

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ИЛЛЮМИНАТОРАХ С ДИНАМИЧЕСКИМ ЗАТЕМНЕНИЕМ

Жидик Ю.С.* , Троян П.Е. , Воронюк Е.Е.*****

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
ТУСУР, проспект Ленина, 40, Томск, 634050, Россия*

** e-mail: zhidikyur@mail.ru*

*** e-mail: p.e.troyan@mail.ru*

**** e-mail: lightofnight93@rambler.ru*

Описаны перспективы применения иллюминаторов с динамическим затемнением на основе электрохромных устройств (ЭХ-устройств). Приводятся результаты исследования электрохромных устройств, выполненных на основе WO_3 и $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$. Показано, что наиболее оптимально электрохромное устройство, выполненное на основе $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ с толщиной покрытия 400 нм, коэффициент пропускания которого в видимом диапазоне при приложении разности потенциалов в 1,5 В изменяется с 68 до 21% в течение 3 с.

Ключевые слова: авиационная техника, тонкопленочные покрытия, триоксид вольфрама, берлинская лазурь, электрохромное устройство.

В настоящее время на рынок выходят совершенно новые типы самолетов гражданского назначения [1]. Это обусловлено требованиями авиакомпаний, которым необходимы самолеты не только с принципиально новыми экономическими и техническими характеристиками, но и с более высоким уровнем комфорта для пассажиров по климату и уровню шума, по общему эстетическому впечатлению от интерьера салона, по удобству размещения пассажиров. В качестве таких нововведений в последнее время востребованы иллюминаторы с дина-

ческим затемнением (рис. 1), применяемые, например, в самолетах Boeing 787 Dreamliner [2] и E1000 Epic [3]. Функциональным элементом в таких иллюминаторах является электрохромная панель. Благодаря применению электрохромных материалов, такая панель позволяет изменять прозрачность до полного затемнения менее чем за 5 с, предотвращая попадание яркого света внутрь салона и почти полностью блокируя инфракрасное и ультрафиолетовое излучение.

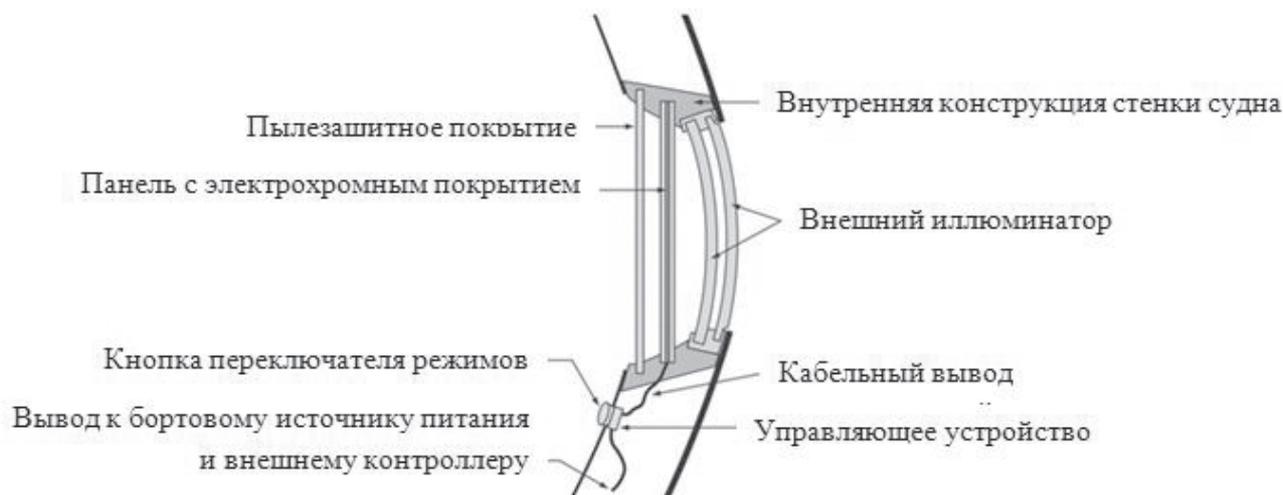


Рис. 1. Конструкция иллюминатора с динамическим затемнением

Существует довольно много вариантов электрохромных панелей, типичная структура которых схематически представлена на рис. 2. Она состоит из двух оптически прозрачных электродов, на один из которых нанесен электрохромный слой, на другой — слой, генерирующий ионы. Обязательным условием является наличие электролита между электродами, который может быть жидким, полимерным или твёрдым.

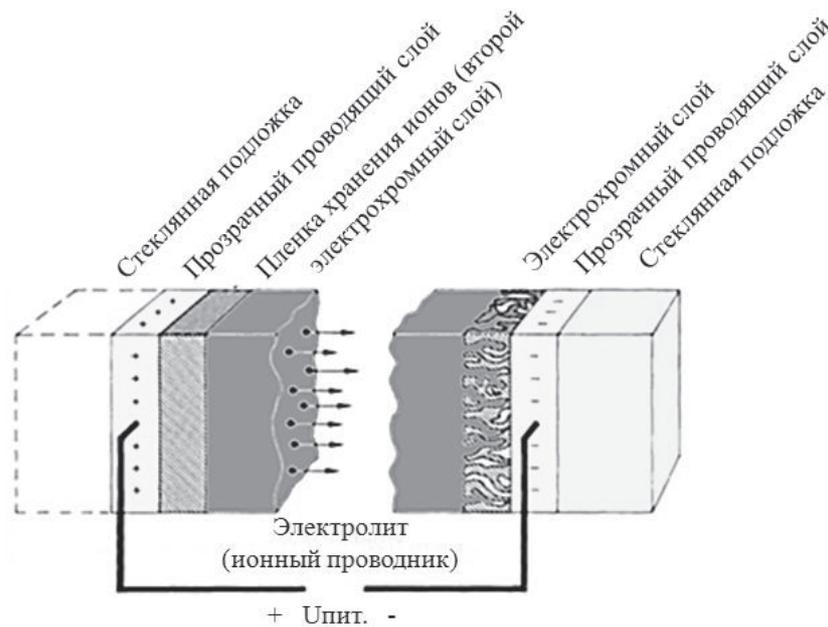


Рис. 2. Базовая конструкция ЭХ-устройства. Стрелками показано перемещение положительных ионов под действием электрического поля [4]

При подаче напряжения на анод генерируются положительно заряженные ионы, которые перемещаются в электрохромный слой. В результате катодной реакции электрохромный слой окрашивается, причем чем дольше процесс или его интенсивность (приложенное напряжение), тем более темную окраску принимает электрохромный слой. При изменении полярности происходят обратные процессы, приводящие к обесцвечиванию электрохромного слоя. При снятии питания с электродов электрохромный слой остается окрашенным с такой интенсивностью, которая наблюдалась на момент снятия напряжения, — в этом проявляется эффект памяти.

Электрохромизм встречается во многих органических и неорганических веществах, однако многочисленные исследования показали, что наилучшими электрохромными материалами являются цианоферраты переходных металлов и оксид вольфрама WO_3 , который также находит применение при производстве смарт-окон.

В данной статье описывается создание, исследование и сравнение характеристик электрохром-

ных устройств на основе неорганических материалов, что является актуальной прикладной задачей. Цель работы — исследование характеристик ЭХ-устройств на основе неорганических материалов, таких, как триоксид вольфрама и гексацианоферрат железа. Сравнялись характеристики электрохромных устройств: рабочее напряжение, время окрашивания-обесцвечивания и оптическая плотность

(мера ослабления проходящего света, соответствующего длине волны 550 нм).

Структура исследуемых ЭХ-ячеек на основе триоксида вольфрама приведена на рис. 3. В качестве оптически прозрачных электродов использовались пленки ИТО с поверхностным сопротивлением $10 \text{ Ом}/\square$ при толщине 110 нм, напыленные на очищенные стеклянные подложки по разработанной нами и описанной в [5] технологии. Технология включает в себя реактивное магнетронное распыление мишени $In(90\%)/Sn(10\%)$ в кислородосодержащей атмосфере, конденсацию окисленных атомов индия и олова на подложке и высокотемпературный отжиг напыленных пленок в едином вакуумном цикле.

Триоксид вольфрама толщиной 200 нм напылялся на пленку ИТО методом магнетронного распыления вольфрамовой мишени в атмосфере кислорода. В качестве жидкого электролита для этого электрохромного слоя использовался один из самых распространенных электролитов на основе водного раствора серной кислоты, смешанной с изопропиловым спиртом в различных пропорциях. Харак-

Рис. 3. Конструкция ЭХ-устройств на основе WO_3

теристики полученных ЭХ-устройств представлены в табл. 1.

Полученные результаты применения электролита различного состава в исследуемых ЭХ устройствах на основе WO_3 позволили сделать следующие выводы:

1) с увеличением концентрации в электролите серной кислоты снижается рабочее напряжение и уменьшается пороговое время окрашивания-обесцвечивания;

2) оптическая плотность устройства уменьшается с повышением концентрации серной кислоты в электролите, что связано с быстрым стравливанием слоя триоксида вольфрама;

3) время окрашивания-обесцвечивания и количество рабочих циклов (не более 10) недостаточны для успешного практического применения.

Далее были изготовлены и исследованы ЭХ-устройства на основе $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ (берлинской лазури) со структурой, представленной на рис. 4. В качестве прозрачных контактов, как и в предыдущем случае, использовались пленки ИТО с такими же значениями толщины и удельного поверхностного сопротивления. Пленки берлинской лазури получали методом электрохимического осаждения из раствора, содержащего HCl , $K_3(Fe(CN)_6)$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Толщина пленок варьировалась в зависимости от времени осаждения и подаваемого на-

Таблица 1

Характеристики ЭХ-устройств на основе WO_3

Состав электролита	Рабочее напряжение, В	Время окрашивания-обесцвечивания, с	Оптическая плотность
2,5% H_2SO_4 / 37,5% H_2O / 60% C_3H_8O	10	35	1,05
5% H_2SO_4 / 35% H_2O / 60% C_3H_8O	6	17	1,238
10% H_2SO_4 / 30% H_2O / 60% C_3H_8O	5	15	0,799



Рис. 4. Структура ячейки ЭХ-устройства на основе берлинской лазури

пряжения. В качестве электролита использовался раствор KCl в воде, поскольку данный раствор является химически нейтральным, а размеры иона калия ($r = 1,25 \text{ \AA}$) позволяют ему легко проникать в полости кристаллической решетки берлинской лазури, постоянная которой равна $3,2 \text{ \AA}$.

Для данного типа устройств было исследовано влияние толщины берлинской лазури, а также концентрации электролита на его характеристики (табл. 2).

за счет сил кулоновского взаимодействия между ионом и его окружением. Количество циклов окрашивания/обесцвечивания также уменьшается вследствие увеличения количества катионов калия, влияние которых рассмотрено ниже.

Важным параметром электрохромного устройства является количество циклов обесцвечивания-окрашивания, т. е. своеобразное «время жизни» электрохромного устройства. Необходимо отметить, что после проведения одного такого цикла устрой-

Таблица 2

Сравнение характеристик полученных ЭХ-устройств с различными толщинами электрохромного покрытия

Толщина, нм	Время окрашивания, с	Коэффициент пропускания (PW) T, %	Оптическая плотность D, отн. ед.
250	1,2	79	1,725
400	3	68	1,93
550	7	13	4,55

С увеличением толщины пленки берлинской лазури возрастает оптическая плотность устройства, поскольку увеличивается количество рассеивающих свет центров, при этом увеличивается и время затемнения. Поэтому при создании электрохромного устройства важно найти компромисс, который будет учитывать все параметры.

Для исследования влияния концентрации электролита на время окрашивания и количество циклов окрашивания/обесцвечивания были изготовлены три устройства с одинаковыми толщинами электрохромного покрытия — 400 нм. Мольные концентрации электролитов составляли 1, 2 и 3 моль/л. Результаты опыта приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение характеристик ЭХ-устройств с различной концентрацией KCl в электролите

Концентрация KCl, моль/л	Время окрашивания, с	Количество циклов окраш./обесцв.
1	3	34
2	7	31
3	14	29

Из табл. 3 видно, что с увеличением концентрации электролита увеличивается время окрашивания. Согласно теории Дебая—Хюккеля—Онзагера [6], с увеличением концентрации уменьшается мольная электрическая проводимость электролита. Это связано с уменьшением скорости ионов вследствие эффектов электрофоретического и релаксационного торможения движения ионов, возникающих

должно сохранять свои оптические свойства. Было предположено, что потеря свойств электрохромного слоя и, как следствие, выход из строя электрохромного устройства связаны с частичным образованием растворимого комплекса берлинской лазури $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$ в процессе циклических редокс (окислительно-восстановительных) процессов, который легко растворяется в водном растворе электролита. В результате этого пленки теряют свою эффективную окраску и становятся тусклыми, а раствор электролита, наоборот, приобретает голубоватый цвет. В работе [7] также сообщается, что нерастворимая форма берлинской лазури может преобразоваться в растворимую, в процессе циклических редокс-реакций, при наличии ионов калия в растворе электролита.

Для проверки данного предположения были сняты колебательные ИК-спектры пленок берлинской лазури в окисленном и восстановленном состояниях. Исследования проводились с использованием спектрометра Фурье «Infracum FT — 801».

На рис. 5 представлен ИК-спектр для окисленного состояния. При окислении ионы калия K^+ деинтеркалируются из пленки под действием потенциала, соединение должно иметь вид $Fe^{III}(Fe^{III}(CN)_6)_3^{+3}$. Однако на ИК-спектре окисленного состояния отчетливо виден пик на частоте 2125 см^{-1} , что соответствует наличию гексацианоферрата калия $K_3(Fe(CN)_6)$ [8]. Из этого можно сделать вывод, что ионы калия, присутствующие в окисленной берлинской лазури, способствуют образованию растворимого комплекса, который впоследствии растворяется в электролите.

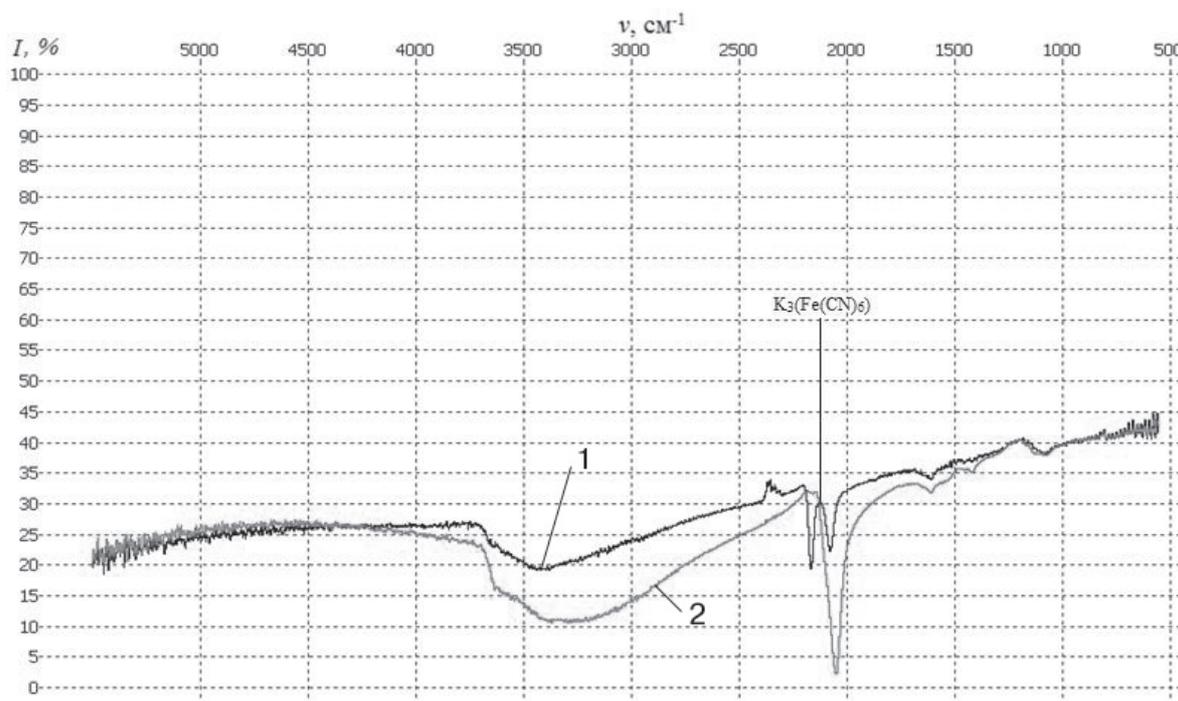


Рис. 5. ИК-спектры берлинской лазури в окрашенном (кривая 2) и окисленном (кривая 1) состояниях

Для уменьшения деградации пленок берлинской лазури возможно введение органических полимерных добавок в фоновый электролит на этапе осаждения, что позволит сохранить электрохромную активность кристаллитов берлинской лазури, стабилизированных внутри полимера.

В табл. 4 приведено сравнение характеристик электрохромных устройств на основе триоксида вольфрама и жидкого электролита на основе серной кислоты.

ки, несмотря на введение гелеобразующей добавки в виде изопропилового спирта.

Выводы

В результате исследования электрохромных устройств на основе WO_3 и $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ установлено, что наиболее эффективными являются устройства на основе $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$. При этом было выяснено, что с увеличением толщины электрохром-

Таблица 4

Сравнительная таблица характеристик ЭХ-устройств на основе берлинской лазури и триоксида вольфрама

ЭХУ на основе	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	WO_3
Электролит	$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Количество циклов	30	8
Время окрашивания, с	3	17
Коэффициент пропускания T (обесцвеченное состояние), %	68	60
Оптическая плотность D, отн. ед.	1,93	1,238
Подаваемый потенциал для окрашивания/обесцвечивания, В	1,5	6

Таким образом, видно, что устройства на основе берлинской лазури имеют лучшие показатели по всем характеристикам. Серная кислота, входящая в состав электролита устройства на основе триоксида вольфрама, существенно ухудшает характери-

сти устройства, как время окрашивания и коэффициент пропускания в обесцвеченном состоянии, что обусловлено замедлением восстановления всех ионов Fe^{3+} до ионов Fe^{2+} . Наиболее оптимальным вари-

антом оказалось электрохромное устройство с толщиной покрытия 400 нм, коэффициент пропускания которого изменялся с 68 до 21% в видимом диапазоне при потенциале 1,5 В в течение 3 с.

Также установлено, что с увеличением концентрации электролита увеличивается время окрашивания/обесцвечивания вследствие уменьшения скорости ионов, что обусловлено увеличением кулоновского взаимодействия между ионами электролита. Наилучшее время окрашивания/обесцвечивания было получено с использованием раствора 1М KCl.

При применении таких устройств в качестве динамического затемнения в иллюминаторах пассажирских самолетов в целом стоит отметить удобство управления, низкое потребляемое напряжение, и высокую скорость затемнения. Существенным недостатком неорганических электрохромных устройств на сегодняшний день является ограниченность количества циклов затемнения-растемнения, из-за чего неорганические электрохромные устройства практически полностью вытеснены с рынка электрохромными устройствами на основе полимеров и жидких кристаллов (Pdlc). Недостатком устройств на основе жидких кристаллов (Pdlc) является то, что они имеют лишь два состояния: полностью прозрачное и полностью затемненное, а это исключает плавную регулировку устройства. Таким образом, электрохромные устройства на основе неорганических материалов имеют большой потенциал для развития и конкуренции на рынке элект-

рохромных устройств, одними из которых являются иллюминаторы с динамической регулировкой затемнения.

Публикация подготовлена в рамках выполнения государственной работы «Обеспечение проведения научных исследований».

Библиографический список

1. *Егер С.М., Матвеев А.М., Шаталов И.А.* Основы авиационной техники. — М.: Машиностроение, 2003. — 720 с.
2. *Чебан А.И.* Первый европейский «Самолет Мечты» прилетел в Украину. URL: <http://alexcheban.livejournal.com/102426.html>
3. Introducing the epic certified E 1000. URL: <http://epicaircraft.com/aircraft>
4. *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam, Elsevier, 1992, 460 p.
5. *Троян П.Е., Сахаров Ю.С., Жидик Ю.С.* Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2014. № 1(31). С. 99-102.
6. *Овчаренко Л.П., Татьяна И.В.* Растворы электролитов. — М.: МГТУ им. Баумана, 2003. — 21 с.
7. *Kellawi H., Rubinstein D.R.* Electrochemical bichromic behavior of ferric ferrocyanide (Prussian blue) in thin film redox processes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1982. № 131, pp. 373-379.
8. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 150 с.

THE STUDY OF ELECTROCHROMIC MATERIALS FOR VIEWPORTS WITH DYNAMIC SHADOWING IMPLEMENTATION

Zhidik Yu.S. *, Troyan P.E. **, Voronyuk E.E. ***

*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
TUSUR, 40, Lenin av., Tomsk, 634050, Russia*

** e-mail: zhidikyur@mail.ru*

*** e-mail: p.e.troyan@mail.ru*

**** e-mail: lightofnight93@rambler.ru*

Abstract

The purpose of this work is to study and compare the characteristics of electrochromic devices based on inorganic materials, such as WO_3 and $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ for using in passenger cabin viewports with dynamic shadowing.

The study of various electrochromic devices structural variants based on these materials revealed that the structure configuration based on $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ allowed obtain the most effective result. Moreover, device characteristics such as the transition time to colored state and the transmittance in the bleached state

deteriorate with increasing thickness of the electrochromic layer due to deceleration Fe^{3+} ions reduction to Fe^{2+} ions. The optimal variant of electrochromic device was the device with the electrochromic coating thickness of 400 nm, which transmittance in the visible range varies from 68 to 21% when the potential difference of 1.5 V was applied for 3 seconds. With the electrolyte concentration increase, the coloring / bleaching time was found to be increased due to reduced velocity of the ions, caused by the increase of the Coulomb interaction between the ions of the electrolyte. The best coloring / bleaching time was obtained by using 1 M KCl solution.

Ease of operation, low power consumption, and high-speed dimming should be noted when such devices are implemented for passenger cabin portholes dynamic shadowing. The major shortcoming of inorganic electrochromic devices today is the limited number of coloring / bleaching cycles. Due to this, the inorganic electrochromic devices are almost completely ousted from the market by electrochromic devices based on liquid crystals and polymers (Pdlc). A disadvantage of the devices based on liquid crystals (Pdlc) is that they have only two states: fully transparent and fully shadowed, which eliminates the continuous adjustment of the device. Thus, electrochromic devices based on inorganic materials have a great potential for development and competition in the market of electrochromic devices, one of which is passenger cabin portholes with dynamic shadowing.

Keywords: aviation materiel, thin-film coating, tungsten trioxide, Prussian blue, electrochromic device.

References

1. Eger S.M., Matveenko A.M., Shatalov I.A. *Osnovy aviatsionnoi tekhniki* (Basics of aircraft engineering), Moscow, Mashinostroenie, 2003, 720 p.
2. Cheban A.I. *Pervyi evropeiskii "Samolet Mechty" priletel v Ukrainu*, available at: <http://alexcheban.livejournal.com/102426.html>
3. *Introducing the epic certified E1000*, available at: <http://epicaircraft.com/aircraft>, 2015.
4. Granqvist C.G. *Handbook of inorganic Electrochromic Materials*, Amsterdam, Elsevier, 1992, 460 p.
5. Troyan P.E., Sakharov Yu.S., Zhidik Yu.S. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki*, 2014, no. 1(31), pp. 99-102.
6. Ovcharenko L.P., Tat'yanina I.V. *Rastvory elektrolitov* (Electrolyte solutions), Moscow, MGTU im. Baumana, 2003, 21 p.
7. Kellawi H., Rubinstein D.R. Electrochemical bichromic behavior of ferric ferrocyanide (Prussian blue) in thin film redox processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, no. 131, pp. 373-379.
8. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 6th Edition. USA, New York, John Wiley & Sons, 2009, 416 p.