

УДК 666.247.2

Электрохромные оксидные материалы

А.Л. Белоусов, Т.Н. Патрушева*

Сибирский федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 24.12.2013, received in revised form 15.01.2014, accepted 02.02.2014

В статье рассмотрены теоретические основы электрохромизма, принципиальная схема электрохромных устройств и материалы, которые могут быть использованы для их создания. Наибольшее внимание уделено оксидным материалам, таким как WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , MoO_3 . Показаны характеристики этих материалов и возможные методы их получения. Приведены экспериментальные данные по получению тонких пленок оксида никеля с применением растворного метода, позволяющего наносить покрытия без использования вакуума. Показано, что полученный и исследованный электрохромный материал меняет светопропускание при приложении напряжения и может циклировать процессы затемнения и обесцвечивания длительное время.

Ключевые слова: электрохромизм, хромофоры, оксиды металлов, электрохромные устройства.

Введение

Электрохромные устройства (ЭХУ) способны изменять свои оптические свойства с помощью электрических сигналов. ЭХУ имеют большие возможности в регулировании света в видимой области спектра и могут быть использованы в качестве смарт-окон, автомобильных зеркал заднего вида, а также для энергосбережения в зданиях и для оптической коммутации [1, 2]. В последнее десятилетие наблюдается рост интереса к этим устройствам и, как ожидается, будет продолжаться и в следующем столетии для применения широкого спектра продукции.

Электрохромные устройства, основанные на тонких пленках, меняют свои оптические свойства в зависимости от количества введенного в них заряда. ЭХУ представляет собой электрохимическую ячейку, включающую катод, анод и электролит. В качестве анода используется электрохромный материал, нанесенный на прозрачный проводящий электрод, противoeлектродом является также прозрачный проводник. С точки зрения оптических и электрических свойств [3] наиболее эффективным является прозрачный проводящий слой на основе Sn-легированного $In_2O_3:Sn$ (далее ITO) и F-легированного $SnO_2:F$ (далее FTO).

Для получения оксидных пленок, как правило, применяют вакуумные системы, которые оснащены источником плазмы и могут производить многослойные оксидные пленки высокого качества при относительно высокой скорости осаждения [4]. Электронно-лучевое испарение может быть альтернативным вариантом для изготовления неорганических электрохромных

устройств [5]. Большая площадь покрытия обычно требует организации технологической линии нового типа, работающей без использования вакуума.

Электрохромизм – раздел науки, который привлек большой интерес исследователей из-за его потенциального применения в различных областях (фотоника, оптика, электроника, архитектура).

1. Теоретические основы электрохромизма

В химии хромизм – это процесс, который вызывает обратимое изменение оптических свойств соединений. В большинстве случаев хромизм основан на изменении электронных состояний молекул, в частности *p*- и *d*-электронные состояния. Это явление вызывается различными внешними воздействиями, которые могут изменить электронную плотность вещества. Так, электрохромизм вызван индуцированием и потерей электронов. Это явление имеет место в соединениях с окислительно-восстановительными активными состояниями.

Ту часть молекулярной системы, которая ответственна за передачу цвета, называют хромофором. Белый свет включает длины волны всех цветов. Определенный цвет становится видимым, когда фотоны части спектра поглощены хромофорами. Таким образом, например, синий цвет отражен (следовательно, виден), если при освещении белым светом материал поглощает красный цвет. Поглощению света способствуют электроны, которые задерживаются между квантованными энергетическими уровнями, такими как основное и первое возбужденное состояния. Длина волны поглощенного света λ связана с величиной запрещенной зоны E между этими уровнями согласно соотношению Планка:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

где ν – частота, h – постоянная Планка и c – скорость света в вакууме.

Величина E относится к цвету с длиной волны λ в максимуме полосы поглощения в спектре наблюдаемого хромофора, положение которой в спектре четко определяет наблюдаемый цвет (цвет возникает в результате непоглощаемых длин волн).

Электроактивные частицы включают различное число электронов. Таким образом, различные восстановительно-окислительные состояния обязательно покажут различные спектральные перемещения и, следовательно, будут требовать различных энергий E для электронной задержки между основным и возбужденным состояниями.

Спектральные изменения, сопровождающие окислительно-восстановительную реакцию, визуально неразличимы, если оптическое поглощение на два окислительно-восстановительных состояния падает в ультрафиолетовом (УФ) или ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне. Когда изменение находится в видимой области, то прагматическое определение электрохромизма может быть сформулировано следующим образом: электрохромизм – это изменение цвета, которое осуществляется либо путем окислительно-восстановительного процесса переноса электронов или достаточного электрического потенциала [6]. Видимый электрохромизм предназначен только для целей отображения, если один из цветов заметно отличается от другого, например, когда полоса поглощения одного окислительно-восстановительного состояния находится в видимой области спектра, а другого – в УФ.

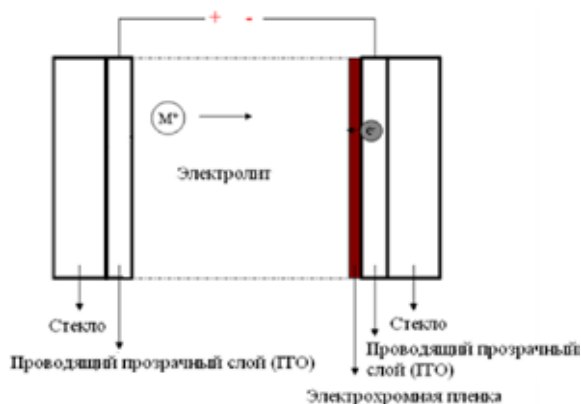


Рис. 1. Принципиальная схема ЭХ-устройства

Электроактивный материал может быть твердым или рассеянным в твердой матрице. Электрический контакт в ЭХУ осуществляется с помощью прозрачного проводящего слоя. Принципиальная схема ЭХ-устройства приведена на рис. 1.

Электроактивный материал должен быть в контакте с электродной подложкой для передачи электронов. Он может находиться в растворе – сольватирован и/или связан в комплекс. Когда напряжение порядка нескольких вольт подается между прозрачными электрическими проводниками, ионы курсируют между ион-хранящей пленкой и ЭХ-пленкой и одновременно электроны вводятся (извлекаются) из прозрачного проводника. Таким образом, изменяются оптические свойства электрохромных тонких пленок и, следовательно, электрохромных устройств. Степень окраски может управляться в любом промежуточном уровне в зависимости от количества внесенного заряда, кроме того, устройство обладает циклической памятью (сохраняет окраску во времени).

2. Электрохромные оксидные материалы

Электрохромные материалы (ЭХМ) модулируют свои оптические свойства в зависимости от инжекции/извлечения заряда (электронов и ионов). ЭХМ, используемые в электрохромных устройствах, как правило, неорганические материалы вследствие их термической стабильности. В 1996 году Philips в сотрудничестве с группой P. Griessen продемонстрировали впечатляющие оптические изменения для гидридов металлов, открыв новое семейство неорганических электрохромных материалов [7]. В настоящее время найдено достаточно много органических и неорганических электрохромных материалов, даже некоторые биологические разновидности показывают данное явление [6]. Например, бактериородопсин обладает очень стойким электрохромизмом с цветовым изменением от яркого синего цвета до светлого желтого.

В качестве неорганических электрохромных материалов целесообразно использовать оксиды металлов. Большинство из них известны как структуры, построенные из MeO_6 октаэдров. На данный момент известно несколько неорганических ЭХ-материалов, такие как WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Cr_3O_8 , NiO , MoO_3 , и некоторые органические ЭХ-материалы. Электрохромные устройства с высокой эффективностью окрашивания дают большую разницу в пропускании с небольшим количеством электрических зарядов. Наиболее представительные неорганические тонкопленки

Таблица 1. Свойства наиболее изученных неорганических электрохромных материалов [9]

Оксид	Окраска катодная (К) или анодная (А)	Окисленный	Восстановленный	Эффективность окрашивания: η , (см ² /Кл)
WO ₃	К	Бесцветный	Синий	От 42 (650 нм) до 115 (633 нм)
TiO ₂	К	Бесцветный	Синий	5
Li _x CoO ₂	А	Глубокий синий	Синий	-10
MoO ₃	К	Бесцветный	Синий	77 (700 нм)
V ₂ O ₅	К	Бледно-желтый	Глубокий синий	15 (600 нм)
IrO _x	А	Синий/серый	Бесцветный	-30
Nb ₂ O ₅	К	Бесцветный	Коричневый	<12
NiO	А	Коричневый/черный	Бесцветный	-36 (640 нм)
Li _{0,5} Ni _{0,5} O	А	Коричневый	Бледно-коричневый	-40 (650 нм)

ночные электрохромные материалы, такие как WO₃ и NiO, имеют эффективность окрашивания ~ 40 см²/Кл и органические электрохромные тонкие пленки, такие как PEDOT, – более 100 см²/Кл [8].

Неполный перечень неорганических электрохромных материалов приведен в табл. 1. Значения эффективности окрашивания существенно зависят от условий измерения, они приведены в таблице в качестве приближенных показателей.

Как и любые электрохромные материалы, оксиды металлов можно в целом разделить на две группы: катодные окрашиваемые материалы (цветные в восстановленном состоянии) и анодные окрашиваемые материалы (цветные в окисленном состоянии). Оксиды WO₃ и NiO представляют собой типичные примеры катодных и анодных ЭХМ соответственно (табл. 1) [9]. На самом деле в настоящее время интерес все более сосредоточен именно на гибридных электрохромных устройствах, основанных на WO₃ и NiO тонких пленках за счет их дополнительной окраски (синий для восстановленных WO₃ и коричневый для окисленных NiO).

Тонкие пленки NiO показывают сильный электрохромный эффект в KOH электролите, но они, к сожалению, также демонстрируют низкую прочность при циклировании в таких электролитах. NiO материалы были использованы во многих приложениях, таких как топливные элементы, вторичные ионные батареи, диэлектрические материалы и др., на долю которых приходится ~ 4000 тонн в год производства NiO. Что касается токсичности, то долгое вдыхание NiO вызывает риски для здоровья (рак легких).

Электрохромные устройства на основе WO₃ обычно обладают более быстрым временем срабатывания при изменении напряжения и большей эффективностью окрашивания (CE) по сравнению с устройствами, основанными на других неорганических электрохромных материалах [10].

Нанокристаллические тонкие пленки TiO₂ (структуры анатаз) были нанесены на ITO подложки с помощью золь-гель метода, они показали хорошую обратимость окрашивания и обесцвечивания [11], но скорость срабатывания была невысокой, и электрохромная эффектив-

ность не была достаточной. При использовании метода doctor-blade [12] были изготовлены нанопористые пленки TiO_2 (структуры анатаз) на FTO подложках (nc- TiO_2 /FTO), ЭХУ показали улучшенное время срабатывания и эффективность окрашивания. Несмотря на малую кристалличность, неотожженные TiO_2 пленки толщиной 110 нм показали отличный электрохромный эффект и стабильность при циклировании в литиевых электролитах. Эффективность окрашивания составила $36 \text{ см}^2/\text{Кл}$ и была постоянной во всем диапазоне пропускания. У термообработанной пленки были подобные диапазоны окрашивания, но максимальная прозрачность ниже. Однако в течение долгого циклирования долговечность устройств с такими пористыми пленками была ограничена, что, в свою очередь, менее способствует применению их в качестве электрохромных покрытий.

Было показано [13], что TiO_2 , смешанные $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, и NiO_x пленки показали стабильный электрохромизм с высокой эффективностью окрашивания. Для 90 нм $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ смешанной оксидной пленки электрохромный эффект был, как и ожидалось, несколько ниже ($26 \text{ см}^2/\text{Кл}$), но наблюдалась улучшенная электрохимическая обратимость.

Тонкие пленки оксида церия (CeO) были нанесены электронно-лучевой технологией испарения [14]. Структурные свойства этих пленок чувствительны к ионной бомбардировке и потоку кислорода. Процесс форматирования наблюдался в этих пленках во время начального циклирования, но примерно к 400-500-му циклу вольтамперограммы стали стабильными. Переносимый заряд, рассчитанный как баланс положительного и отрицательного тока, представил значение между 17 и $19 \text{ мС}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\mu\text{м}^{-1}$. Это значение является крайне низким по сравнению с тонкими пленками WO_3 , нанесенными электронно-лучевой технологией, которые обладают значением около $200 \text{ мС}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\mu\text{м}^{-1}$ [15]. Тем не менее сочетание с другими элементами для формирования двухкомпонентного оксида представляет интерес для дальнейших исследований.

Среди твердых неорганических электрохромных устройств оксид Ce-Ti является перспективной альтернативой NiO_x и WO_3 . Кроме того, CeO_2 и TiO_2 являются недорогими материалами, которые легко наносить электронно-лучевым испарением [14].

При электрохимическом циклировании пленки NiO , полученные методом жидкофазного нанесения (LPD) [13], были особенно стабильны по сравнению с пленками, полученными другими методами, в частности вакуумными.

3. Методы получения ЭХ-пленок

Различные методы, такие как вакуумное испарение [16], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [17], распыление [18], спрей-осаждение [19], золь-гель процесс и т.д., были использованы для осаждения WO_3 пленки на стекле.

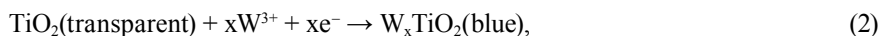
Золь-гель метод экономически эффективен [20] и позволяет получать однородные покрытия с контролируемой микроструктурой. Этот метод был использован для получения электрохромных покрытий начиная с алкоксидов вольфрама W(OR)_6 , или оксиалкоксидов вольфрама WO(OR)_4 , или $\text{WO}_2(\text{OR})_2$ [21]. Но эти прекурсоры не являются стабильными к гидролизу и конденсации. Кроме того, данным прекурсорам нужны стабилизаторы, которые могут повлиять на выбор желаемой кристаллической фазы (орторомбическую) слоя WO_3 . Была сделана попытка получения устойчивого прекурсора для WO_3 покрытия на основе вольфрамовой кислоты [22].

Прекурсор, содержащий пероксивольфрамовую (peroxotungstic) кислоту (PTA), получали по реакции вольфрамовой кислоты с H_2O_2 (30 %) раствором в смеси вода–этанол. Это было использовано для осаждения $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ пленки на проводящую (с покрытием FTO) плоскую стеклянную подложку методом погружения. Пленки были обработаны в диапазоне температур 200–300 °С в воздушной атмосфере. Оптимальную толщину пленки (300–500 нм) получали путем последовательных операций (3–5 раз). Пленки, толщиной около 500 нм показали 60–70 % пропускания в видимой области спектра.

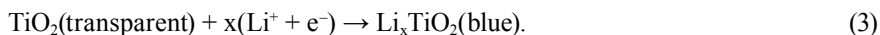
Способ улучшения электрохромных свойств тонких пленок состоит в использовании наноструктурных кристаллических пленок. Например, нанокристаллические пленки WO_3 были изготовлены методом химического осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы (OMCVD), используя тетра(аллил)вольфрам. Размер зерен в пленках составил 20–40 нм. Скорость окрашивания WO_3 , осажденного на ITO подложки (WO_3/ITO) в 2 М HCl, была меньше чем 1 с и максимальная эффективность окрашивания для 630 нм пленки составляла 22 см²/Кл [23]. Однако электролит HCl не является подходящим для практического использования.

Beydaghyan и др. [24] показали, что пористые и толстые пленки WO_3 могут обладать высокой эффективностью окрашивания. Открытая структура, быстрый отклик и высокая прозрачность в нормальном состоянии сделали их хорошими кандидатами для использования в практических приложениях. Авторы [10] комбинировали методику doctor-blade с электрохимическим процессом для того, чтобы внести WO_3 в нанопористую структуру пленки TiO_2 . В качестве подложки использовали гладкое стекло с нанесенной 0,2 мкм толстой пленкой FTO, имеющей сопротивление 15 Ом/□ и прозрачность 90 %. Для того чтобы получить тонкие пленки, водный раствор был разбавлен до 5 вес. % TiO_2 и добавлено несколько капель жидкого поверхностно-активного вещества. Затем разбавленный раствор был помещен в слот на электроде FTO. Образцы высыхали в течение 15 мин, затем были помещены в печь при 450 °С на 1 ч, чтобы перекристаллизовать TiO_2 пленки. Чтобы внести WO_3 в nc- TiO_2/FTO , был подготовлен кислый раствор перокси-вольфрама ($\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$). Для этого 4,6 г металлического порошка вольфрама высокой чистоты были растворены в 25 мл H_2O_2 (30 %). Избыток H_2O_2 был расщеплен с помощью помещенного в раствор листа Pt с большой площадью поверхности, пока не прекратилось выделение газа. После этого раствор был разбавлен до 50 мМ добавлением воды, чтобы сформировалось 500 мл раствора, и оставлен на хранение в холодном воздухе, чтобы избежать разложения пероксивольфрамата в трехокись и поливольфрамат.

Толщина полученных пленок была приблизительно 550 нм. По сравнению с наноструктурными пленками, изготовленными золь-гель методом, эти пленки являются более толстыми и намного более пористыми. Между частицами nc- TiO_2 есть многочисленные наномасштабные поры, которые позволили внести такие ионы, как Li^+ , Na^+ и/или W^{6+} в пленки, когда на рабочий электрод подан поляризующий потенциал (nc- TiO_2/FTO). Электрод TiO_2/FTO стал глубоко-синим с увеличением времени осаждения. Это окрашивание может быть присвоено внесению W^{6+} (ионы от электролита $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$) в пленки TiO_2 согласно следующему уравнению:



где W^{6+} играет роль Li^+ в уравнении:



Метод осаждения из жидкой фазы (LPD) оксидных пленок был впервые реализован Nagayama и соавт. [25] для изготовления SiO_2 покрытия на кремниевых пластинах. С тех пор процесс реализован для других оксидов, в том числе Ti, Sn, Zr, V, Fe, Ni, Zn и Cd [13]. Метод включает в себя погружение подложки в водный раствор, содержащий специальный прекурсор (как правило, фтор-анион), который медленно гидролизует, чтобы получить перенасыщенный раствор нужного оксида, который затем осаждается преимущественно на поверхности подложки. Тонкие пленки оксидов титана, циркония и никеля наносили на проводящие $SnO_2:F$ стеклянные подложки путем погружения в водные растворы. Пленки диоксида циркония были нанесены из 0,1 М $(NH_4)_2ZrF_6$ и 0,2 М H_3BO_3 . Совместное осаждение TiO_2 и ZrO_2 было достигнуто путем смешивания растворов прекурсоров металлов (Ti:Zr=2:1) перед добавлением H_3BO_3 . Пленки получались прозрачные, конформные, равномерной толщины и внешнего вида и имели хорошую адгезию с основанием.

Для получения пленок NiO насыщенный раствор NiF_2 был подготовлен при перемешивании избытка $NiF_2 \cdot 4H_2O$ в деионизированной воде в течение ночи, а затем профильтрован для удаления взвешенных твердых частиц. Осаждение раствора проводилось путем смешивания 10 мл насыщенного NiF_2 с 20 мл 0,5М H_3BO_3 . Подложки были погружены в раствор при температуре 30 °C, затем удалены и промыты деионизированной водой. Небольшие отверстия в LPD пленке были вызваны пузырями на поверхности подложки. Их можно устранить коротким (1–5 с) ультразвуковым воздействием.

Успешное осаждение из жидких фаз пленок оксида никеля требует использования свежеприготовленного NiF_2 раствора и точного контроля температуры. Однодневные NiF_2 растворы не давали пленок необходимой толщины, вероятно, из-за гидролиза. При удалении из ванны, покрытие (50-75 нм) было бледно-коричневого цвета. После сушки при 75 °C в течение 1 ч они были почти прозрачны. Метод прост, недорог, с низким энергопотреблением и легко масштабируем для больших поверхностей [13].

Напыленные NiO_x пленки были также аморфными. После нагревания при 200 °C на воздухе в течение 1 ч кристаллической фазы кубического NiO методом РФА обнаружено не было. При дальнейшем нагревании при 400 °C в течение 2 ч этот пик был сильнее.

4. Методы эксперимента

В настоящей работе для синтеза оксидных проводящих InSnO и электрохромных пленок NiO использован экстракционно-пиролитический (ЭП) метод [26]. Метод заключается в экстракции металлов из растворов их неорганических солей с целью очистки от примесей и перевода в органическую фазу. Полученные экстракты – соли органических кислот – хорошо смачивают подложки любого типа и образуют самоорганизующиеся тонкие пленки. Концентрации металлов в экстрактах были уточнены методом атомной абсорбции. Органические экстракты смешаны в необходимых стехиометрических соотношениях In:Sn = 9:1 и разбавлены до определенной концентрации, которая наиболее оптимальна для формирования тонких пленок.

Пленки были нанесены методом центрифугирования после накатывания слоя экстракта на подложку из стекла, предварительно очищенную в ультразвуковой ванне с раствором моющего средства, промытую водой и гидрофобизированную толуолом. После подсушивания подложка со смачивающей пленкой помещалась в печь для пиролиза на воздухе при температуре 450 °С.

Изображения пленок методом атомно-силовой микроскопии получены на воздухе с использованием атомно-силового микроскопа Veeco scanning probe multimode microscope.

Электрохимическое устройство было собрано и испытано с приложением прямого и обратного тока с помощью генератора постоянного тока DAZHENG PS-305D.

Измерения светопропускания пленок осуществляли на фурье-спектрофотометре VERTEX-80V в диапазоне длин волн видимого света и среднего ИК-диапазона.

Рентгеноструктурные анализы проводились на дифрактометре ДРОН-3, работающим с Bragg–Brentano конфигурацией.

Электрохимические характеристики были изучены в электрохимической ячейке. Электрические данные были получены и записаны на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Электрохимическое циклирование пленок проведено при скорости сканирования 10 мВ/с в 50 мл сплавленной кварцевой кювете, содержащей 1М LiClO₄ электролит с использованием фольгированного литиевого контр-электрода и электродов сравнения.

5. Результаты и их обсуждение

В наших экспериментах для формирования электрохромного устройства были использованы подложки из пкровного стекла для микроскопии. На стекла были нанесены ЭП-методом прозрачные проводящие электроды (ITO) в виде тонких пленок толщиной 450 нм, затем на них с помощью метода химической металлизации нанесены медные контакты для припаивания выводов. Электрохромные пленки NiO также наносили ЭП-методом. Таким образом, в работе были использованы растворные методы, которые удобны для нанесения тонких пленок на стекла большой площади и не требуют значительных затрат на оборудование.

Адгезия пленок улучшалась с понижением концентрации наносимого раствора, вместе с тем улучшалось поверхностное состояние слоев и их гладкость. Установлено, что 2%-й раствор соответствует оптимальной концентрации для получения пленок функционального материала. При этом сплошная пленка формируется после 3-кратного смачивания и пиролиза, поскольку островковая структура оксида, возникающая после первого пиролиза органической пленки, заполняется последующими слоями преимущественно в поры предыдущих слоев.

На рис. 2 представлено АСМ-изображение тонкой пленки NiO на ITO-стекле, нанесенной из экстракта чередованием 5 циклов смачивание-пиролиз, каждый слой наносили методом вращающегося столика и подвергали пиролизу при температуре 450 °С в течение 3 мин.

Полученная пленка NiO толщиной порядка 150 нм имеет сплошную поверхность из мелких зерен, соединенных в вытянутые вдоль плоскости подложки агрегаты. Шероховатость поверхности составила 5–30 нм (рис. 2).

Полученные пленки NiO имели темный цвет, который интенсифицировался с увеличением толщины пленки. Для изучения возможности использования пленки NiO в электрохромных

устройствах исследована зависимость пропускания света на длине волны $\lambda = 633$ нм от количества слоев в NiO тонких пленках. Пропускание пленки NiO толщиной 150 нм (5 слоев) составило 62 %, пленки NiO толщиной 300 нм (10 слоев) – 51 % и пленки NiO толщиной 450 нм (15 слоев) – 41 %. Исходя из этих данных можно выбрать необходимую степень окрашивания для электрохромного стекла, учитывая при этом степень обесцвечивания пленки при приложении электрического тока. Как показали дальнейшие исследования, прозрачность пленки NiO незначительно повышается с уменьшением её толщины (от 85 до 81 %).

Исследованы спектры пропускания ЭХ-ячейки в видимом и ИК-диапазонах на различных циклах её работы (рис. 3, 4).

Спектры пропускания ячейки в обесцвеченном и окрашенном состояниях для 1 и 500 циклов совпали. Проведенные исследования показали, что пропускание в видимом диапазоне света без подачи напряжения составило 70-80 %. Уф-свет пленки ИТО на стекле поглощают.

Пропускание в среднем ИК составило 10-40 % в окрашенном состоянии и 10-55 % в обесцвеченном состоянии. Пропускание в дальнем ИК отсутствует.

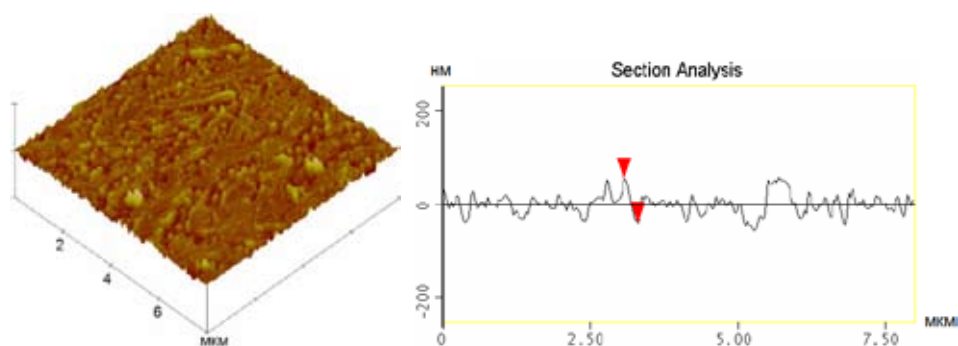


Рис. 2. АСМ-изображение и шероховатость тонкой пленки, полученной из экстракта никеля

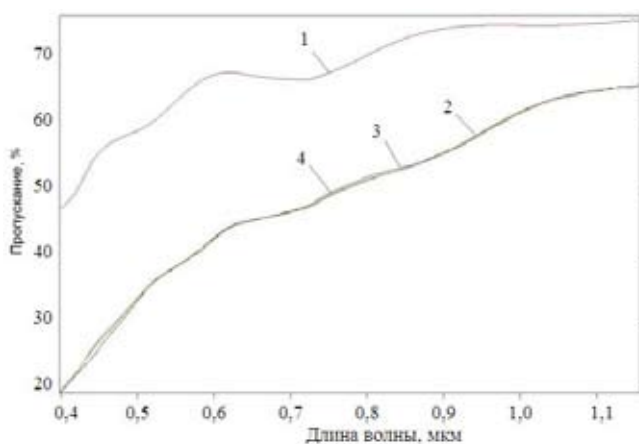


Рис. 3. Спектр пропускания ЭХ-ячейки, изготовленной ЭП-методом (видимый диапазон). 1 – обесцвеченное состояние цикл № 1; 2 – окрашенное состояние цикл № 1; 3 – окрашенное состояние цикл № 100; 4 – окрашенное состояние цикл № 500

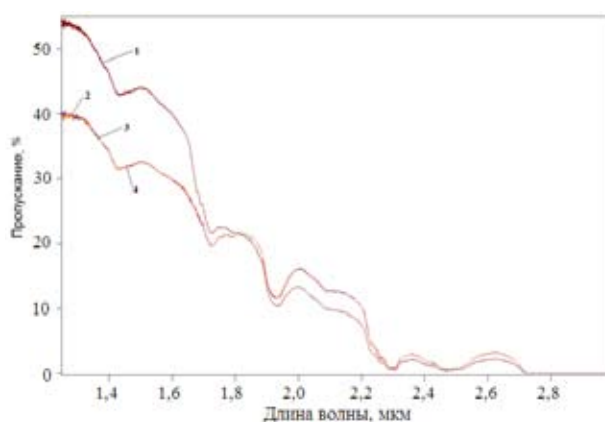


Рис. 4. Спектр пропускания ЭХ-ячейки, изготовленной ЭП-методом (средний ИК-диапазон). 1 – обесцвеченное состояние цикл № 1; 2 – окрашенное состояние цикл № 1; 3 – окрашенное состояние цикл № 100; 4 – окрашенное состояние цикл № 500

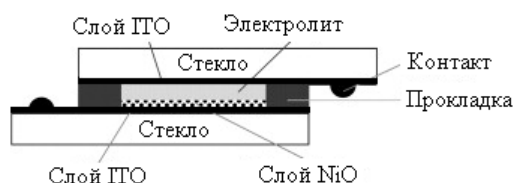


Рис. 5. Конструкция электрохромной ячейки

Для сборки электрохромного устройства (рис. 5) между электродами укладывалась пластиковая прокладка толщиной 0,3 мм, в которой имелось «окно» для заполнения электролитом. В качестве квазитвердого электролита был использован полиэтиленгликоль с раствором LiClO_4 в соотношении 2:1. Затем ячейка была склеена эпоксидным клеем и на выводы подан постоянный ток.

Приложенное напряжение (около 12 В) с соответствующей полярностью вносит заряд в электрохромный материал, что вызывает изменение поглощения в видимой области спектра.

Снятие потенциодинамических кривых, представленных на рис. 6, проводилось на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки составляла 10 мВ/с.

Согласно потенциометрическим данным циклирование электрохромной ячейки на протяжении первых 500 циклов проходит с кулоновской эффективностью, превышающей 98 %, при соизмеримых значениях катодного и анодного тока и, соответственно, зарядной и разрядной емкости, что говорит о полной обратимости протекающих процессов.

Изменение цвета ЭХУ может быть объяснено переходом оксида никеля из одной фазы в другую. Оксиды никеля нестехиометричны. Нестехиометрия сопровождается изменением цвета от зеленого до черного в связи с существованием Ni(III) .

Существуют в основном две фазы никеля (II), гидроксид $[\text{Ni(OH)}_2]$, α и β типов: $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ кристаллизуется в гексагональной системе, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ структура является гидратированной

формой β -Ni(OH)₂ фазы. Большое разнообразие α -типа гидроксидов может быть получено в зависимости от степени обезвоживания гидроокиси. Оба типа Ni(OH)₂ являются прозрачными в тонкой пленке.

Однако есть два основных типа слоистых оксигидроксидов никеля, β и γ -NiOOH [27]. β -NiOOH можно записать в виде общей формулы $A_xH_y(H_2O)_zNiO_2$. Вода и ионы щелочей (в основном K⁺ и Na⁺) внедряются в NiO₂ слои. Диапазон окисления никеля в γ -NiOOH находится между 3 и 3,75. Тем не менее β – и γ -NiOOH имеют различные межслойные расстояния, 4,7 и 7 Å соответственно. Оба типа NiOOH буроватого цвета в тонкой пленке.

В составе электрохимической ячейки поверхность частиц NiO превращается в Ni(OH)₂ при погружении в электролит КОН. На рис. 7 показана общая схема реакций окисления/восстановления гидратировавшего электрода NiO в водном КОН электролите, предложенная Бодом и др. [28].

Схема Бодом представляет в качестве основной функции переход между Ni(II) и Ni(III). Переход от β -NiOOH к γ -NiOOH, который является необратимым, результат перезарядки β -NiOOH. Для тонких пленок оксида никеля в основных водных электролитах уравнения (4) и (5) описывают механизмы электрохромных переходов.



обесцвеченное *окрашенное*

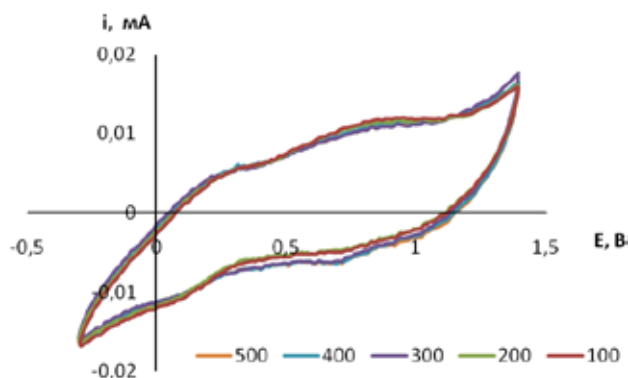


Рис. 6. Потенциодинамические кривые 2-электродной ячейки при скорости развертки 10 мВ/с. Номера циклов представлены на графике. Электролит: 1 М раствор LiClO₄ в пропиленкарбонате + ПЭГ

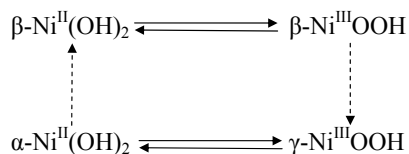


Рис. 7. Общая схема реакций окисления-восстановления NiO [11]

Заключение

Экстракционно-пиролитическим методом изготовлено электрохромное устройство, в котором пленка оксида никеля переходит из восстановленного состояния Ni(OH) в окисленное Ni(OH)_2 с переходом цвета – с бурого на прозрачный. Оптимально для нанесения равномерной электрохромной пленки NiO использовать раствор экстракта с концентрацией 2 %. Согласно термогравиметрическим данным образование оксидной пленки происходит при 370–450 °С. Полученная пленка NiO на прозрачном проводящем стекле, соединенная с контрэлектродом в присутствии квазитвердого электролита, выдерживала более 500 циклов обесцвечивания-окрашивания, не меняя интенсивности цвета.

Список литературы

- [1] Bange K., Gambke T. // *Advanced Materials*. 1990. V. 2. P. 10-16.
- [2] Agrawal A., Cronin J.P., Zhang R. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1993. V. 31. P. 9.
- [3] Exarkhos G.J., Zhou X.-D. // *Thin Solid Films*. 2007. P. 515-521.
- [4] Zoller A., Gotzelmann R., Matl K., Cushing D. // *Applied Optics*. 1996. V. 35. P. 5609-5612.
- [5] Macrelli G., Poli E. // *The Electrochemical Society Proceeding Series*. 1996. PV. 96-24. P. 338.
- [6] Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and Electrochromic devices* // Cambridge University Press, New York. 2007.
- [7] Huiberts J.N., Griessen R., Rector J.H. et al // *Nature*. 1996. V. 380. P. 231-234.
- [8] Rougier A. // *Materiaux pour l'énergie*, Amiens. 2009. P. 26-30.
- [9] Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam. 2002. P. 650.
- [10] Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 7.
- [11] Dinh N.N., Oanh N.T.T., Long P.D. et al // *Thin Solid Films*. 2003. V. 423. № 1. P. 70-76.
- [12] Dinh N.N., Quyen N.M., Chung D.N. et al // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. V. 95. № 2. P. 618-623.
- [13] Richardson T.J., Rubin M.D. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. P. 2119-2123.
- [14] Porqueras, Person C., Corbella C. et al // *Solid State Ionics*. 2003. V. 165. P. 131-137.
- [15] Granqvist C.G. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. V. 60. P. 201.
- [16] Deb S.K. // *Philosophical Magazine*. 1973. V. 27. P. 801-822.
- [17] Kuypers A.D., Spec C.I.M.A., Linden J.L. et al // *Surf. Coat. Technol.* 1995. V. 74-75. P. 10-33.
- [18] Beni S., Manfredi M., Salviati G. // *Solid State Commun.* 1980. V. 70. P. 203.
- [19] Craigen D., Mackintosh A., Hickman J., Colbow K. // *Electrochemical Society*. 1986. V. 133. P. 15-29.
- [20] Vroon Z.A.E.P., Spee C.I.M.A. // *Non-Crystalline Solids*. 1997. V. 218. P. 189-195.
- [21] Yanovskaya M.I., Obvintseva I.E., Kessler V.G. et al // *Non-Cryst. Solids*. 1990. V. 124. P. 155-166.
- [22] Biswas P.K., Pramanika N.C., Mahapatra M.K. et al // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 4429-4432.
- [23] Meda L., Breitkopf R.C., Haas T.E., Kirss R.U. // *Thin Solid Films*. 2002. V. 402. № 12. P. 126-130.

- [24] Beydaghyan G., Bader G., Ashrit P.V. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 8. P. 1646-1650.
- [25] Nagayama H., Honda H., Kawahara H.A // Electrochemical Society. 1988. V. 135. P. 2013-2016.
- [26] Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение оксидных функциональных материалов. М.: Ком. Книга. 2006. 288 с.
- [27] Barnard R., Randell C.F., Tye F.L. // Electroanal. Chem. 1981. V. 117. P. 87-99.
- [28] Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 1079-1083.

Electrochromic Oxide Materials

Andrei L. Belousov and Tamara N. Patrusheva

Siberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The paper discusses the theoretical basis of electrochromism, the concept of electrochromic devices and materials that can be used to create them. Most attention is paid to oxide materials such as WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Cr_3O_8 , NiO , MoO_3 . Characteristics of these materials and their preparation methods are shown. The paper presents experimental data on the nickel oxide thin films production using a solution method to be applied without vacuum equipment. It is shown that the obtained and investigated electrochromic material changes the light transmittance upon application of a voltage and can cycling the processes of darkening and discoloration for a long time.

Keywords: electrochromism, chromophores, metal oxides, electrochromic devices.
