



UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

Seminar

Elektrokromni materiali in naprave

Avtor: Jaka Petelin
Mentor: doc. dr. Primož Ziherl

Ljubljana, maj 2009

V seminarju bomo predstavili nekatere elektrokromne materiale s poudarkom na volframovem oksidu WO_3 . Prikazali bomo proces elektrokromizma in mehanizem obarvanja vzorca. V drugem delu seminarja bomo predstavili pomembnejše lastnosti elektrokromnih naprav ter opisali nekatere komercialno uspešne elektrokromne naprave.

Kazalo

1	Uvod	3
2	Elektrokromizem	3
2.1	Mehanizem obarvanja	5
3	Lastnosti elektrokromnih naprav	7
3.1	Kontrastno razmerje	7
3.2	Odzivni čas	8
3.3	Izkoristek obarvanja	9
3.4	Izkoristek razbarvanja	9
3.5	Življenjska doba	10
3.6	Poraba električne energije	10
4	Elektrokromne naprave	10
4.1	Elektrokromna vzvratna ogledala	11
4.2	Pametna okna	11
4.3	Elektrokromni zasloni	12
4.4	Druge naprave	13
5	Zaključek	14

1 Uvod

Materialom, ki spreminjajo svoje optične lastnosti pod vplivom zunanjih dejavnikov, pravimo kromogeni materiali. Pogosto na spremembe lastnosti takšnih materialov vpliva obsevanje s svetlobo (fotokromni materiali), temperatura (termokromni materiali) ali električna napetost (elektrokromni materiali).

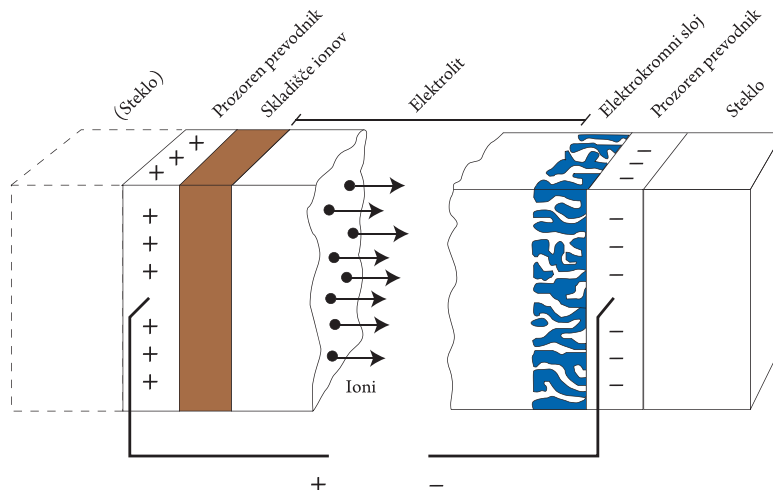
Zgodovina elektrokromnih materialov sega vse do leta 1969, ko je Satyen K. Deb [1] opazil, da tanek film volframovega oksida (WO_3) reverzibilno spremeni barvo, ko nanj pritismo zunanje električno polje. Elektrokromni materiali so postali izjemno zanimivi z vidika možne uporabe za zaslone, vendar so se kot bolj primerni za takšne aplikacije kasneje izkazali tekoči kristali.

Kasneje so elektrokromni materiali postali zanimivi pri razvoju t.i. "pametnih oken", ki s spremenljivo svetlobno prepustnostjo prispevajo k boljši energijski učinkovitosti in počutju v stavbah [2]. Danes je seznam patentov, ki vključujejo elektrokromne materiale, zelo dolg in vključuje vse od zaslonov do svetlobnih modulatorjev v laserski industriji [3]. Večina možnih aplikacij pa zaradi relativno visokih stroškov proizvodnje trenutno še ni zanimiva za masovno proizvodnjo.

2 Elektrokromizem

Elektrokromnim materialom se spremeni svetlobna prepustnost, če v njih z električnim poljem vežemo ione in elektrone. Poznamo tako organske kot tudi anorganske elektrokromne materiale, ki jih glede na agregatno stanje delimo v tri skupine [3]. Elektrokromni materiali I. vrste so topni in so v tekoči raztopini skozi ves proces elektrokromizma. Primer takšnih materialov so metil-viologeni. Elektrokromni materiali II. vrste so raztopljeni v razbarvani obliki, obarvani pa tvorijo trdnino. Takšni materiali imajo boljši izkoristek in čas razbarvanja (več v 3. poglavju). Večina anorganskih elektrokromnih materialov je III. vrste, ki so vedno v trdni fazi. Najbolj pogosti predstavniki te skupine so oksidi kovin (npr. Mo, Ni in W). Večina elektrokromnih naprav temelji na kovinskih oksidih, torej materialih III. vrste, zato si bomo v nadaljevanju bolj podrobno pogledali le-te.

Zgradba tipične elektrokromne naprave je prikazana na sliki 1. Takšna naprava je sestavljena iz dveh prozornih elektrod, med njima pa je plast ionskega prevodnika (elektrolita). Ioni morajo biti čimbolj mobilni, zato večinoma uporabljamo majhne ione, npr. H^+ ali Li^+ . Z vidika optičnih in električnih lastnosti je najboljši material za elektrode ITO (*indium tin oxide*) s kemijsko formulo $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ [2]. V stiku z delovno elektrodo je tanek sloj elektrokromnega materiala, ki mora biti prevoden tako za elektrone kot tudi za ione. Najpogosteje uporabljen material za elektrokromni sloj je volframov oksid WO_3 . Druga elektroda služi skladiščenju ionov, ko je vzorec razbarvan. V ta namen je ob stiku z elektrodo sloj materiala, ki ima sposobnost skladiščenja ionov brez znatnih sprememb optičnih lastnosti le-tega. Idealno pa ima tak material ravno komplementarne elektrokromne lastnosti, kot delovna elektroda. Primer komplementarnega elektrokromnega



Slika 1: Skica elektrokromne naprave. Med dvema prozornima elektrodama imamo elektrolit. Na desni strani imamo elektrokromni sloj, ki se obarva, ko vanj vgradimo ione iz elektrolita. Na levi strani imamo sloj materiala, ki služi kot skladišče ionov, ko le-ti niso vgrajeni v elektrokromni sloj [4].

materiala za WO_3 je nikeljev oksid NiO (tabela 1). Vse skupaj je zaradi mehanične zaščite običajno postavljeno med dve plasti stekla.

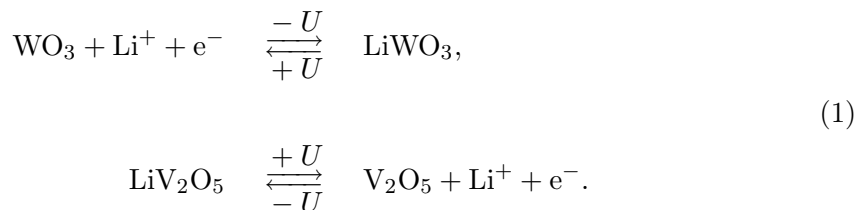
kovina	oksidirana oblika oksida	reducirana oblika oksida
nikelj	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_{(1-y)}\text{H}_z$ rjavo-črna	$\text{Ni}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Ni}_x^{\text{III}}\text{O}_{(1-y)}\text{H}_{(z-x)}$ brezbarvna
vanadij	V_2O_5 rjavo-rumena	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ modrikasto-prozorna
volfram	WO_3 rumenkasto-prozorna	Li_xWO_3 živo-modra

Tabela 1: Barva nekaterih elektrokromnih kovinskih oksidov [3].

Ko na prozorni elektrodi pritisnemo zunanjo napetost reda velikosti 1 V, začne na elektrodah potekati redoks reakcija. Na eni elektrodi poteka oksidacija, pri čemer se v elektrolit sproščajo pozitivni ioni, na drugi strani pa poteka redukcija, pri čemer se ioni iz elektrolita in elektroni, ki jih dobimo iz elektrode, vgradijo v elektrokromni material, kar spremeni njegove optične lastnosti. Obarvanje poteka postopoma in ga lahko ustavimo na katerikoli vmesni stopnji. Elektrokromni materiali imajo t.i. spominski efekt, kar pomeni, da ostanejo obarvani tudi, ko odstranimo električno napetost med elektrodama. Elektrokromizem pa postane praktično uporaben le, če je proces reverzibilen. Za razbarvanje pri reverzibilnih procesih na elektrode pritisnemo nasprotno napetost.

Primer elektrokromne reakcije za elektrokromni material WO_3 in skladiščem ionov vana-

dijevim oksidom V_2O_5 pri čemer uporabljamo litijeve Li^+ ione, prikazuje spodnja enačba:



Ioni, shranjeni v eni izmed elektrod, se pod vplivom električne napetosti raztapljajo v elektrolitu. Nato se delno pod vplivom električnega polja, v večji meri pa zaradi razlike koncentracij pomikajo proti nasprotni elektrodi. Na površini elektrokromnega sloja litijeve ioni nase vežejo elektrone in se vgradijo v intersticijske praznine v kristalu WO_3 . Električna prevodnost WO_3 je zelo velika, zato lahko privzamemo, da znotraj sloja elektrokromnega materiala ni padca električne napetosti. Tako ioni v samem kristalu WO_3 ne čutijo nobene električne napetosti. V notranjost kristala torej difundirajo le zaradi razlike koncentracij ionov v elektrolitu in elektrokromnem sloju. Enako velja tudi pri razbarvanju, saj morajo ioni najprej difundirati proti elektrolitu, preden jih lahko z električno napetostjo ponovno raztopimo v elektrolitu. Hitrost procesa je tako v največji meri odvisna od hitrosti difuzije ionov v elektrokromnem sloju [3].

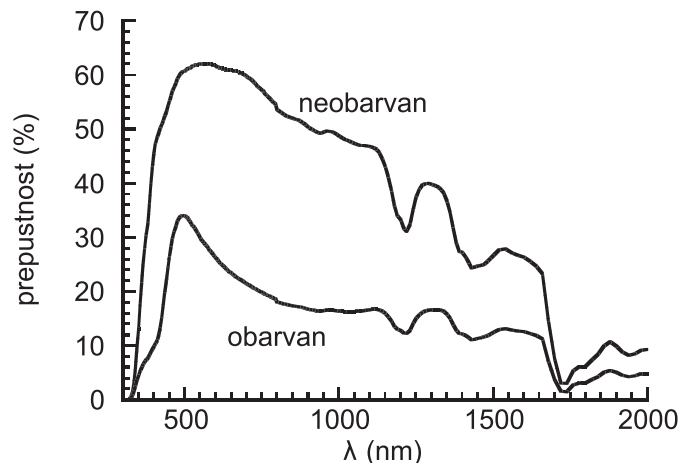
WO_3 je prozoren, $LiWO_3$ pa je živo modre barve, torej se barva vzorca spremeni, ko poteče zgornja reakcija. Slika 2 prikazuje spekter prepustnosti obarvanega in neobarvanega volframovega oksida.

Reakcija poteka po enakem principu pri vseh kovinskih oksidih. Pri drugih elektrokromnih materialih je sam proces nekoliko drugačen, vedno pa gre v osnovi za reverzibilno redoks reakcijo, pri čemer imajo snovi v reduciranem oz. oksidiranem stanju različne optične lastnosti v vidnem delu spektra.

2.1 Mehanizem obarvanja

Spremembo barve oziroma svetlobne prepustnosti dosežemo z modulacijo absorpcije, ali z modulacijo reflektivnosti. Sprememba reflektivnosti je posledica povečanja gostote prostih elektronov v materialu in je prisotna pri kristalnih elektrokromnih materialih. Z amorfniimi elektrokromnimi materiali pa dosegamo modulacijo absorpcije, ki je posledica spremembe absorpcijskega spektra zaradi interkalacije ionov v elektrokromni material. V kristalih imajo ioni manjšo mobilnost kot v amorfniih materialih, zato je tudi hitrost obarvanja v kristalih manjša. Za večino aplikacij so amorfni elektrokromni materiali bolj primerni, zato bo nadaljnji opis mehanizma elektrokromizma temeljil na amorfniem WO_3 .

Sloji elektrokromnih materialov v elektrokromnih napravah so relativno tanki, tipično je debelina sloja $\lesssim 1 \mu m$. Če želimo v tako tankem sloju imeti znatno absorpcijo svetlobe, ki bo vidna s prostim očesom, moramo doseči zelo velik absorpcijski koeficient μ . V primeru kovinskih oksidov, ki so najpogosteje zastopani v elektrokromnih napravah, je sprememba absorpcije posledica medvalenčnega optičnega prenosa naboja [3]. Pojem *medvalenčni* se



Slika 2: Spekter prepustnosti vzorca WO_3 , ki se uporablja v proizvodnji pametnih oken [5].

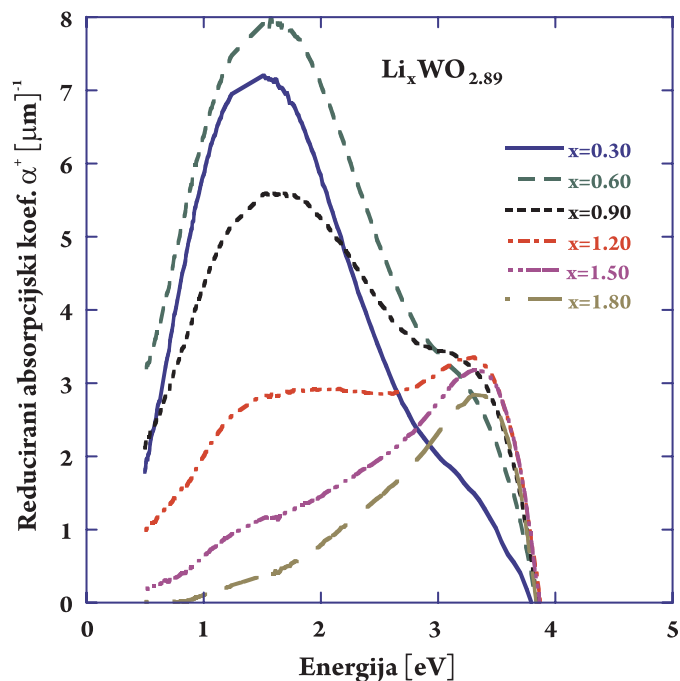
nanaša na prenos naboja med dvema atomoma istega elementa. V primeru volframovega oksida [enačba (1)] namreč redoks reakcija poteče le delno. Zaradi tega imamo v elektrokromnem materialu tako W^{VI} , kot tudi W^{V} atome. Tako se enačba (1) v resnici zapiše:



pri čemer je M^+ uporabljen ion (tipično Li^+), x pa je število, ki pove, v kolikšni meri je potekla reakcija. Pri osvetljevanju reduciranega vzorca s svetlobo vzbujamo elektrone, ki lahko preskakujejo med sosednjimi volframovimi atomi. Tako lahko za sosednja atoma volframa ("A" in "B") zapišemo:



Ti prehodi povzročijo široke absorpcijske črte. Za reduciran volframov oksid v enačbi (2), je vrh absorpcije pri energiji okoli 1.4 eV, širok pa je ~ 1 eV [2]. Tako absorbiramo svetlobo valovne dolžine od okoli 500 nm do $2 \mu\text{m}$. To ustreza rdeči in infrardeči barvi, zato postane vzorec modre barve. Iz enačb (2) in (3) pričakujemo, da bo absorpcija najmočnejša pri $x = 0.5$, torej takrat, ko imamo enaki števili atomov W^{VI} in W^{V} . To se je pokazalo tudi eksperimentalno [2]. Slika 3 prikazuje reducirani absorpcijski koeficient, ki ga dobimo tako, da absorpcijskemu koeficientu reduciranega volframovega oksida ($\text{M}_x\text{W}^{\text{VI}}_x\text{W}^{\text{V}}_{1-x}\text{O}_3$) odštejemo absorpcijski koeficient oksidiranega volframovega oksida ($\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_3$). V eksperimentu so avtorji uporabljali pod-stoichiometrični amorfni žveplov oksid $\text{WO}_{2.89}$. Na sliki sta vidna dva absorpcijska vrha. Eden je v območju UV svetlobe (okoli 3.5 eV), ki je posledica energijske vrzeli v žveplovem oksidu, zato ni pretirano odvisen od parametra x v enačbi (2). Drugi vrh se nahaja pri energiji 1.4 eV in je močno odvisen od parametra x . Iz slike je tudi razvidno, da je vrh najvišji tam, kjer ima parameter x vrednost okoli 0.5.



Slika 3: Reducirani absorpcijski koef. α' [μm^{-1}] v odvisnosti od energije vpadne svetlobe za podstohiometrični amorfni sloj $\text{Li}_x\text{WO}_{2.89}$ za različne vrednosti x [2].

3 Lastnosti elektrokromnih naprav

V 4. poglavju si bomo ogledali nekatere elektrokromne naprave, pri čemer se bomo pogosto sklicevali na določene lastnosti, ki vplivajo na delovanje teh naprav. Zato si najprej oglejmo nekatere najpomembnejše lastnosti elektrokromnih naprav.

3.1 Kontrastno razmerje

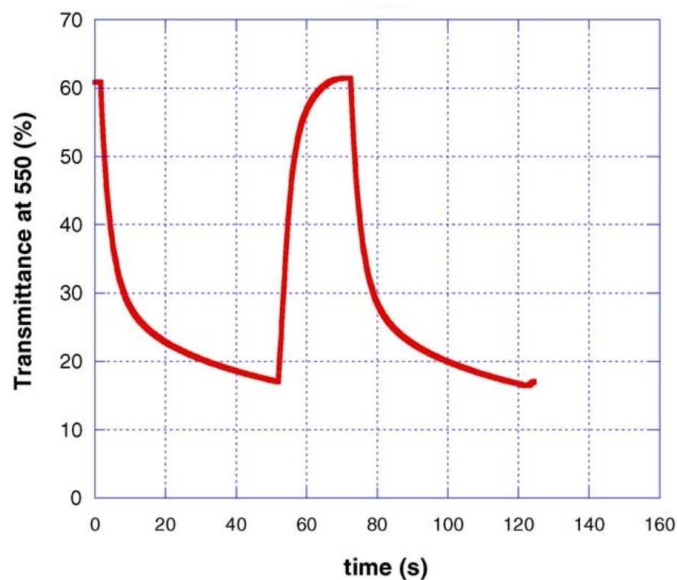
Kontrastno razmerje CR je definirano:

$$CR = \frac{I_0}{I_x}, \quad (4)$$

kjer je I_x intenziteta odbite difuzne svetlobe na obarvanem elektrokromnem materialu, I_0 pa je intenziteta odbite svetlobe na nesvetleči beli površini. Kontrastno razmerje podamo pri določeni valovni dolžini, običajno pri λ_{max} , kjer je absorpcija največja. Izkaže se, da s prostim očesom ni možno zaznati $CR \lesssim 3$. Pri elektrokromnih napravah skušamo doseči čim večji CR . Z določenimi elektrokromnimi materiali je možno doseči kontrastno razmerje do 60 : 1, medtem ko tipična celica $\text{WO}_3|\text{elektrolit}|\text{NiO}$ dosega kontrastno razmerje okoli 10 : 1 [3].

3.2 Odzivni čas

Odzivni čas τ je čas, ki je potreben, da se elektrokromni material obarva oziroma razbarva. V splošnem velja $\tau_{\text{obarvanja}} \neq \tau_{\text{razbarvanja}}$. Primer tipičnega odzivnega časa elektrokromnega materiala je prikazan na sliki 4.



Slika 4: Odzivni čas elektrokromnega materiala, optimiziranega za uporabo v vizirjih motorističnih čelad. Prikazana je prepustnost pri valovni dolžini 550 nm v odvisnosti od časa. Čas obarvanja ne sme biti prekratek, saj bi bilo prehitro obarvanje vizirja lahko nevarno. Čas razbarvanja pa mora biti čim manjši (ko npr. zapeljemo v predor želimo, da se vizir hitro razbarva). Iz slike lahko razberemo, da je $\tau_{\text{obarvanja}} \approx 20$ s in $\tau_{\text{razbarvanja}} \approx 10$ s [4].

Redoks reakcija poteka le ob elektrodah. Pri elektrokromnih materialih I. vrste je zato čas, ki je potreben za obarvanje celotnega vzorca, odvisen od hitrosti difuzije aktivnih delcev med elektrodama. Premikanje delcev opisuje difuzijska enačba:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi, \quad (5)$$

kjer je ϕ koncentracija opazovane snovi in D difuzijski koeficient. Za difuzijsko enačbo velja približek, da neki del snovi v času t prepotuje razdaljo l , pri čemer je:

$$l \approx \sqrt{Dt}. \quad (6)$$

Tipične razdalje, ki jih morajo elektrokromne molekule prepotovati, so reda velikosti 100 nm, difuzijski koeficient pa znaša okoli $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Tako dobimo odzivni čas reda velikosti 1 ms.

Pri elektrokromnih materialih II. vrste in III. vrste je mehanizem bolj zapleten, saj imamo opravka s trdnim elektrokromnim materialom. Tu ioni difundirajo najprej skozi elektrolit, nato pa morajo difundirati še skozi elektrokromni sloj. Izkaže se, da tudi v trdni snovi do neke mere še vedno velja približek v enačbi (6), pri čemer pa je difuzijski koeficient za trdno snov veliko manjši. Tako lahko difuzijo skozi elektrolit zanemarimo, saj je difuzijski koeficient za trdno snov več velikostnih redov manjši: $D \sim 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Tako dobimo iz enačbe (6) odzivni čas reda velikosti 100 s.

Glede na različne aplikacije želimo doseči različne odzivne čase. Za elektrokromne zaslone skušamo doseči čim manjši odzivni čas, za uporabo v pametnih oknih pa mora biti čas dolg, saj bi prehitro spreminjanje prepustnosti okna negativno vplivalo na počutje ljudi. Tako ima na primer po posebnem postopku pripravljen WO_3 čas obarvanja 15 minut in čas razbarvanja 3 minute [6]. Tipično pa so odzivni časi nekje od 50 ms do nekaj sekund [3].

3.3 Izkoristek obarvanja

Intenziteto prepuščene svetlobe skozi elektrokromni material opisuje Beer-Lambertov zakon:

$$I = I_0 e^{-\mu l}, \quad (7)$$

pri čemer je I intenziteta prepuščene svetlobe, I_0 intenziteta vpadne svetlobe, μ absorpcijski koeficient in l debelina vzorca. Produkt μl imenujemo tudi absorptivnost (A). Obarvanje elektrokromnih materialov je odvisno od vstavljenega naboja [enačba (2)]. Izkoristek obarvanja tako definiramo kot razmerje med spremembo absorptivnosti vzorca in vstavljenim nabojem na enoto površine Q [3]:

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q}. \quad (8)$$

Podobno kot pri kontrastnem razmerju tudi tu običajno govorimo o izkoristku obarvanja pri določeni valovni dolžini (tipično pri valovni dolžini, pri kateri imamo največjo absorpcijo). Izkoristki obarvanja nekaterih elektrokromnih materialov, pripravljenih pod različnimi pogoji (amorfni, polikristalni) so predstavljeni v tabeli 2.

3.4 Izkoristek razbarvanja

Izkoristek razbarvanja je delež prvotno doseženega obarvanja, ki ga lahko kasneje z obratnim procesom redoks reakcije razbarvamo. Za uporabo v elektrokromnih zaslonih mora biti izkoristek blizu 100 %. Pri elektrokromnih materialih I. vrste bo izkoristek obarvanja v nekem razumnem času majhen zaradi počasne difuzije proti in od elektrode v raztopini. Boljši izkoristek dobimo pri elektrokromnih materialih II. vrste in III. vrste, kjer obarvanje elektrokromni material tvori trdnino ob elektrodi in posledično ne difundira stran od elektrode. Tako se v razumnem času oksidira oziroma reducira skoraj ves elektrokromni sloj.

	λ_{max} [nm]	η [cm ² /As]
NiO	640 – 670	20 – 41
V ₂ O ₅	1300	35
TiO ₂	540 – 640	8 – 50
WO ₃	633 – 800	21 – 118
metil-viologen	604	176

Tabela 2: Izkoristek obarvanja za različne elektrokromne materiale [3].

3.5 Življenjska doba

Življenjska doba elektrokromnih naprav se meri v številu ciklov obarvanja in razbarvanja, ki jih lahko opravimo, preden se kontrastno razmerje znatno zmanjša. Najpogostejši vzrok za slabše delovanje naprave je fotodegradacija organskih snovi, ki jih najdemo v elektrolitu ali samem elektrokromnem materialu. Drugi pomemben vzrok za degradacijo pri materialih II. vrste in III je mehanična degradacija elektrokromnega sloja. Pri vgrajevanju ionov v mrežo elektrokromnega materiala se le-ta namreč razširi, kar lahko privede do poškodb v sami strukturi. Življenjska doba elektrokromnih zaslonov znaša $10^5 - 10^6$ ciklov [7].

3.6 Poraba električne energije

Elektrokromni materiali zaradi spominskega efekta med posameznimi cikli barvanja in razbarvanja ne potrebujejo skoraj nič električne energije. Nekateri vzorci tako ostanejo obarvani tudi do enega meseca [3], ko odklopimo električno napetost. Za posamezno obarvanje vzorca pa potrebujemo od 10 do 100 mJ/cm² električne energije [7]. Tako vidimo, da so elektrokromne naprave zelo varčne, dokler imamo opravka s počasnimi spremembami absorpcije svetlobe.

4 Elektrokromne naprave

Področje uporabe elektrokromnih materialov se v zadnjih dvajsetih letih hitro veča. Uporabljajo se različni elektrokromni materiali – organski, anorganski, polimeri. Vseeno pa je komercialno uspešnih aplikacij malo. Najpomembnejši primeri uspešnih aplikacij so predstavljeni v nadaljevanju.

4.1 Elektrokromna vzvratna ogledala

Komercialno najbolj uspešna aplikacija elektrokromnih materialov so elektrokromna ogledala za avtomobilsko industrijo, ki jih izdeluje podjetje Gentex. Ogledala uporabljajo senzorje, ki ponoči zaznavajo luči zadaj vozečih vozil in ustrezno zatemnijo ogledalo. Vožnja ponoči je tako bolj varna in manj obremenjujoča za voznika. Ogledala delujejo v reflektivnem načinu delovanja, zato je ena izmed elektrod na sliki 1 zelo reflektivna, tako da ima ogledalo v razbarvanem stanju primerljivo reflektivnost kot običajno ogledalo. Majhno in inovativno podjetje Gentex je prototip elektrokromnega ogledala predstavilo leta 1987. Danes je Gentex podjetje, ki ima na leto čez 500 milijonov dolarjev prihodkov, 96 % prihodkov pa ustvari prav s prodajo elektrokromnih ogledal, ki jih uporabljajo vsi vodilni proizvajalci avtomobilov v avtomobilih višjega cenovnega razreda [3].

4.2 Pametna okna

Največji izziv s področja elektrokromizma so t.i. pametna oziroma samozatemnitvena okna. Razvoj in uporaba takšnih oken je zanimiva tako z ekonomskega kot tudi z okoljskega vidika. Z uporabo pametnih oken želimo izboljšati bivalne pogoje z zmanjšanjem sončnega bleščanja, hkrati pa lahko z zatemnitvijo steklenih površin zmanjšamo porabo energije za hlajenje prostorov.

Azens in sodelavci [8] so ocenili prihranek energije z uporabo elektrokromnih oken, za področja z zmernimi geografskimi širinami. Na navpično površino pade na leto okoli 1000 kWh/m^2 sončne energije. To je zgolj kvalitativna ocena. Bolj točni podatki za severno/južno/vodoravno površino so 850/350/920 za Stockholm, 1400/450/1700 za Denver in 1100/560/1800 kWh/m^2 za Miami. Privzamemo lahko, da približno polovica vpadne energije predstavlja vidno svetlobo, druga polovica pa je posledica infrardečega sevanja, ki ga je možno odbiti brez uporabe elektrokromnih materialov. Sedaj upoštevamo še, da ima tipično elektrokromno okno prepustnost 7 %, ko je obarvano, in 75 %, ko je razbarvano. Torej je razlika med stalno obarvanimi in stalno razbarvanimi okni 340 kWh/m^2 . Okna morajo seveda biti maksimalno obarvana le takrat, ko ni nikogar v prostoru. Tipična pisarna je prazna zgodaj zjutraj in pozno popoldne, ko je sonce nizko na obzorju, ob vikendih, praznikih itd. Kvalitativna ocena prihranka energije je tako polovica zgornje ocene, torej okoli 170 kWh/m^2 . Zanimiva je praktična ocena velikost prihranka energije – okoli 170 kWh/m^2 električne energije namreč ustvarijo današnje sončne celice pri podobnih klimatskih pogojih. Če upoštevamo še, da z večino elektrokromnih materialov dosežemo močno modulacijo absorpcije tudi v infrardečem spektru, lahko torej v hladnem delu leta IR žarke prepuščamo skozi okna in tako zmanjšamo porabo energije za ogrevanje, medtem ko v toplejšem delu leta IR žarke absorbiramo. Tako se prihranek energije na letni ravni še poveča.

Obstajajo tudi bolj točne simulacije, ki so pokazale, da je z uporabo pametnih oken možno zmanjšati porabo električne energije na račun klimatskih naprav za 40–50 % [8]. Rezultat simulacije je močno odvisen od klimatskih razmer. Za območja z višjimi geografskimi širinami je prihranek še večji. Tam so namreč zunanje temperature nižje in sonce nižje

na obzorju. Tako je prekomerno gretje prostorov večinoma le posledica sončne svetlobe, ki vstopa skozi zasteklene površine, ne pa tudi visoke zunanje temperature. Izkaže se, da je možno v takšnih območjih klimatske naprave povsem nadomestiti z uporabo pametnih oken.

Čeprav je koncept pametnih oken znan skoraj toliko časa, kot elektrokromni materiali, so bila takšna okna zaradi relativno visoke cene do nedavnega uporabna le v raznih demonstracijskih in prototipnih projektih. Zadnja leta pa se proizvodnja pametnih oken strmo povečuje. To področje pa ni zanimivo samo v gradbeništvu, temveč tudi na drugih področjih npr. v letalski in avtomobilski industriji. Tako ima najnovejši Airbus A380 v prvem razredu pametna okna z nastavljivo prepustnostjo. Posebej zanimiva je tudi uporaba elektrokromnih materialov v vizirjih motorističnih čelad, ki so zatemnjeni na soncu in prozorni ponoči ali pri vožnji skozi predor (slika 5), v zadnjem času pa se pojavljajo tudi sončna očala s podobno funkcijo.



Slika 5: Motoristična čelada z vizirjem s spremenljivo prepustnostjo svetlobe. Na levi strani vidimo povsem obarvan, na desni pa povsem razbarvan vizir [4].

4.3 Elektrokromni zasloni

Povpraševanje po zaslonih je v zadnjih desetletjih strmo naraslo. Leta 1994 je bil trg zaslonov vreden 11.6 milijard dolarjev, leta 2007 pa čez 100 milijard dolarjev [3]. Danes na vsakem koraku srečujemo naprave, ki uporabniku posredujejo informacije z uporabo zaslonov (televizorji, merilni instrumenti, ure, mobilni telefoni itd.). Zadnja leta več kot 90 % vseh proizvedenih zaslonov sloni na tehnologiji tekočih kristalov (LCD).

Elektrokromni zasloni lahko delujejo tako v prepustnem kot v reflektivnem načinu delovanja. Tako kot tekočokristalni zasloni so tudi elektrokromni zasloni pasivni, torej za razliko od zaslonov s katodno cevjo in plazemskih zaslonov ne emitirajo svetlobe in posledično potrebujejo zunanji vir svetlobe. Tudi po dimenzijah (debelini) so elektrokromni zasloni primerljivi s tekočokristalnimi zasloni, zato je zlasti zanimiva primerjava med slednjima vrstama zaslonov. Primer elektrokromnega zaslona prikazuje slika 6.

Prva pomembna lastnost elektrokromnih zaslonov je enostavna in cenovno ugodna proizvodnja. Celoten zaslon je namreč natisnjen v tiskalniku, proizvodnja linija pa je povsem združljiva s proizvodnjo linijo tekočerkristalnih zaslonov. Zaradi masovne proizvodnje pa so trenutno tekočerkristalni zasloni še vedno bolj ugodni. Elektrokromni zasloni zaradi spominskega efekta za delovanje porabijo zelo malo električne energije, zlasti ko prikazujejo mirujočo sliko. Tudi velikost zaslona praktično ni navzgor omejena za razliko od tekočerkristalnih zaslonov, kjer se z velikostjo zaslona stroški izdelave strmo povečujejo. Poleg tega so elektrokromni zasloni upogljivi in imajo vidni kot blizu 180° . Težava pri večjih elektrokromnih zaslonih pa je enakomernost obarvanja. Obarvanje pri elektrokromnih materialih je namreč odvisno od pretečenega električnega naboja in ne od električne napetosti kot pri tekočerkristalnih zaslonih. Tok, ki pri obarvanju teče skozi tanko elektrodo in elektrokromni material, zaradi nehomogenih impedanc povzroči različne padce napetosti na različnih delih elektrode in posledično je tudi električni tok nehomogen po prostoru. Tako je celoten vstavljen naboj po nekem času različen na različnih delih zaslona.

V primerjavi s tekočerkristalnimi zasloni imajo pri ambientni osvetlitvi elektrokromni zasloni večje kontrastno razmerje. Pri tekočerkristalnih zaslonih nam namreč znaten delež vpadne svetlobe pobere že polarizator, nato pa se nekaj svetlobe absorbira tudi v samem tekočem kristalu. Posledično je razlika intenzitet svetlobe med obarvanim in neobarvanim delom zaslona relativno majhna. Pri elektrokromnih materialih je absorpcija v neobarvanemu delu materiala razmeroma majhna (npr. 7% [8]). Tako so elektrokromni zasloni lažje berljivi in v večini primerov ne potrebujejo dodatne osvetlitve, kar zopet doprinese k manjši porabi energije.

Najpomembnejša slaba lastnost elektrokromnih zaslonov pa je odzivni čas. Ta je, kot smo omenili v poglavju 3.2, odvisen predvsem od tega, kateri tip elektrokromnega materiala uporabimo. Elektrokromni materiali I. vrste imajo sicer zelo hiter odzivni čas, vendar se obarvani del zaradi difuzije širi. Tako ne moremo fiksno obarvati določenega dela zaslona, kar pa je nujni pogoj v večini aplikacij. Elektrokromni materiali II. vrste in III. vrste pa imajo odzivne čase precej daljše od tekočerkristalnih zaslonov. Uporaba elektrokromnih zaslonov je posledično bolj primerna za prikazovanje mirujočih slik, npr. ure, kalkulatorji, prikazovanje voznega reda na letališčih, železniških postajah itd.

Še ena pomembna lastnost, zlasti za prikazovanje dinamičnih slik, pa je življenjska doba zaslona. Kot smo že omenili v poglavju 3.5, le-ta znaša okoli $10^5 - 10^6$ ciklov, medtem ko je življenjska doba tekočerkristalnih zaslonov več 10000 ur delovanja. Če torej predpostavimo, da traja cikel 1 sekundo (npr. za prikazovalnik ure) predstavlja $10^5 - 10^6$ ciklov zgolj 1 – 10 dni življenjske dobe.

4.4 Druge naprave

Elektrokromni materiali so zanimivi za uporabo v elektronskem papirju, razne vrednostne in bančne kartice imajo lahko elektrokromni zaslon, s čimer se poveča varnost uporabe. Prav tako je zanimiva uporaba tam, kjer je velika možnost nedovoljenega kopiranja:



Slika 6: Demonstracijski elektrokromni zaslon. Na sliki vidimo visoko kontrastno razmerje takšnih zaslonov pri ambientni osvetlitvi [9].

vozovnice, žetoni in celo bankovci. Nekatere naprave temeljijo na temperaturni odvisnosti kinetike elektrokromizma. Tak primer je naprava, ki kupcu prikaže, ali je bilo izbrano živilo ustrezno zamrznjeno [10]. Električna napetost je stalno pritisnjena na elektrokromno napravo, vendar je hitrost procesa pri dovolj nizki temperaturi izjemno počasna ($\tau_{\text{obarvanja}} \rightarrow \infty$). Tako se vzorec, če je bil ves čas ustrezno ohlajen nikoli ne obarva in živilo je varno za uporabo. Če je vzorec obarvan, izdelek ni bil ves čas zamrznjen in torej ni varen za uporabo.

5 Zaključek

V seminarju smo se seznanili s pojmom “elektrokromizem” in spoznali nekatere elektrokromne materiale s poudarkom na WO_3 . V nadaljevanju smo si ogledali nekatere komercialno uspešne aplikacije elektrokromnih materialov. Tako na nekaterih področjih elektrokromni zasloni že izpodrivajo tekočerkristalne zaslone. Veliko raziskav je usmerjenih v daljšanje življenjske dobe in krajšanja odzivnih časov takšnih zaslonov. Pričakujemo lahko tudi barvne zaslone, bodisi sestavljene iz več vrst elektrokromnih materialov, ki so v obarvanem stanju zelene barve, bodisi z uporabo posebnih elektropolikromnih materialov [3], ki se glede na pritisnjeno napetost obarvajo v določeno barvo.

Pametna okna so v zadnjih letih postala tudi cenovno zanimiva in verjetno ne bo trajalo dolgo, preden bo večina novogradenj vključevala elektrokromna okna. Z razvojem novih postopkov izdelovanja elektrokromnih naprav se bodo stroški proizvodnje še naprej

manjšali, elektrokromne materiale pa bomo verjetno srečevali povsod, kjer potrebujemo spremenljivo svetlobno prepustnost.

Literatura

- [1] S. K. Deb. *Appl. Opt., Suppl.* **3**, 192 (1969).
- [2] E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist in A. Azens. *Thin Solid Films* **496**, 30 (2006).
- [3] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer in D. R. Rosseinsky. *Electrochromism and electrochromic devices*. (Cambridge University Press, New York, 2007).
- [4] C. G. Granqvist. *Nat. Mater.* **5**, 89 (2006).
- [5] J. P. Matthews. *Kinetic behaviour of ion intercalation electrodes at elevated temperatures*. PhD thesis, Queensland University of Technology, (2001).
- [6] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug in H. Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 185 (1997).
- [7] P. R. Somani in S. Radhakrishnan. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117 (2002).
- [8] A. Azens, E. Avendaño, J. Backholm, L. Berggren, G. Gustavsson, R. Karmhag, G. A. Niklasson, A. Roos in C. G. Granqvist. *Mater. Sci. Eng., B* **119**, 214 (2005).
- [9] [http://www.nanoforum.de/dateien/temp/Donald Fitzmaurice - UCD.pdf](http://www.nanoforum.de/dateien/temp/Donald_Fitzmaurice_-_UCD.pdf), 8.5.2009.
- [10] R. A. Colley, P. M. Budd, J. R. Owen in S. Balderson. *Polym. Int.* **49**, 371 (2000).