2.$$

Так как параметр ΔT энергозависимый, для его представления надо указывать длину волны измерения пропускания. Если на практике важна серия длин волн, например, для случая затемнения в широкой области спектра (темно-коричневые, черные окраски), дается набор значений, характеризующий контраст.

С приведенными выше двумя параметрами тесным образом связан еще один. Указанный в разных контекстах выше T_1 – коэффициент пропускания для обесцвеченного состояния, сам по себе важнейший параметр ЭХМ. Он обязательно приводится в каждой значимой публикации по выбранной тематике. Дается как спектральная зависимость $T_1(\lambda)$. Он характеризует способность ЭХМ не ухудшать пропускную способность будущих

фотоэлектрических устройств, иначе их применение в оптике теряет большую часть приложений.

Следующим важнейшим параметром ЭХМ является "время переключения" или "скорость переключения", "отклик". Определяет скорость переключения электрохромного материала в двух направлениях между окрашенным и обесцвеченным состояниями, как отклик на приложенное поле. Оно соответствует времени, необходимому ЭХМ, чтобы переключиться по пропусканию света на 95% от полного возможного изменения пропускания. Это удобный порог, поскольку человеческий зрительный мозг не может с помощью глаза обнаружить разницу плотности тона уже около 5%. В большинстве случаев авторы исследований сами устанавливают этот порог, потому он может быть и заметно ниже 95%. Скорость смены окраски при приложении поля не линейно пропорционально времени. Сначала идет быстро, потом замедляется. И если для случая оксида молибдена модуляция пропускания от возможной на 80-90% проходит за несколько секунд, то последующее изменение практически не прекращается [12].

Следующий параметр – эффективность окраски. Это величина, учитывающая энергоэффективность ЭХМ. Она обозначается значком CE (от англ. "coloration efficiency") и определяется как расход заряда q на единицу площади S для изменения оптической плотности, имеет размерность $\text{см}^2/\text{Кл}$ [13]:

$$CE = \log(T2/T1)/(q/S).$$

Параметр $\log(T2/T1)$ представляет собой оптическую плотность, в литературе часто обозначается OD (в отечественной литературе – D). Значения CE могут быть рассчитаны при различной степени пропускания в процентах (как порог для скорости окраски), обычно от 90 до 98% [13].

Стабильность работы ЭХМ и ЭХУ характеризуется таким параметром как "срок службы" или, чаще, "циклическая стабильность". То есть стабильность характеристик ЭХМ при циклической смене потенциалов поляризации для переключения окраски. Параметр дает приблизительные

представления о времени работы будущего или созданного устройства. Обычно его измерение заключается в регистрации количества циклов смены состояний ЭХМ, при которых система не претерпевает значительной деградации, приводящей к заметному изменению оптического контраста или электрохимические характеристики в циклах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работы был проанализирован комплекс научной литературы, на основе которого была описана структура электрохромных устройств и их основные характеристики.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Somani P.R., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: Present and future // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 77, № 1. P. 117–133.
2. Brzezicki M. A systematic review of the most recent concepts in smart windows technologies with a focus on electrochromics // Sustain. 2021. Vol. 13, № 17.
3. Granqvist C.G. et al. Advances in electrochromic device technology: Multiple roads towards superior durability // Surf. Coatings Technol. Elsevier B.V, 2019. Vol. 357. P. 619–625.
4. Li W. et al. Progress and challenges in flexible electrochromic devices // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Elsevier B.V., 2022. Vol. 240, № March. P. 111709.
5. Niklasson G.A., Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17, № 2. P. 127–156.
6. Bayzi Isfahani V., Silva M.M. Fundamentals and Advances of Electrochromic Systems: A Review // Adv. Eng. Mater. 2021. Vol. 23, № 12. P. 1–19.
7. Gusev A.L. et al. Flexible electrochromic panels in housing. 2009. № November.
8. Mortimer R.J., Monk P.M.S., Rosseinsky D.R. Electrochromism and Electrochromic devices. 2007.
9. Tang C. et al. An All-Solid-State Electrochromic Device Based on. 2019.
10. Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2019.
11. Cai G. et al. Ultra-large optical modulation of electrochromic porous WO₃ film and the local monitoring of redox activity // Chem. Sci. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 7, № 2. P. 1373–1382.

- 12.A.A. C. et al. Электрохромные покрытия с Ta₂O₅ электролитом, наносимые методом магнетронного распыления // Известия высших учебных заведений. 2011. Vol. Физика. Р. 1–6.
- 13.J.W. X., M.H. C., K.W. S. Electrochromic Smart Materials. The Royal. United Kingdom, 2019. 546 p.p