



Электрохромные «умные» материалы: дизайн и применение

студенты 1 курса магистратуры:

Можеева Е.А.

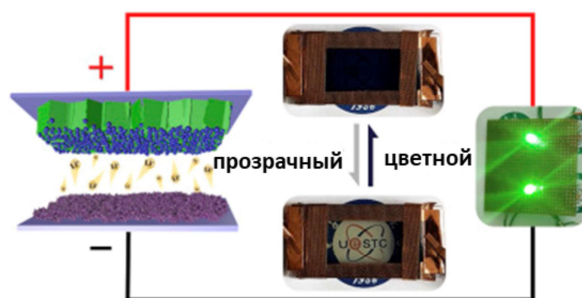
Нестерова В.П.

Одинцова О.В.

Здравствуйтесь, наша команда представляет доклад на тему «Электрохромные «умные» материалы: дизайн и применение».

Электрохромизм

материалы обратимо изменяют оптические свойства посредством окислительно-восстановительных реакций при небольшом внешнем напряжении или токе



Электрохромное устройство с электродами WO_3 и NiO/Pb

2 Wang, Z., Wang, X., Cong, S., Geng, F. & Zhao, Z. Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: A new roadmap for future development. *Materials Science and Engineering R: Reports* 140, (2020). IF = 22,25 spbu.ru

Электрохромизм - это явление, при котором определенные материалы обратимо изменяют свои цвета или оптические свойства посредством окислительно-восстановительных реакций при небольшом внешнем напряжении или токе.

Применение

- Дисплеи
- Интеллектуальные стекла (smart glass)
- Интеллектуальные ткани
- Биосенсоры
- Суперконденсаторы
- Интеграция в другие устройства

Снижение энергопотребления на 50%!

3

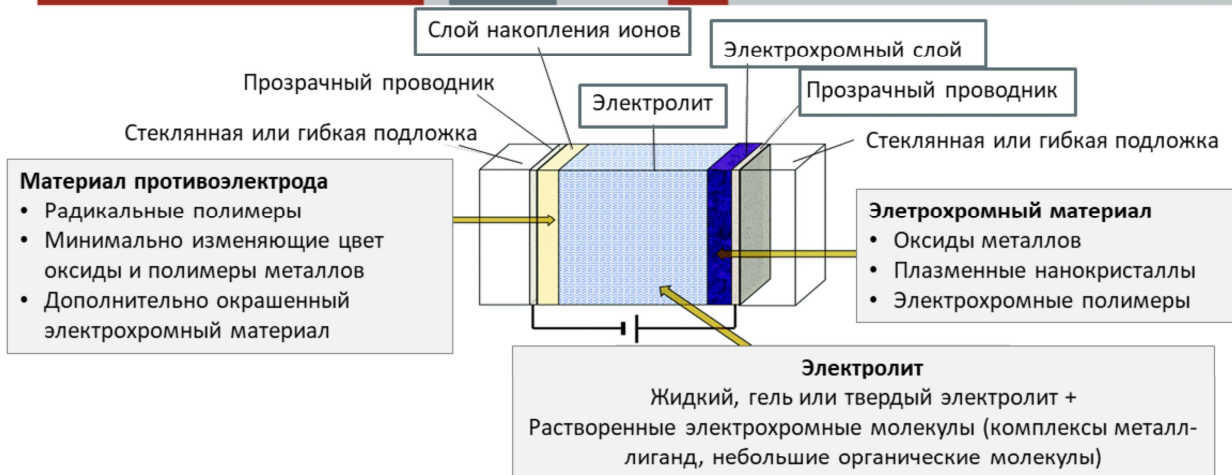
Granqvist, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. Solar Energy Materials and Solar Cells 99, 1–13 (2012). IF = 6,019

spbu.ru

Электрохромизм является активной областью фундаментальных и прикладных исследований, имеет широкий спектр применений, также возможно объединение электрохромной технологии с другими передовыми технологиями. Например, электрохромные устройства могут быть переработаны в ткани или волокна. Можно собирать электрохромные устройства с функциями терморегулирования. Из-за структуры сэндвича и электрохимических принципов электрохромные устройства могут служить в качестве устройств накопления энергии. Они также могут быть интегрированы с устройствами сбора энергии для реализации функциональности с автономным питанием. Кроме того, при конфигурировании структуры электрохромного устройства, если некоторые материалы или сигналы зонда могут влиять на преобразование цвета, может быть разработан электрохромный датчик для обнаружения сигналов с использованием цветowych указаний, видимых невооруженным глазом.

Наибольший интерес представляют так называемые smart glass, или интеллектуальные стекла, ввиду их перспективности в плане энергосбережения. Электрохромные стекла могут привести к значительной экономии энергии. Недавнее исследование, проведенное Национальной лабораторией им. Лоуренса Беркли в США, показало снижение потребления электроэнергии на охлаждение и освещение на ~ 50% в дополнение к снижению максимальной потребности в электроэнергии до 16% для коммерческих зданий.

Механизм действия



Схематическое изображение простейшего электрохромного устройства

4

Li, X., Perera, K., He, J., Gumyusenge, A. & Mei, J. Solution-processable electrochromic materials and devices: Roadblocks and strategies towards large-scale applications. *Journal of Materials Chemistry C* 7, 12761–12789 (2019). IF = 6,641

Cai, G., Wang, J. & Lee, P. S. Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research* 49, 1469–1476 (2016). IF = 21,661

Поговорим подробнее об устройстве электрохромных материалов.

Механизм работы электрохромного материала основан на обратимом изменении цвета, вызванным электрохимическим процессом, которое происходит посредством процесса переноса электрона (окислительно-восстановительная реакция) или применения достаточного электрохимического потенциала. В простейшей форме устройство, содержащее такой электрохромный материал, имеет рабочий электрод, при котором активный материал подвергается электрохромному изменению; противозлектрод, который функционирует в качестве уравнивающего заряд и/или играет роль буферной емкости для накопления ионов; и электролит, поддерживающий ионный транспорт между двумя электродами для формирования электрохимического элемента. Наблюдаемые изменения цвета являются результатом окислительно-восстановительных реакций, происходящих в электрохромном устройстве.

Электрохромные устройства обычно конструируются с многослойными структурами, которые состоят из прозрачного проводника, электрохромного слоя, слоя ионопроводящего электролита и слоя накопления ионов. Гибкая настройка компонентов устройства облегчает изготовление электрохромных устройств.

Оксиды переходных металлов



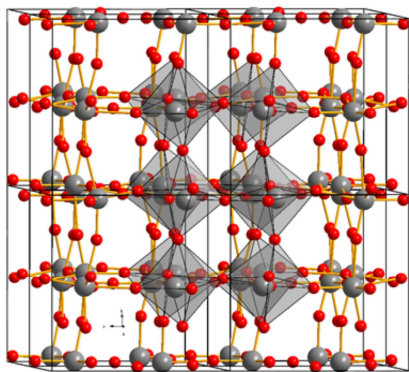
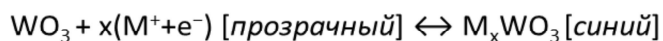
Материал	Реакция процесса окрашивания
Оксид никеля	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ [серый] $\text{NiOH} + \text{Ni}(\text{OH})_2$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$
Оксид ниобия	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + x\text{M}^+ + x\text{e}^-$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ [синий]
Оксид ванадия	$\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{M}^+ + x\text{e}^-$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [синий]
Оксид молибдена	$\text{MoO}_3 + x(\text{M}^+ + \text{e}^-)$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{M}_x\text{Mo}^{\text{VI}}_{(1-x)}\text{Mo}^{\text{V}}_x\text{O}_3$ [синий]
Оксид иридия	$\text{Ir}(\text{OH})_3$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{IrO}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ [темно-синий] $\text{Ir}(\text{OH})_3 + (\text{OH})^-$ [прозрачный] \leftrightarrow $\text{IrO}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ [темно-синий]
Оксид вольфрама	$\text{WO}_3 + x(\text{M}^+ + \text{e}^-)$ [прозрачный] \leftrightarrow M_xWO_3 [синий]

5 Celiesiute, R., Ramanaviciene, A., Gicevicius, M. & Ramanavicius, A. Electrochromic Sensors Based on Conducting Polymers, Metal Oxides, and Coordination Complexes. Critical Reviews in Analytical Chemistry 49, 195–208 (2019). IF=4,325

spbu.ru

Тонкие пленки оксидов металлов широко описываются в литературе благодаря их фотохимической стабильности; большинство органических электрохромных материалов могут быть восприимчивыми к фотохимическому распаду. 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. Цвета большинства переходных оксидов-электрохромов находятся в диапазоне от синего до черного, реже наблюдаются другие цвета. 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. Одну из окислительно-восстановительных реакций каждого из оксидов IrO_2 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , NiO , RhO_2 и WO_3 можно использовать при получении тонкой пленки, что позволяет создать электрохромный переход бесцветный (прозрачный) - цветной.

Оксид вольфрама (VI)



Структура WO_3

- ✓ Электрохромные свойства
- ✓ Циклическая стабильность
- ✓ Долговечность
- ✓ Экологичность

Низкая скорость реакции!

6

Yingdi Shi, Yong Zhang et al., Designed growth of WO_3 /PEDOT core/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties. *Chemical Engineering Journal* 335, 942-951 (2019). IF=5,34

spbu.ru

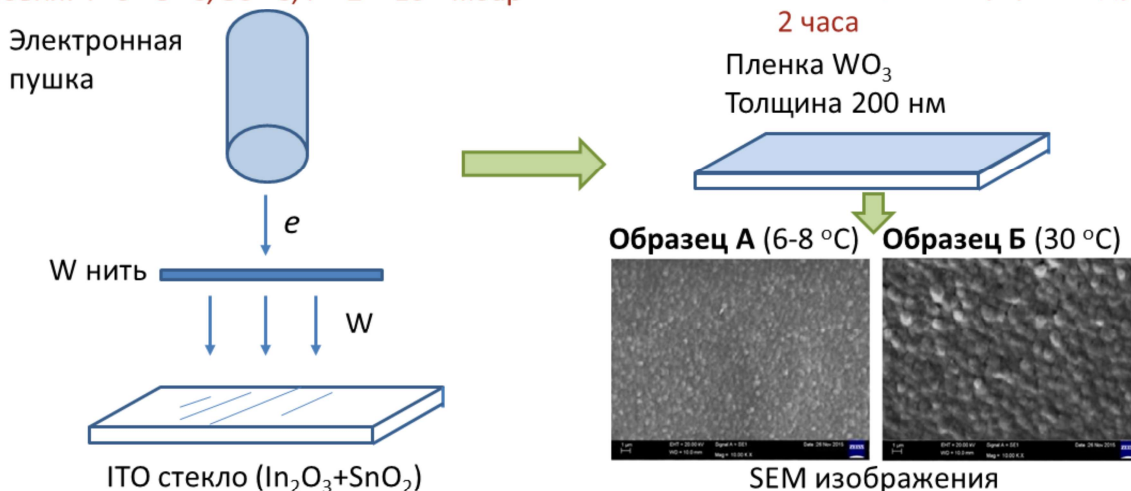
Первое электрохромное устройство было изготовлено на основе оксида вольфрама (VI), кроме того этот материал является наиболее изученным в данной сфере. Электрохромный переход можно описать окислительно-восстановительной реакцией, представленной на слайде.

На слайде представлена структура оксида вольфрама. Оксид представляет собой трехмерную сеть октаэдров WO_6 , расположенных в конфигурации общих углов или граней использования краев, что обеспечивает обильные каналы для транспортировки небольших ионов, способствующих изменению цвета. Тем не менее, скорость реакции WO_3 остается небольшой из-за низкого коэффициента диффузии ионов и длинного пути диффузии.

Эту проблему можно решить изменением метода синтеза или модифицированием материала, что является перспективным направлением, так как эффективность разрабатываемых девайсов напрямую зависит от условий синтеза электрохромных материалов, а также от их структуры и морфологии. В настоящем докладе мы рассмотрим дизайн 0D и 1D-мерных наноматериалов на примере оксида вольфрама и его модификаций с помощью органических и неорганических соединений, а также сравним эти материалы между собой.

Получение пленок WO₃

Условия: T=6 - 8 °C, 30 °C; P= 2 × 10⁻⁴ мбар Условия обжига: T=400°C, атмосфера воздуха, 2 часа



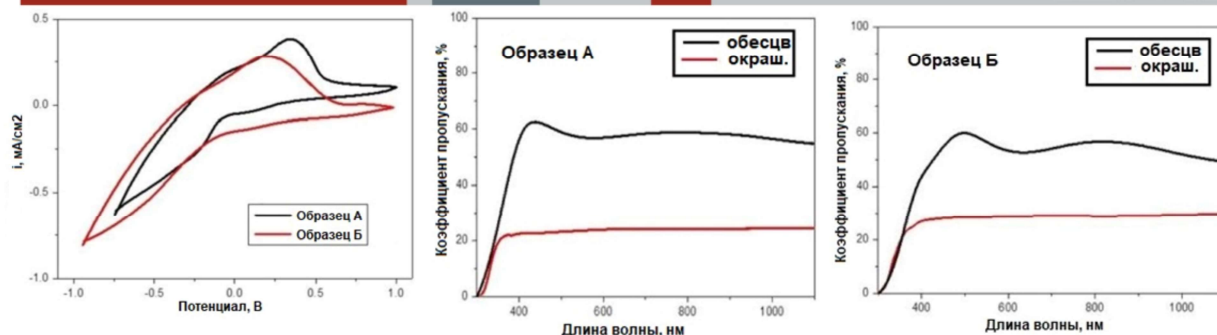
7 M. Bujji Babu, K.V. Madhuri, Synthesis and electrochromic properties of nanocrystalline WO₃ thin films. Physica B:Condensed Matter 584, 412068 (2020). IF=1,874

Тонкие пленки оксида вольфрама были получены на ITO стекле методом испарения электронным пучком при разных температурах 6-8 °C и 30 °C.

Пленки оксида вольфрама выдерживались в атмосфере кислорода при давлении 2·10⁻⁴ мбар. Толщина пленок составила 200 нм. Далее полученные пленки обжигали при температуре 400 °C в атмосфере воздуха на протяжении 2 часов. Таким образом были получены два образца пленок при различных температурах (А 6-8 °C, Б 30 °C).

Для изучения морфологии полученных пленок были получены SEM изображения. Как видно из рисунка, для образца А наблюдается равномерное распределение маленьких нанокристаллов, равномерно покрывающих всю площадь поверхности. Для образца Б характерно наличие сферических зерен размером 135 нм.

Электрохромные и электрохимические свойства пленок WO₃



Циклическая вольтамперограмма

Спектры пропускания

Образец	Эффективность окрашивания, (см ² /Кл)
A	72,60
Б	58,32

8 M. Bujji Babu, K.V. Madhuri, Synthesis and electrochromic properties of nanocrystalline WO₃ thin films. Physica B: Condensed Matter 584, 412068 (2020). IF=1,874

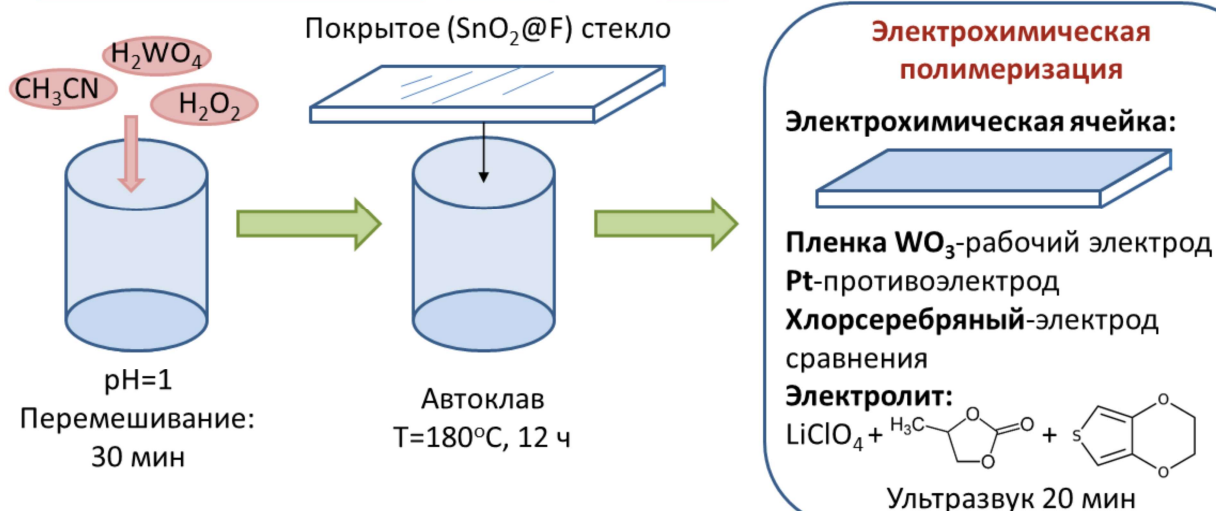
Для изучения электрохимических свойств пленок были зарегистрированы циклические вольтамперограммы, представленные на данном слайде. В процессе регистрации каждого цикла происходило изменение цвета пленки. Так, при наложении отрицательного потенциала пленка изменяла свой цвет с прозрачного на голубой. Данный эффект связан с процессом восстановления WO₃. Процесс окисления начинается при потенциале -0,25 В и пик наблюдается в области 0,37 В.

Также был установлен коэффициент пропускания для обоих образцов в окрашенном и бесцветном состоянии и оценена электрохромная обратимость и эффективность окрашивания пленки.

Эффективность окрашивания является еще одним важным фактором для электрохромных материалов при оценке корреляции между изменением цвета и количеством введенных зарядов.

Из полученных данных было установлено, что для образца А наблюдается наибольшая эффективность окрашивания и высокая электрохромная обратимость, что обусловлено нанокристаллической структурой образца.

Получение пленок из WO₃/PEDOT наностержней



9

Yingdi Shi, Yong Zhang et al., Designed growth of WO₃/PEDOT core/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties. *Chemical Engineering Journal* 335, 942-951 (2019). IF=5,34

spbu.ru

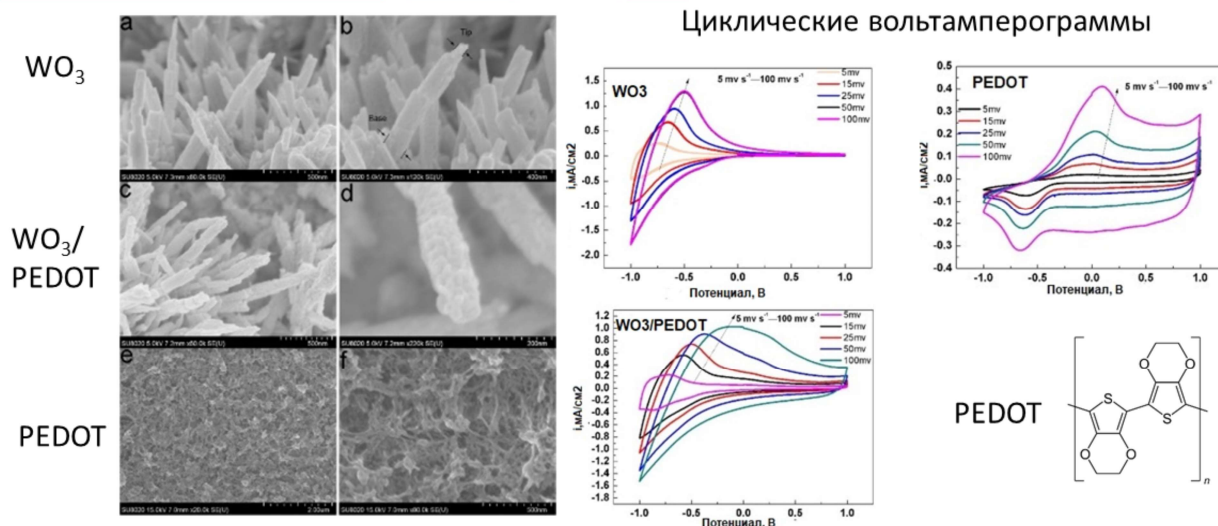
Авторы следующей статьи модифицируют оксид вольфрама с помощью органического проводящего полимера- PEDOT (поли(3,4-этилендиокситиофен)), обладающего высокой эффективностью окраски и коротким временем отклика, получая при этом наностержни.

Синтез включает в себя 2 этапа: создание наностержней оксида вольфрама и их последующее покрытие пленкой PEDOT.

Вольфрамовую кислоту растворяли в перекиси водорода с последующим добавлением ацетонитрила при перемешивании. Далее к раствору добавляли 6 М соляную кислоту для достижения pH=1. Перемешивание продолжали в течение 30 минут, после чего раствор помещали в автоклав и опускали в него предварительно очищенное FTO стекло. Автоклав нагревали при температуре 180 °С в течение 12 часов, после чего полученную пленку промывали деионизованной водой и просушивали в атмосфере азота.

Для дальнейшей модификации органическим соединением использовали метод электрохимической полимеризации с использованием трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего электрода выступает FTO стекло, снабженное наностержнями оксида вольфрама, а в качестве противоэлектрода и электрода сравнения выступают платиновая проволока и серебряный электрод соответственно. Для формирования электролита, пропиленкарбонат выдерживался в растворе перхлората лития (LiClO₄) и EDOT в ультразвуковой бане в течение 20 минут.

Электрохимические свойства WO₃/PEDOT наностержней



10 Yingdi Shi, Yong Zhang et al., Designed growth of WO₃/PEDOT core/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties. *Chemical Engineering Journal* 335, 942-951 (2019). IF=5,34

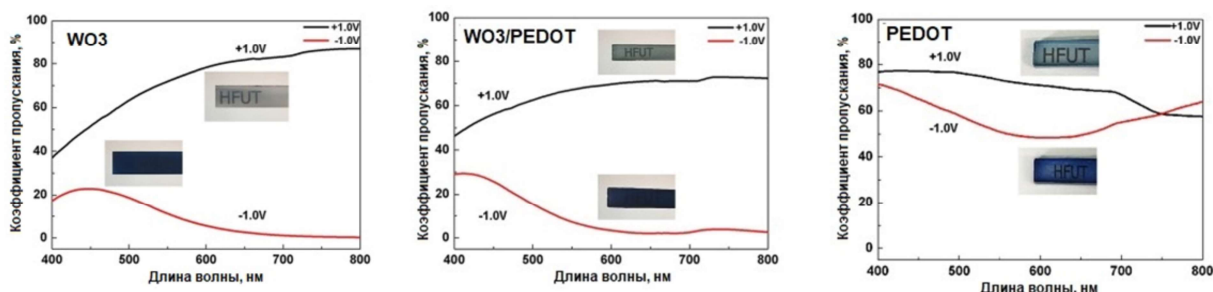
spbu.ru

Для изучения морфологии полученных пленок были получены SEM изображения для чистых наностержней, и наностержней после модификации. Как видно из рисунков, диаметр наностержней оксида вольфрама составляет 80–100 нм в основании и 10–30 нм на конце. Модификация наностержней PEDOT приводит к менее однородной структуре поверхности. Также на слайде приведены SEM изображения чистого PEDOT, для которого образование наностержней не характерно.

Для изучения электрохимических свойств были зарегистрированы циклические вольтамперограммы, представленные на данном слайде.

Примечательно, что форма кривой циклической вольтамперограммы WO₃/PEDOT аналогична форме кривой для WO₃ при относительно низких скоростях сканирования, в то время как при высоких скоростях сканирования можно обнаружить окислительно-восстановительные пики PEDOT. Это указывает на то, что ядро нанотрубки WO₃ сохраняет электрохимическую активность даже при покрытии оболочкой PEDOT, и оба компонента могут быть одновременно переведены в состояние окисления/восстановления при положительных/отрицательных потенциалах, что значительно повышает оптический контраст образца.

Электрохромные свойства WO₃/PEDOT наностержней



Образец	Эффективность окрашивания, (см ² /Кл)	Время отклика, с
WO ₃	47,1	12,4
WO ₃ /PEDOT	163,5	3,8
PEDOT	202,6	0,3

11 Yingdi Shi, Yong Zhang et al., Designed growth of WO₃/PEDOT core/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties. Chemical Engineering Journal 335, 942-951 (2019). IF=5,34

spbu.ru

Под действием электрического поля цвет чистой пленки наностержней WO₃ изменяется от прозрачного (+1,0 В) до темно-синего (-1,0 В) обратимо, а первозданная пленка PEDOT изменяется от бледно-голубого (+1,0 В) до темно-синего (-1,0 В); в то время как гибридные наноструктуры WO₃/PEDOT изменяются от бледно-голубого до темно-синего (-1,0 В)

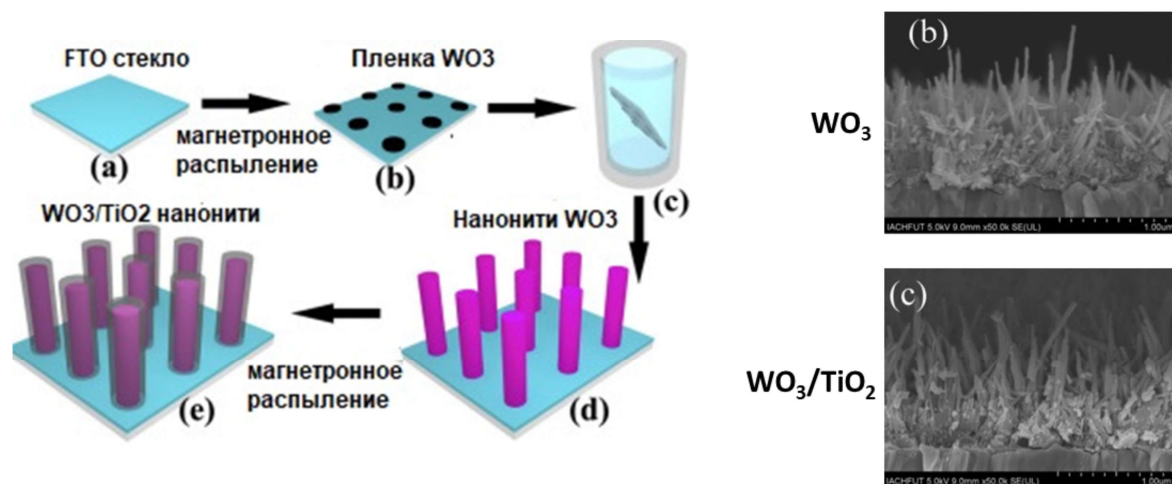
Также на основании полученных данных было установлено время обесцвечивания/окрашивания для наностержней оксида вольфрама до и после модификации. Из данных, представленных в таблице видно, что время обесцвечивания/окрашивания модифицированных образцов значительно ниже. Установлено, что значение эффективности окраски гибридных наноструктур WO₃ / PEDOT находится между показателями WO₃ и пленок PEDOT. С одной стороны, это можно объяснить большой площадью контакта между пористыми гибридными наноструктурами и электролитом для загрузки катионов и улучшения доступности электролита для активных центров гибридных наноструктур; с другой стороны, WO₃ может выступать в роли акцептора электронов для образования электронодонорных акцепторных пар, взаимодействуя с сопряженным с р-легированным полимером, таким как PEDOT, улучшая взаимодействие между неорганическими / органическими поверхностями раздела

Стоит также отметить уменьшения времени отклика и увеличение циклической стабильности гибридных наноматериалов. Так, гибридный материал WO₃/PEDOT сохраняет стабильность после 1000 циклов, в то время как стабильность чистого

PEDOT снижалась уже после 250 циклов.

Таким образом модификация оксида вольфрама PEDOT позволила повысить время отклика, контрастность, а также циклическую стабильность материала.

Получение пленок из WO_3/TiO_2 нанонитей



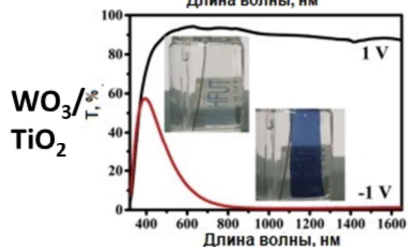
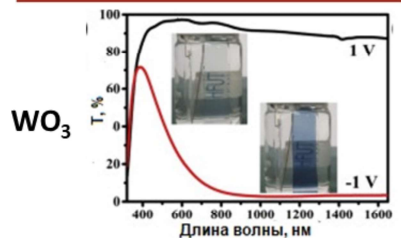
12 Kai Tang, Yong Zhang et al., Fabrication of WO_3/TiO_2 core-shell nanowire arrays: Structure design and high electrochromic performance. *Electrochimica Acta* 330,135189 (2020).IF=8,69

spbu.ru

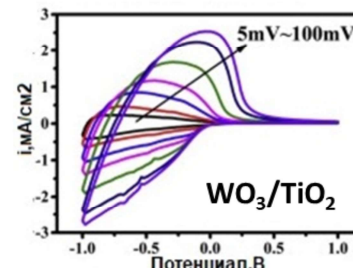
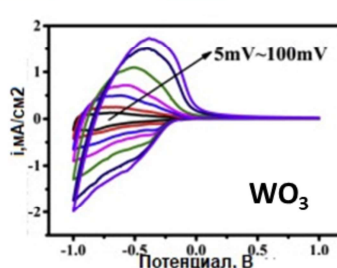
Авторы следующей статьи модифицируют оксид вольфрама с помощью TiO_2 . Синтез включает в себя 2 этапа: создание нанонитей оксида вольфрама и их последующее покрытие пленкой TiO_2 . Перед синтезом нанонитей WO_3 на FTO стекло наносили затравочный слой оксида вольфрама методом магнетронного распыления. Соотношение потоков кислорода и аргона составляло 1:1. Процесс напыления осуществляли в течение 10 мин. Подложку вращали с постоянной скоростью вокруг оси симметрии для поддержания однородной пленки. После распыления полученный слой отжигали при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч на воздухе. Далее вольфрамовую кислоту растворяли в перекиси водорода с последующим добавлением ацетонитрила и воды при перемешивании. К раствору добавляли 6 М соляную кислоту для достижения $pH=1$. После чего раствор помещали в автоклав и опускали в него предварительно очищенное FTO стекло. Автоклав нагревали при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Наконец, подложка FTO обжигалась при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч на воздухе, чтобы получить желаемые нанонити WO_3 . Для модификации оксидом титана, на FTO стекло с нанонитями WO_3 , был нанесен на TiO_2 методом радиочастотного магнетронного распыления для формирования гетероструктуры. Соотношение потоков кислорода и аргона поддерживалось на уровне 6:1. На слайде представлены изображения SEM для нанонитей WO_3 и нанонитей после модификации. Как видно из рисунка а и б для чистого WO_3 , нанонити расположены перпендикулярно к поверхности и покрывают всю поверхность

FTO-стекла, диаметр нанопроволок составляет от 12 до 45 нм. Для модифицированных TiO_2 нанонитей характерен больший диаметр, а также более шероховатая поверхность нанонитей. Шероховатая поверхность оболочки позволяет увеличить площадь контакта между нанонитями и электролитом, а следовательно, обеспечивает большую удельную площадь поверхности для электрохимических реакций.

Электрохромные и электрохимические свойства WO_3/TiO_2 нанонитей



Спектры пропускания



Циклические вольтамперограммы

Образец	Эффективность окрашивания, (см ² /Кл)	Время отклика, с
WO_3	52,2	6,2
WO_3/TiO_2	102,1	3,0

13

Kai Tang, Yong Zhang et al., Fabrication of WO_3/TiO_2 core-shell nanowire arrays: Structure design and high electrochromic performance. *Electrochimica Acta* 330,135189 (2020).IF=8,69

spbu.ru

Как видно из спектров пропускания, представленных на слайде, цвет голых нанонитей WO_3 может быть обратимо изменен с прозрачного на голубой под действием приложенного электрического поля, при этом коэффициент пропускания составляет 96,2%. Коэффициент пропускания прозрачных модифицированных нанонитей WO_3/TiO_2 составляет 94,2%, что указывает на то, что наличие слоя TiO_2 существенно не снижает прозрачность нанонитей в видимом диапазоне. Коэффициент пропускания окрашенных модифицированных нанонитей составляет 8,9%, что значительно ниже, чем у нанонитей WO_3 . Кроме того, коэффициент пропускания модифицированных нанонитей достигает 87% в ближней инфракрасной области (1500 нм), а значит, что они могут обеспечить превосходное отражение/поглощение теплового излучения и термодиффузию. Данные свойства могут найти применения в области изготовления интеллектуальных окон и военного камуфляжа.

На слайде также представлены циклические вольтамперограммы для чистого WO_3 и WO_3 после модификации оксидом титана. Как видно из полученных данных, для WO_3/TiO_2 характерны большая площадь и больший пик i , что обуславливает способность данного материала сохранять больше Li -ионов в процессе электрохромной реакции.

Таким образом, для исследуемых гибридных материалов было установлено короткое время окрашивания/обесцвечивания, высокая эффективность окрашивания в сравнении с «голыми» нанонитями WO_3 , а также высокая стабильность вплоть до 3000 циклов.

Сравнение



Образец	Эффективность окрашивания, (см ² /Кл)	Время отклика, с
WO ₃ (6-8°C)	52,2	6,2
WO ₃ /PEDOT	163,5	3,8
WO ₃ /TiO ₂	102,1	3,0

На данном слайде представлены сравнительные характеристики всех рассмотренных образцов электрохромных материалов. Самое высокое значение по эффективности окрашивания показали наностержни WO₃/PEDOT, в то время как наилучшее время отклика дают нанонити WO₃/TiO₂. Также стоит отметить, что оба модифицированных образца показали большую эффективность по данным характеристикам, чем чистые пленки WO₃.

Выводы



- Рассмотрены основные принципы работы электрохромных материалов
- Описаны различные методы модифицированного оксида вольфрама (VI)
- Проведена их сравнительная характеристика с не модифицированным оксидом
- Установлено, что наибольшей эффективностью окрашивания обладает материал на основе наностержней $WO_3/PEDOT$, а наименьшим временем отклика — WO_3/TiO_2

Таким образом, мы изучили свойства и применение электрохромных материалов на примере образцов оксида вольфрама (VI) и сделали следующие выводы.

Список литературы

1. Wang, Z., Wang, X., Cong, S., Geng, F. & Zhao, Z. Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: A new roadmap for future development. *Materials Science and Engineering R: Reports* 140, (2020). **IF = 22,25**;
2. Li, X., Perera, K., He, J., Gumyusenge, A. & Mei, J. Solution-processable electrochromic materials and devices: Roadblocks and strategies towards large-scale applications. *Journal of Materials Chemistry C* 7, 12761–12789 (2019). **IF = 6,641**;
3. Cai, G., Wang, J. & Lee, P. S. Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research* 49, 1469–1476 (2016). **IF = 21,661**;
4. Celiesiute, R., Ramanaviciene, A., Gicevicius, M. & Ramanavicius, A. Electrochromic Sensors Based on Conducting Polymers, Metal Oxides, and Coordination Complexes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 49, 195–208 (2019). **IF = 4,325**;
5. M. Bujji Babu, K.V. Madhuri, Synthesis and electrochromic properties of nanocrystalline WO₃ thin films. *Physica B: Condensed Matter* 584, 412068 (2020). **IF = 1,874**
6. Yingdi Shi, Yong Zhang et al., Designed growth of WO₃/PEDOTcore/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties. *Chemical Engineering Journal* 335, 942-951 (2019). **IF = 5,34**;
7. Kai Tang, Yong Zhang et al., Fabrication of WO₃/TiO₂ core-shell nanowire arrays: Structure design and high electrochromic performance. *Electrochimica Acta* 330, 135189 (2020). **IF = 8,69**;
8. Granqvist, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 99, 1–13 (2012). **IF = 6,019**;
9. Malik, G., Mourya, S., Hirpara, J. G. & Chandra, R. Surface modification of sputter deposited γ -WO₃ thin film for scaled electrochromic behaviour. *Surface and Coatings Technology* 375, 708–714 (2019). **IF = 3,192**

Список литературы представлен на слайде.
Спасибо за внимание!