

УДК 544.08

**В.В. Сорокин, О.С. Оленева, Е.Л. Нодова,
Н.А. Шастова, Д.В. Крыльский**

*ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»;
ул. 9 Мая, д. 7А, г. Дубна Московской области, 141980; vladimir.sorokin@niipa.ru*

**УСТАНОВКА И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ И РАСЧЕТОВ ОСНОВНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ***Получена 1 июля 2010 года**Опубликована 29 июля 2010 года*

02.00.04 – физическая химия

Создана экспериментальная установка, позволяющая проводить оптико-электрические измерения электрохромных устройств (ЭХУ) на предмет определения их электрических и оптических характеристик: времени окрашивания и обесцвечивания, максимального значения оптической плотности, длины волны в максимуме поглощения, изменения пропускания, прошедшего через образец за время окрашивания/обесцвечивания заряда, электрохромной эффективности. Для обработки экспериментальных данных и расчетов основных параметров создано программное обеспечение «ChromCalc».

Ключевые слова: Электрохромный, электрохромная эффективность, соли дипиридиния, WO_3 , электрохромное устройство, электрохромизм.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные устройства создаются на основе материалов, способных изменять цвет в результате окислительно–восстановительной реакции или под воздействием электрического тока и представляют большой интерес во многих областях [1].

Можно выделить три основных типа продукции, в производстве которой применение электрохромных материалов представляет особый коммерческий интерес: дисплеи, автомобильные зеркала заднего вида и окна. Каждое изделие имеет свои уникальные требования. Так, для производства электрохромных окон требования в скорости переключения цвета наименее жёсткие и составляют от 10 до 10^4 секунд. Скорость переключения для зеркал – от 1 до 10 секунд, а для дисплеев – от 0,1 до 10 секунд. Требования

по спектральному диапазону: для окон – 350–2000 нм, для зеркал и дисплеев – 400–700 нм. Требования к удельному заряду для окон составляют величину в 20–40 мКл/см², для зеркал и дисплеев – 2–20 мКл/см² [2].

Одной из наиболее важных характеристик электрохромных устройств является электрохромная эффективность (η). Она представляет собой отношение изменения оптической плотности при определённых длинах волн к удельному заряду (q , Кл/см²) [3]:

$$\eta(\lambda) = \Delta D(\lambda)/q$$

Электрохромная эффективность в длине волны, соответствующей максимальному поглощению, для различных устройств может составлять 50–200 см²/Кл.

Целью работы было создание принципиальной схемы и методики исследования электрохромных устройств на предмет определения их электрических и оптических характеристик: времени окрашивания и обесцвечивания, максимального значения оптической плотности, длины волны в максимуме поглощения, изменения пропускания, прошедшего через образец за время окрашивания/обесцвечивания заряда и электрохромной эффективности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Световой луч от источника (1), прошедший через образец (3) регистрируется с помощью датчика (5) спектрометра «OceanOptics» (8). Схема подключения исследуемого образца к источнику питания и осциллографу показана на рисунке 2. Ток, протекающий через образец, вызывает падение напряжения на резисторе, подаваемое на вход осциллографа «LeCroy». Сопротивление резистора выбирается таким образом, чтобы его величина была значительно

меньше сопротивления образца. Для уменьшения влияния шумов перед входом осциллографа расположен конденсатор.

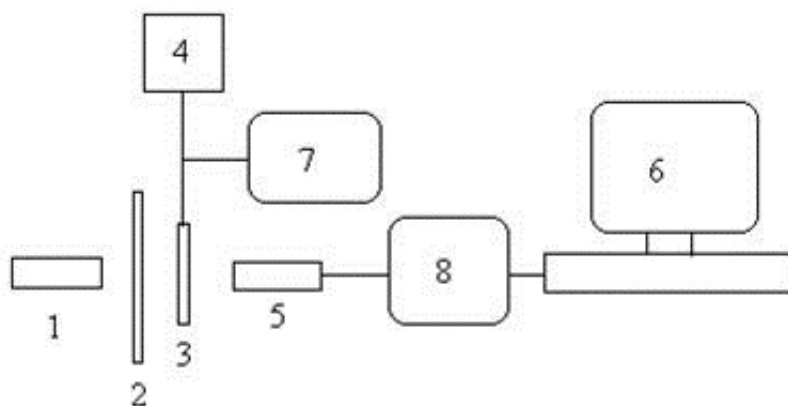


Рис.1. Схема экспериментальной установки для испытаний ЭХУ:

- 1 – Источник света
- 2 – Фильтр
- 3 – Образец
- 4 – Источник постоянного напряжения
- 5 – Датчик спектрометра
- 6 – Персональный компьютер
- 7 – Осциллограф
- 8 – Спектрометр

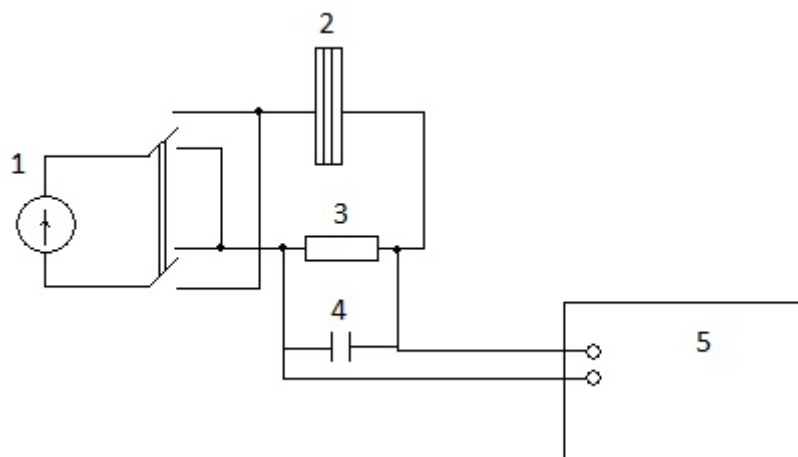


Рис.2. Схема подключения исследуемого образца к источнику питания и осциллографу:

- 1 – Источник питания
- 2 – Образец
- 3 – Резистор
- 4 – Конденсатор
- 5 – Осциллограф

Данные, регистрируемые на осциллографе, представляют в виде зависимости тока, пропущенного через образец, от времени. Последнюю используют для расчета заряда, прошедшего через образец за время окрашивания и/или обесцвечивания, и электрохромной эффективности.

Для расчетов изменения пропускания и оптической плотности изначально снимается спектр неокрашенного образца $I_0(\lambda)$. Последующая съемка спектров проводится через равные промежутки времени в ходе эксперимента. В результате программа сохраняет данные, в которых содержится информация об интенсивности света, прошедшего через постепенно окрашиваемый образец, за вычетом интенсивности света, прошедшего через неокрашенный образец, т.е. $I(\lambda) - I_0(\lambda)$.

Электрохромная эффективность, контраст и время окрашивания (обесцвечивания) определяются при помощи программного обеспечения «ChromCalc», разработанного для расчета характеристик ЭХУ. Вычисления проводятся на основании результатов измерений пропускания образца, спектров поглощения и зависимости тока от времени.

Времена окрашивания (τ_c) и обесцвечивания (τ_b) определяются на основе зависимости изменения оптической плотности от времени ($D(t)$). Окрашивание (обесцвечивание) считают полным по достижении значения оптической плотности 90% от предельной величины.

Контраст (изменение пропускания) ΔT [%] рассчитывается как в максимуме поглощения (1), так и интегрально (2).

$$\Delta T_{max} = T_0 - T = 1 - (I / I_0) (\times 100\%) \quad (1)$$

$$\Delta T_{int} = 1 - \int (I / I_0) d\lambda (\times 100\%), \quad (2)$$

где I и I_0 – световые потоки, прошедшие через устройство в окрашенном и в бесцветном состоянии, соответственно. Интегрирование проводится по всему видимому диапазону длин волн (400 – 700 нм).

Электрохромная эффективность η [см²/Кл] рассчитывается как в максимуме поглощения (3), так и интегрально по всему видимому диапазону длин волн (4).

$$\eta_{max} = \Delta D \times S / q = (D - D_0) \times S / \int i dt \quad (3)$$

$$\eta_{int} = \int (D - D_0) d\lambda \times S / \int i dt, \quad (4)$$

где D , D_0 – оптическая плотность окрашенного и неокрашенного изделия, соответственно;

S – площадь рабочего слоя, см²;

q – пропущенный заряд, Кл;

i – сила тока, А;

t – время, с.

Интегрирование проводится по времени пропускания тока, а для оптической плотности – по видимому диапазону длин волн.

Программа «ChromCalc» в ходе расчетов также строит временные зависимости тока, пропущенного через образец; заряда, прошедшего через образец за время окрашивания/обесцвечивания; изменения оптической плотности и пропускания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Созданная система испытывалась для исследования двух основных типов электрохромных материалов.

Органические системы на основе производных четвертичных солей дипиридиния приобретают яркую окраску при восстановлении. На их основе могут быть собраны электрохромные устройства (ЭХУ) [4,5].

Из неорганических систем, использующихся при создании ЭХУ, наиболее изученными и часто используемыми являются системы на основе твёрдого оксида вольфрама. У этих устройств обеспечивается обратимый

переход окраски при смене полярности подаваемого на образец электрического напряжения [6].

Объектом исследований являлись образцы электрохромных покрытий, нанесенные на подложки из стекла.

Ниже приведены результаты для нескольких ЭХУ, характеристики которых определялись описанным выше методом.

1,1'-бис(пара-цианофенил)-4,4'-бипиридина дихлорид (рис. 2) проявлял в электрохромном устройстве зелёную окраску.

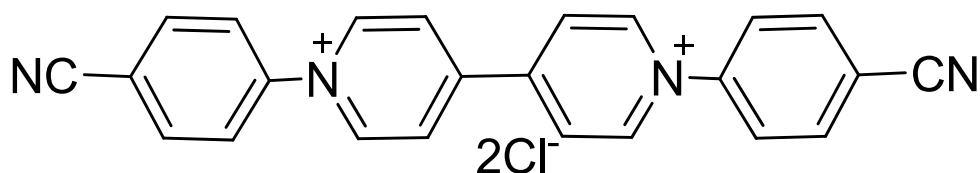


Рис.2. 1,1'-бис(пара-цианофенил)-4,4'-бипиридина дихлорид

Устройство было собрано путём помещения раствора виологена между двумя стёклами площадью 4 см² с проводящим слоем смешанного оксида индий-олово (ITO).

Проводящий слой наносили на стеклянные подложки путём магнетронного напыления из мишени In/Sn (9:1) с дальнейшим отжигом до ITO [7].

В результате испытаний ЭХУ были получены зависимости оптической плотности (рис. 4), пропускания (рис. 5) и тока, пропущенного через образец, от времени (рис. 6).



Рис.4. Зависимость интегральной оптической плотности (1) и оптической плотности при длине волны в максимуме поглощения от времени (2) для ЭХУ с 1,1'-бис(пара-цианофенил)-4,4'-бипиридина дихлоридом.

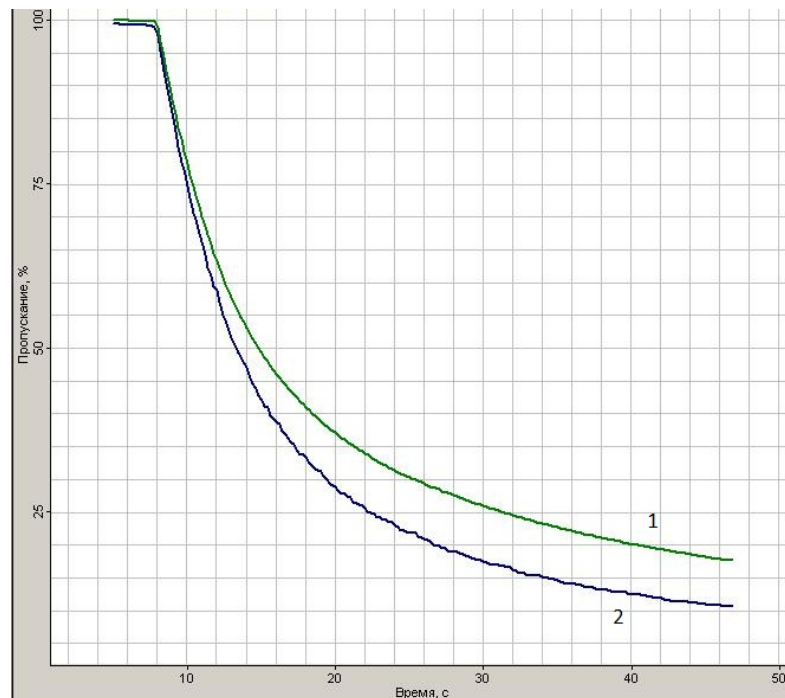


Рис.5. Зависимость интегрального пропускания (1) и пропускания при длине волны в максимуме поглощения от времени (2) для ЭХУ с 1,1'-бис(пара-цианофенил)-4,4'-бипиридина дихлоридом.

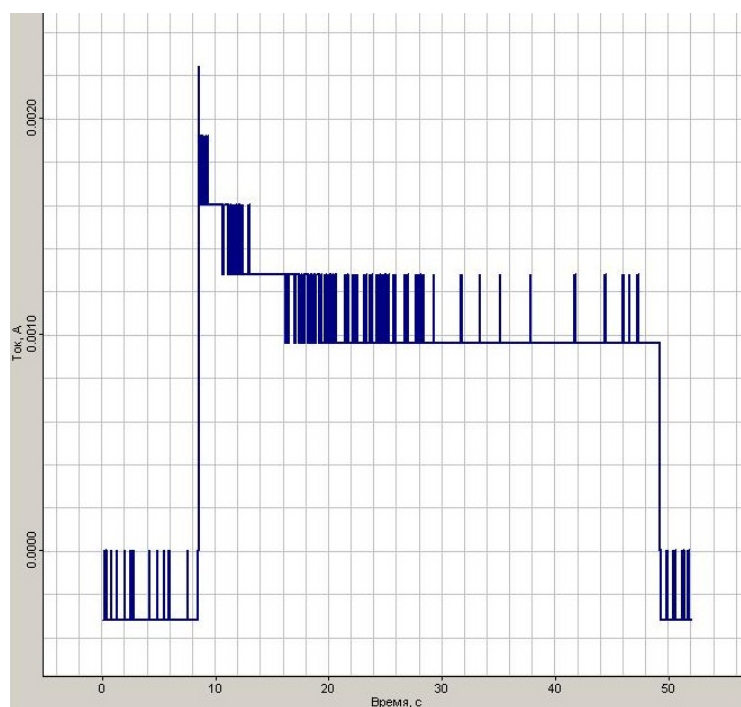


Рис.6. Зависимость тока, пропущенного через образец, от времени для ЭХУ с 1,1`– бис(пара–цианофенил)–4,4`–бипиридина дихлоридом.

В результате расчетов получены следующие характеристики:

Максимальное значение оптической плотности $D_{max} = 0,754$;

Время окрашивания $\tau_{90с} = 30,4$ с;

Длина волны в максимуме поглощения $\lambda = 571$ нм;

Изменение пропускания в максимуме поглощения $\Delta T_{max} = 88,8\%$;

Изменение интегрального пропускания $\Delta T_{int} = 82,2\%$;

Заряд, пропущенный через образец за время окрашивания $q = 0,023$ Кл;

Электрохромная эффективность в максимуме поглощения $\eta_{max} = 165,8$ см²/Кл;

Интегральная электрохромная эффективность $\eta_{int} = 128,5$ см²/Кл.

Плётки оксида вольфрама (WO₃) проявляли в электрохромном устройстве синюю окраску. Плёнки WO₃ на стёклянных подложках с проводящим слоем ИТО получали методом dip-coating из спиртового золя производного пероксовольфрамовой кислоты с добавлением дигидрата

щавелевой кислоты [8]. Между плёнками помещался слой электролита. Площадь стеклянных подложек составляла 10 см^2 .

В результате испытаний ЭХУ были получены зависимости оптической плотности (рис. 7), пропускания (рис. 8) и тока, пропущенного через образец, от времени (рис. 9).

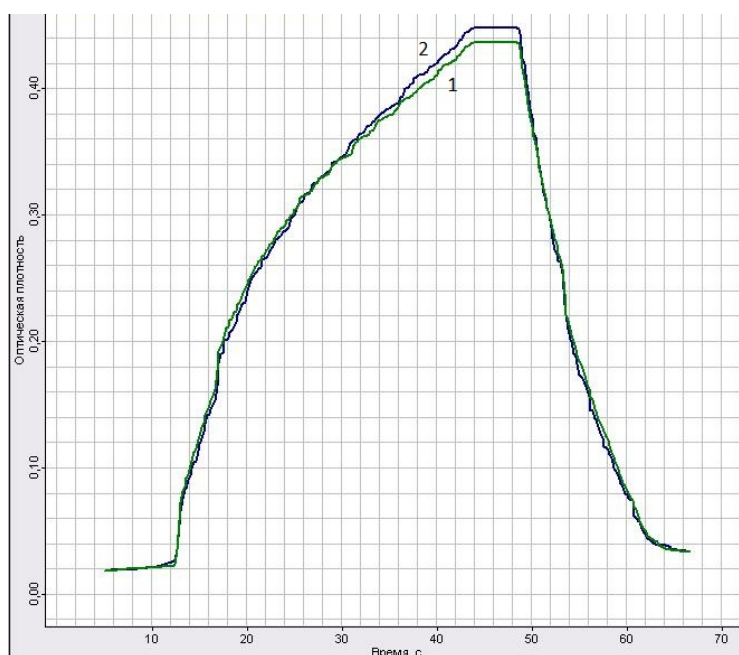


Рис.7. Зависимость интегральной оптической плотности (1) и оптической плотности при длине волны в максимуме поглощения от времени (2) для ЭХУ с WO_3 .

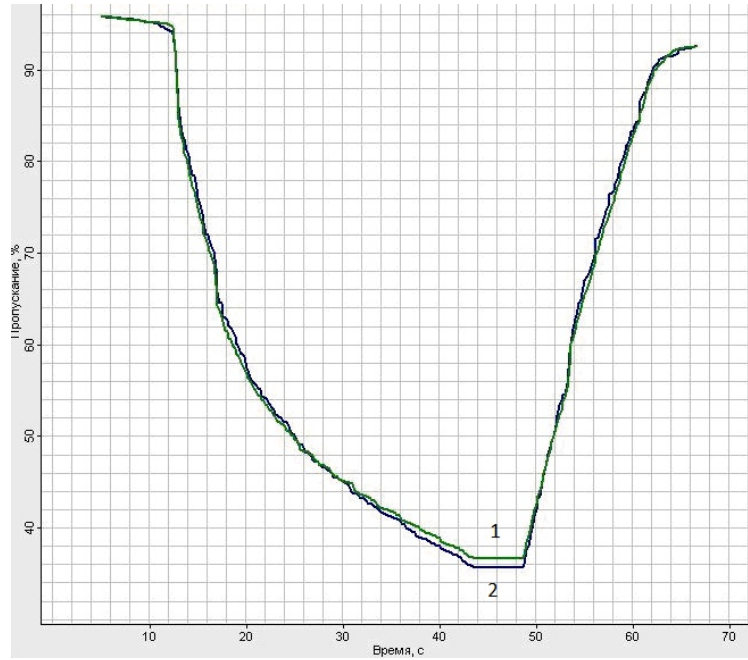


Рис.8. Зависимость интегрального пропускания (1) и пропускания при длине волны в максимуме поглощения от времени (2) для ЭХУ с WO_3 .

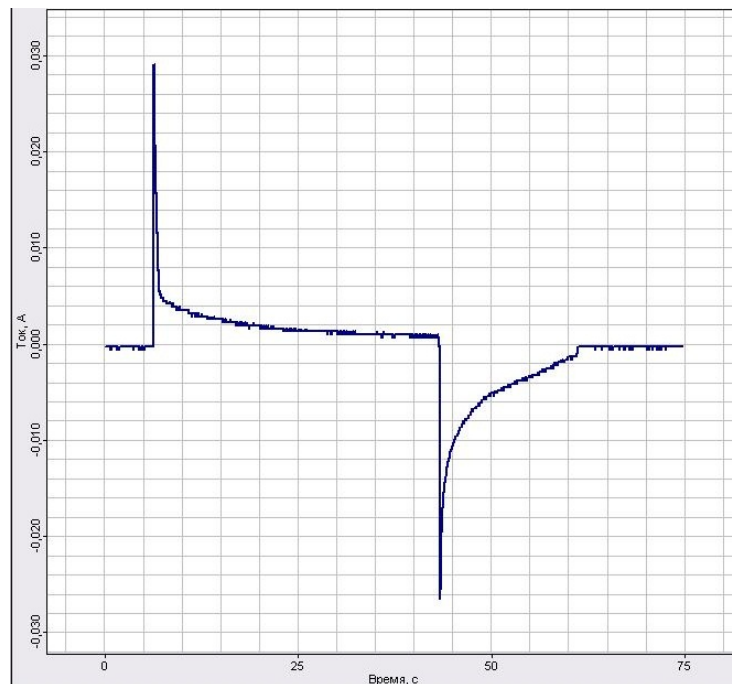


Рис.9. Зависимость тока, пропущенного через образец, от времени для ЭХУ с WO_3 .

В результате расчетов получены следующие характеристики:

Максимальное значение оптической плотности $D_{max} = 0,436$;

Время окрашивания $\tau_{90c} = 25,5$ с;

Время обесцвечивания $\tau_{90b} = 12,2$ с;

Длина волны в максимуме поглощения $\lambda = 647$ нм;

Изменение пропускания в максимуме поглощения $\Delta T_{max} = 60,2\%$;

Изменение интегрального пропускания $\Delta T_{int} = 59,3\%$;

Заряд, пропущенный через образец за время окрашивания $q = 0,055$ Кл;

Электрохромная эффективность в максимуме поглощения $\eta_{max} = 85,9$ см²/Кл;

Интегральная электрохромная эффективность $\eta_{int} = 83,5$ см²/Кл.

ВЫВОДЫ

Создана экспериментальная установка, включающая в себя спектрометр, двулучевой осциллограф и персональный компьютер, позволяющая регистрировать в непрерывном режиме изменение спектра поглощения электрохромных устройств в зависимости от пропущенного заряда. Разработано программное обеспечение для расчёта электрохромной эффективности, контраста, времени окрашивания/обесцвечивания на основе экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monk P., Mortimer R., Rosseinsky D. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. Weinheim, 1995
2. David Rauh R. *Electrochromic windows: an overview* // *Electrochimica Acta*. 1999. № 44. P. 3165–3176
3. Gaupp C. L., Welsh D. M., David Rauh R., Reynolds J. R. *Composite Coloration Efficiency Measurements of Electrochromic Polymers Based on 3,4-Alkylenedioxythiophenes* // *Chem. Mater.* 2002. № 14 (9), P. 3964–3970

4. Электрохромный состав. Патент 2079864 Рос. Федерация. № 95109357/04; заявл. 06.06.95 ; опубл. 20.05.97, 1–3 с.

5. Электрохромный состав и способ изготовления устройства на основе такого состава: пат. 2144937 Рос. Федерация. № 99115958/04 ; заявл. 29.07.99 ; опубл. 27.01.00, 3–4 с.

6. Krasovec U., Georg Anneke, Georg Andreas, Volker W., Luther J., Topic M. Performance of a solid–state photoelectrochromic device // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2004. № 84. P. 369–380.

7. Howson R. P., Ridge M. I. Deposition of transparent heat–reflecting coatings of metal oxides using reactive planar magnetron sputtering of a metal and/or alloy // Thin Solid Films. 1981. № 77. P. 119–125.

8. Deepa M., Rashmi Sharma, Basu A., Agnihotry S.A. Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol–gel derived amorphous electrochromic WO₃ films // Electrochimica Acta. 2005. № 50. P. 3545–3555.