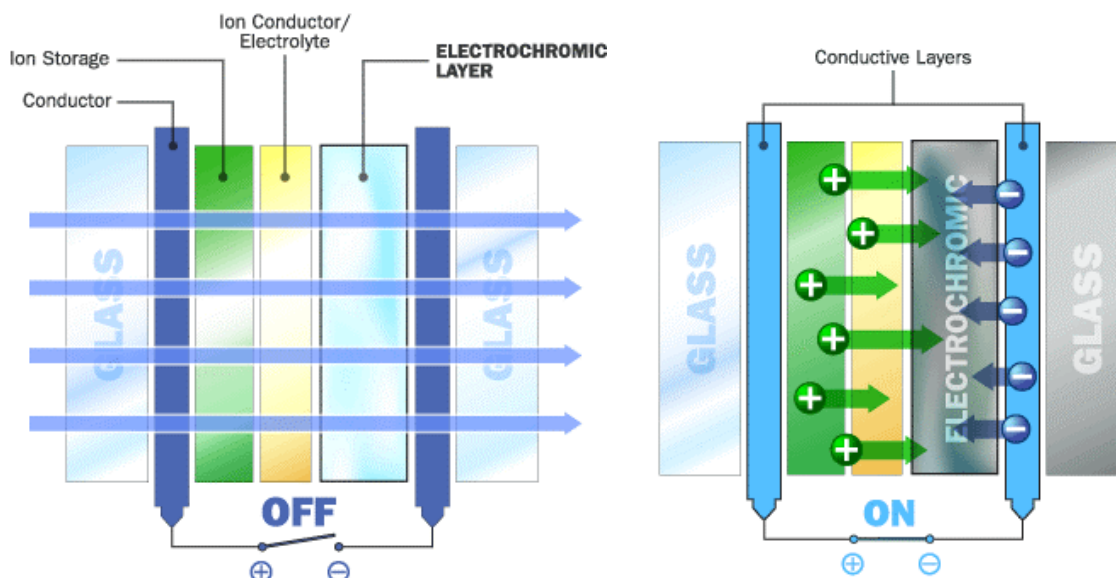


14. BERLYNO MĖLYNOJO PLONŲ SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS IR ELEKTROCHROMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Įvadas

Elektrochrominės medžiagos keičia savo optines savybes (spalvą, šviesos pralaidumo ar atspindžio laipsnį,...) uždavus jai tam tikro dydžio elektros įtampą. Optinės savybės turi būti grįžtamos, t.y., grįžti į pradinį būvį, nuėmus įtampą arba sukeitus įtampos poliariškumą. Electrochromizmas turi elektrocheminę prigimtį. Tokios medžiagos dažnai pasižymi mišriu elektroniniu-joniniu laidumu. Optinės savybės kinta dėl srovės poveikyje medžiagoje vykstančių procesų, pvz., grįžtamos oksidacijos-redukcijos reakcijos ir/arba grįžtamo jonų įterpimo į medžiagą. Elektrochrominės medžiagos plonų sluoksnių formoje gali būti panaudotos įvairioje optinėje įrangoje: informaciniuose displejuose, šviesos išjungėjuose, “protinguose” languose (smart windows), kintamo atspindžio veidrodžiuose, kintamos emisijos terminiuose radiatoriuose.

Paveiksle 1 parodytas “protingo” lango veikimo principas. Kol įtampa neužduota, elektrochrominis sluoksnis maksimaliai praleidžia šviesą (pav. kairėje). Uždavus įtampą,

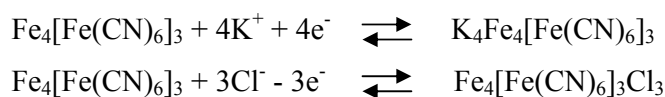


1 pav. “Protingo” lango veikimo principas. Lango sudarytas iš dviejų stiklo plokščių, padengtų elektrai laidžiu sluoksnių (elektrodų). Viena plokštė dar padengta jonų šaltinio sluoksniu, o kita – elektrochrominės medžiagos sluoksniu, tarp jų yra kietas ar skystas jonų laidininkas. Kairėje – įtampa tarp elektrodų neužduota (maksimalus šviesos pralaidumas), dešinėje – įtampa tarp elektrodų užduota (sumažintas šviesos pralaidumas).

Iš <http://home.howstuffworks.com/smart-window4.htm>.

jonai iš jų šaltinio sluoksnio juda per kietą ar skystą jonų laidininko sluoksnį ir įsiterpia į elektrochrominės medžiagos sluoksnį. Krūvio kompensavimui, į elektrochrominį sluoksnį priešpriešiais juda elektronai. Įsiterpę jonai pakeičia elektrochrominio sluoksnio optines savybes, jis tampa mažiau skaidrus ir silpniau praleidžia šviesą. Pašalinus įtampą ar pakeitus jos poliškumą, vyksta priešingas elektrocheminis procesas ir elektrochrominio sluoksnio pradinės optinės savybės atsistato.

Berlyno mėlynasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) taip pat yra elektrochrominė medžiaga. Jis grįžtamai keičia spalvą vykstant oksidacijos-redukcijos reakcijoms. Kai Berlyno mėlynojo plonas sluoksnis yra elektrochemiškai redukuojamas vandeniniame tirpale, kuriame yra kalio jonų, sluoksnio mėlyna spalva išnyksta, nes susidaro bespalvė Everitt'o druska ($\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Kai Berlyno mėlis oksiduojamas chloride jonų terpėje, sluoksnio mėlyna spalva virsta geltona, nes susidaro Berlyno geltonasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Cl}_3$). Berlyno mėlynojo redukcijos ir oksidacijos procesus galima užrašyti lygtimis:



Šio darbo tikslas yra ant stiklo chemiškai nusodinti elektrai ir šviesai laidų oksido sluoksnį (elektrodą), ant viršaus elektrochemiškai nusodinti Berlyno mėlynojo sluoksnį ir ištirti pastarojo elektrochromines savybes.

Darbo aprašymas

1. Stiklo cheminis padengimas elektrai laidžiu oksido sluoksniu.

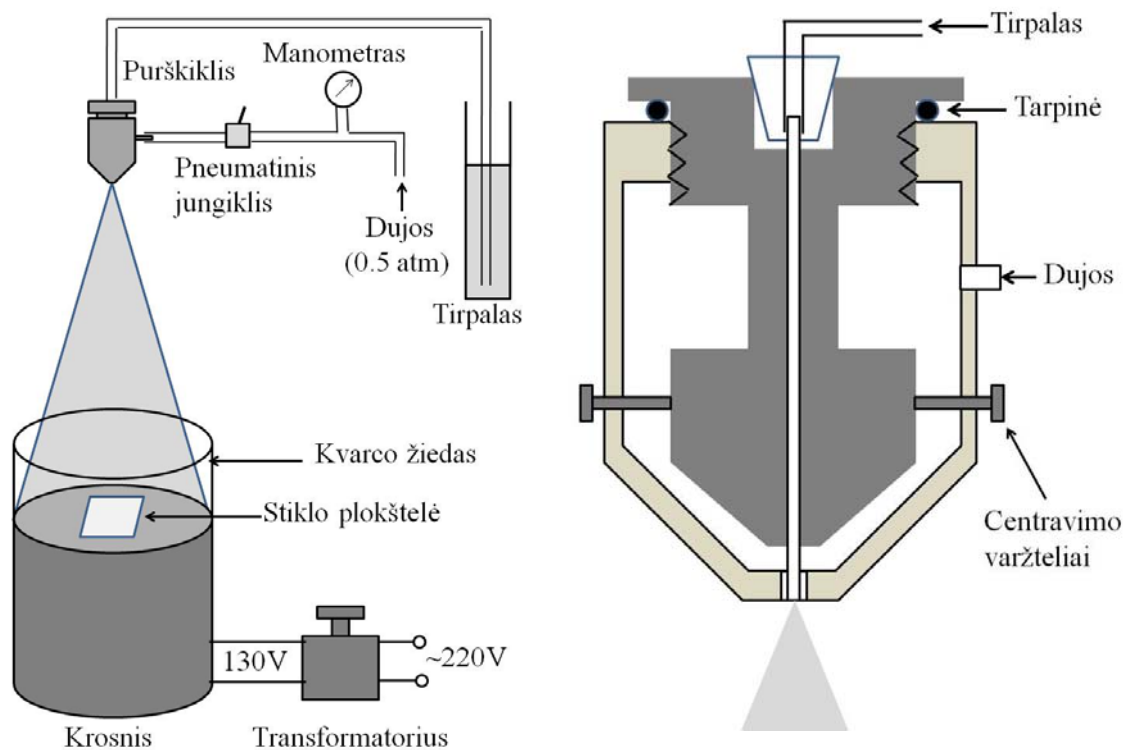
Žinoma daug elektrai ir šviesai laidžių oksidų (TCO-Transparent Conducting Oxide). Šiame darbe naudosime SnO_2 . Alavo oksidas kristalinasi į rutilo tipo struktūrą (Sn koordin. sk. 6, oktaedrinė koordinacija oksido jonais). Daugumoje alavo junginių alavui būdingi +2 ir +4 oksidacijos laipsniai. Elektrai laidus yra nestechiometrinis alavo dioksidas, pasižymintis puslaidininkinėmis savybėmis. Jį galime įsivaizduoti kaip mišrų Sn(II)/Sn(IV) oksidą. T.y., alavo dioksido dalis Sn^{4+} yra redukuota iki Sn^{2+} , o krūviui kompensuoti dalis oksido jonų pasišalina iš kristalinės gardelės (O^{2-} vakansijos). Tokio oksidinio puslaidininkio laidumo dydis priklauso nuo defektų skaičiaus. Į šio oksido struktūrą įvedus nedaug Sb^{3+} jonų (arba In^{3+}), sukuriama papildomi defektai ir padidinamas laidumas. Nestechiometrinio laidaus alavo

oksido sluoksniai gali būti gauti hidrolizuojant Sn(IV) junginius ant karšto paviršiaus, pvz., purškiant ant paviršiaus Sn(IV) tirpalą. Šios reakcijos metu susidaro alavo oksidas, o Sn(IV) dalinai ir redukuojamas iki Sn(II), reduktoriumi panaudojant organinę tirpalo komponentę (pvz., metanolis).

Stibio (III) jonais legiruoto alavo oksido sluoksnio nusodinimo procedūra.

Nuplaunamos dvi mikroskopinio stiklo plokštelės (~2.5 cm × 2.5 cm), virinant kelias minutes indų ploviklio tirpale ir po to gerai nuplaunant paprastu ir distiliuotu vandeniu. Plokštelė išdžiovinama ir padedama ant specialios krosnies (traukos spintoje) kaitinimo paviršiaus, apytikriai jo centre (2 pav.). Ant kaitinimo paviršiaus padedamas apsauginis kvarcinio stiklo žiedas. Autotransformatoriuje nustatoma 130 V užduotis ir krosnis įjungiama kaisti. Krosnis turi įkaisti iki ~600 °C, tai trunka apie pusvalandį. Kol kaista krosnis, paruošiamas purškimo tirpalas. SnCl₄ tirpalas ruošiamas 5 g SnCl₄·5H₂O ištirpinant 5 ml etanolio. Stibio (III) jonų tirpalas ruošiamas, ištirpinant 0.5 g Sb₂O₃ 1.5 ml konc. HCl ir praskiedžiant gautą tirpalą su 8.5 ml etanolio. Pridedama 1 ml Sb(III) tirpalo į paruoštą SnCl₄ tirpalą, gautas mišinys perpilamas į purškimo indelį (graduotą mėgintuvėlį).

Paruošiamo darbui purškiklį (2 pav.). Purškimo indelis su tirpalu įtvirtinamas į laikiklį netoli purškiklio. Nuo purškiklio einantis plonas tefloninis vamzdelis pamerkiamas į purškimo tirpalą. Atsukamas azoto dujų balionas ir, sukant reduktoriaus rankenėlę,



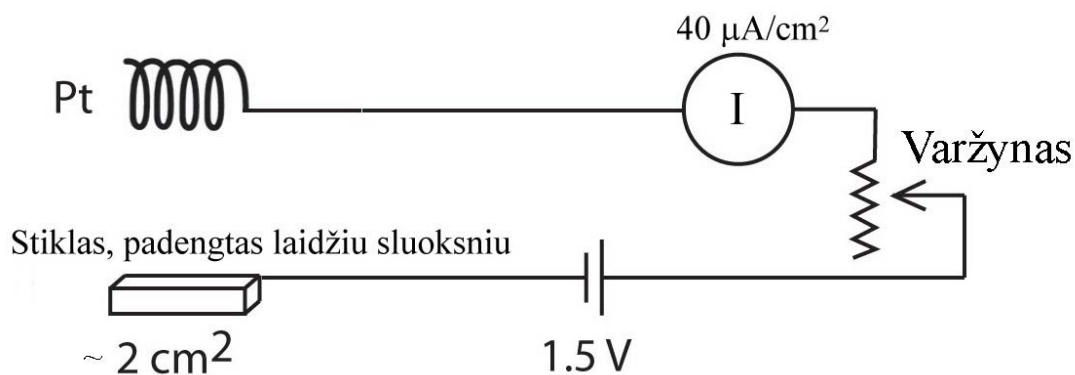
2 pav. Purškimo schema (kairėje) ir purškiklio konstrukcija (dešinėje).

nustatomas 0.5 atm slėgis purškikliui (slėgis stebimas manometre, esančiame prie purškiklio). Patikrinama, ar purškiklis purškia tirpalą. Tam po purškikliu pakišama stiklinė Petri lėkštelė ir trumpam įjungiamas pneumatinį jungiklį (vožtuvą), per kurį dujos po slėgiu paduodamos į purškiklį. Jei purškiklis veikia gerai, išjungiamas vožtuvas, patraukiama Petri lėkštelė ir pradedamas tirpalo purškimas ant karštos stiklo plokštelės. Pneumatinis vožtuvas atidaromas ir purškama apie 2-5 sekundes, vožtuvas uždaromas. Purškimo periodai kartojami kas 30 sekundžių, iš viso 10-15 kartų. Gauto sluoksnio storis priklauso nuo purškimo ciklo trukmės ir purškimo ciklų skaičiaus. Baigus purkšti, atsargiai nuimamas kvarcinis žiedas (karštas, naudoti pirštines), nuimama ir atvėsinama padengta stiklo plokštelė, multimetru pamatuojama jos paviršiaus varža. Tada ant karšto krosnies paviršiaus padedama kita stiklo plokštelė ir kvarcinis žiedas. Palaukiama kelias minutes, kad stiklo plokštelė įkaistų, tada purškimas pakartojamas, kaip aprašyta aukščiau. Po purškimo stiklo plokštelės turėtų būti skaidrios šviesai ir šiek tiek spalvotos (dėl interferencijos ploname sluoksnyje). Padengto sluoksnio varža turėtų būti $<100 \Omega$. Baigus darbą, praplaunamas purškiklis, išpurškiant kelis mililitrus etanolio.

2. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminis nusodinimas.

Į ~50 ml stiklinėlę paeiliui įpilama 5 ml 0.05 M HCl, 10 ml 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ ir 10 ml 0.05 M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, sumaišoma. Šis mišinys turi būti paruoštas prieš pat jo panaudojimą.

Elektrolizės schema parodyta paveiksle 3. Srovės šaltiniu gali būti ir paprasta baterija (1.5 V). Srovei reguliuoti naudojamas varžynas, srovė matuojama multimetru. Platinos elektrodas turi būti prijungtas prie teigiamo srovės šaltinio poliaus, o laidžiu sluoksniu padengta stiklo plokštelė – prie neigiamo (naudojami krokodilo gnybtai, laidais sujungti su srovės šaltiniu per kontaktų blokelį). Laidus stiklo paviršius (jo nustatymui galima pamatuoti varžą) turi būti nukreiptas į platinos elektrodo pusę. Pt elektrodas ir stiklo plokštelė kartu pamerkiamos į pagamintą tirpalą taip, kad krokodilo gnybtai nepasimerktų į tirpalą.



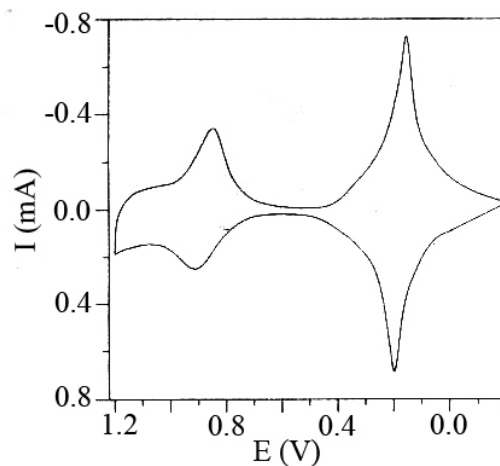
3 pav. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminio nusodinimo schema

Ijungiamas srovės šaltinis, jame nustatoma 1.5 V įtampa. Varžyne nustatoma 8 kΩ varža. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis perjungiamas į padėtį “Elektrolizė”. Keičiant varžyno varžą, greitai pareguliojama tekanti srovė, kad vienam pamerktos stiklo plokštelės paviršiaus cm^2 tektų 40 μA . Elektrolizuoja 180-240 sekundžių, iškelia Pt elektrodą ir stiklo plokštelę iš tirpalo ir juos apiplauna distiliuotu vandeniu, išdžiovina ore. Perjungiame kontaktų blokelių viršutinį jungiklį į padėtį “Tyrimas”. Susidariusio Berlyno mėlynojo sluoksnio storis priklauso nuo elektrolizės trukmės. Kai srovės tankis yra 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, per 60 s susidaro apie 50 nm storio sluoksnis.

3. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrochrominių savybių tyrimas.

Keičiant Berlyno mėlynojo sluoksniui užduotos įtampos poliškumą ir dydį, galima keisti ir sluoksnio spalvą (Berlyno mėlynasis redukuojasi arba oksiduojasi). Tyrimas atliekamas taip. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis turi būti perjungtas į padėtį “Tyrimas”, o apatinis jungiklis, skirtas įtampos poliškumo sukeitimui, pastatytas į neutralią (vidurinę) padėtį. Srovės šaltinyje nustatoma 1.5 V įtampa. Abu elektrodai (Pt ir Berlyno mėlynojo sluoksniu padengta stiklo plokštelė) pamerkami į 25 ml 1M KCl tirpalą. Prie elektrodų prijungti krokodilų gnybtai turi likti virš tirpalo. Ijungiame kontaktų blokelių apatinį jungiklį į kairę padėtį, kurioje stiklo plokštelė su Berlyno mėlynojo sluoksniu prijungiama prie neigiamo srovės šaltinio poliaus, o Pt – prie teigiamo, stebimas Berlyno mėlynojo sluoksnio spalvos pokytis. Jungiklis perjungiamas į dešinę padėtį, t.y., sukeičiamas elektrodams užduodamos įtampos poliškumas, stebimas sluoksnio spalvos pokytis. Pakartojame poliškumo keitimą 3-4 kartus. Tada, esant stiklo plokštei prijungtai prie teigiamo šaltinio poliaus, įtampą padidinama iki 2.0 V, stebimas sluoksnio spalvos kitimas. Šaltinio įtampą sumažinama iki 0.5 V ir pakeičiamas poliškumas, stebimas spalvos pokytis. Įtampa padidinama iki 1.5 V, po to sukeičiamas poliškumas, stebimi spalvos pokyčiai. Aprašomi ir paaiškinami visi Berlyno mėlynojo sluoksnio spalvos pokyčiai.

Elektrochromines Berlyno mėlynojo savybes detaliau iširti galima, matuojant ciklinę voltamperogramą Berlyno mėlynojo sluoksniui. Tam į KCl tirpalą papildomai pamerkia palyginamąjį Ag/AgCl elektrodą, pagal kurį



4 pav. Tipiška Berlyno mėlynojo oksidacijos/redukcijos procesų ciklinė voltamperograma.

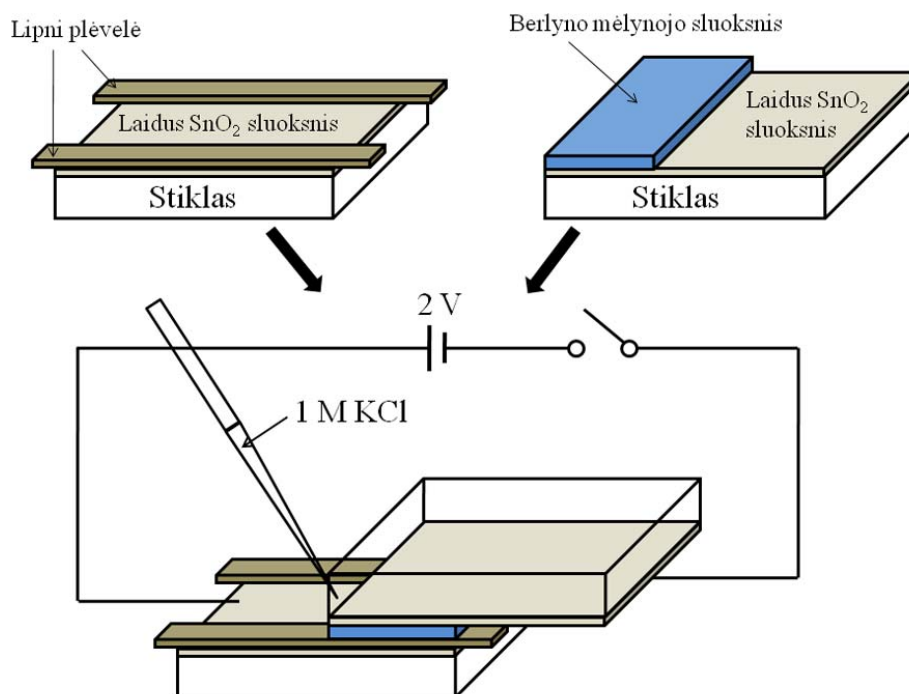
matuojama elektrodai su Berlyno mėlynojo sluoksniu užduodama įtampa. Visus tris elektrodus prijungia prie matavimo įrangos. Užrašo ciklinę voltamperogramą, įtampą skleidžiant 20 mV/s greičiu, pradedant nuo +550 mV, iki -250 mV, atgal iki +1200 mV, grįžtama iki 550 mV (pagal Ag/AgCl elektrodą). Tipiška Berlyno mėlynojo ciklinė voltamperograma pateikta paveiksle 4. Aprašomi Berlyno mėlynojo sluoksniu spalvos kitimai ciklinės voltamperogramos matavimo metu, priskiriant juos konkrečioms oksidacijos/redukcijos procesams ir jų produktams. Iš ciklinės voltamperogramos nustatomi visų procesų redokso potencialai.

Ciklinės voltamperogramos matavimo ir naudojamos įrangos aprašymas duodamas atskirame priede prie darbo.

4. Elektrochrominio vaizdo elemento (pikslio) gaminimas ir tyrimas

Elektrochrominiams ekranams, kuriuose redokso reakcija keičia vaizdo elemento būvį, nebūtina pastoviai užduoti įtampą, kad išlaikyti vaizdo elementų būvį. Tokie vaizdo elementai gali būti pritaikyti ten, kur svarbu didelis kontrastas ir mažas energijos suvartojimas, pvz., elektroninėse knygose.

Vaizdo elementui gaminti bus naudojamos dvi stiklo plokštelės (5 pav.): viena padengta tik laidžiu alavo oksido sluoksniu, o kita - laidžiu sluoksniu ir ant jo elektrochemiškai



5 pav. Elektrochrominio vaizdo elemento gaminimo schema

nusodintu Berlyno mėlynojo sluoksniu (nauja arba ta pati, kuri buvo naudota ankstesniuose eksperimentuose).

Matuojant varžą nustatomi abiejų stiklo plokštelių laidūs paviršiai. Ant vienos plokštelės laidžios pusės kraštų užklijuojamos dvi lipnios plėvelės juostelės (5 pav., geriau ant tos, kuri turi Berlyno mėlynojo sluoksnį). Abi plokštelės suglaudžiamos taip, kai parodyta 5 paveiksle, tada kraštuose, kur yra lipni plėvelė, suspaudžiamos spaustukais. Į tarpą tarp plokštelių pipete užlašinami keli lašai elektrolito (1 M KCl tirpalo), kuris, veikiamas kapiliarinių jėgų, tolygiai pasiskirsto tarp plokštelių. Prie abiejų plokštelių laisvų galų prikabinami krokodilo kontaktai su laidais, kurie per kontaktų blokelių prijungti prie pastovios srovės šaltinio. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis turi būti įjungtas į padėtį "Tyrimas", o apatinis poliškumo sukeitimo jungiklis – į neutralią padėtį. Įjungiamas srovės šaltinis ir jame nustatoma 1.5 V įtampa. Tada kontaktų blokelyje apatinis jungiklis įjungiamas į kairę padėtį (Berlyno mėlynojo sluoksnis prijungtas prie neigiamo poliaus), stebimas elektrochrominio vaizdo elemento spalvos pokytis. Sukeičiamas įtampos poliškumas, perjungiant jungiklį į dešinę padėtį, stebimas spalvos pokytis. Įtampos poliškumo keitimą pakartojame 3-5 kartus. Aprašomi ir paaiškinami spalvos kitimai vaizdo elemente.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Elektrochrominės medžiagos, savybės ir panaudojimas.

Plonų sluoksnių nusodinimo metodai.

Ciklinė voltamperometrija

5. Literatūra

1) J. J. Garcia-Jareño, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente. Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrodes, *J. Chem. Educ.*, 75/7 (1998) 881.

2) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/prussianblue/index.html>

3) <http://students.chem.tue.nl/ifp10/project/electro.htm>

4) <http://home.howstuffworks.com/smart-window4.htm>