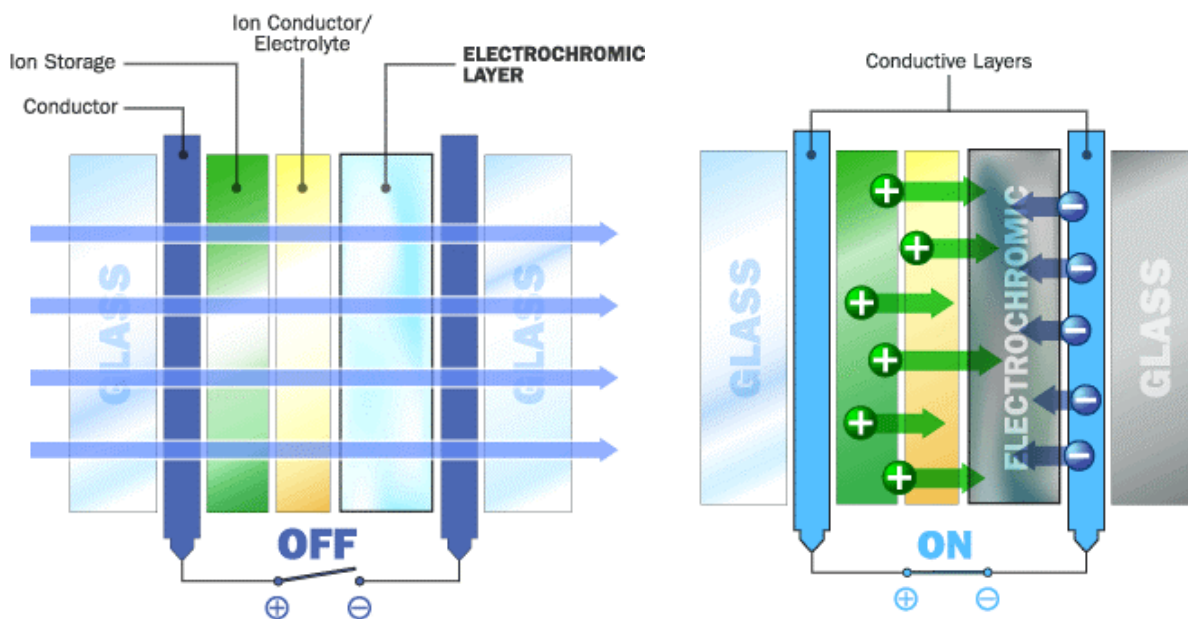


12. BERLYNO MĖLYNOJO PLONŲ SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS IR ELEKTROCHROMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Įvadas

Elektrochrominės medžiagos keičia savo optines savybes (spalvą, šviesos pralaidumo ar atspindžio laipsnį ir pan.) uždavus jai tam tikro dydžio elektros įtampą. Optinės savybės turi būti grįžtamos, t.y., grįžti į pradinį būvį, nuėmus įtampą arba sukeitus įtampos poliariškumą. Elektrochromizmas 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 displėjuose, šviesos jungikliuose, “protinguose” languose (ang. 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, jonai iš jų šaltinio sluoksnio juda per kietą ar skystą jonų laidininko sluoksnį ir įsiterpia į

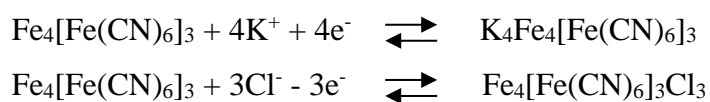


1 pav. “Protingo“ lango veikimo principas. Lango sudarytas iš dviejų stiklo plokščių, padengtų elektriškai laidžiu sluoksniu (elektrodu). Viena plokštė dar padengta jonų šaltinio sluoksniu, o kita – elektrochrominės medžiagos sluoksniu, tarp jų yra kietas ar skystas jonų laidininkas. Kairėje – įtampa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

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

elektrochrominės medžiagos sluoksnį. Krūvio kompensavimui, į elektrochrominį sluoksnį priešpriešais 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 mėlynasis 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 šiomis lygtimis:



Šio darbo tikslas – ant stiklo, padengto elektrai ir šviesai laidžiu oksido sluoksniu, elektrochemiškai nusodinti Berlyno mėlynojo sluoksnį ir ištirti jo elektrochromines savybes.

Darbo aprašymas

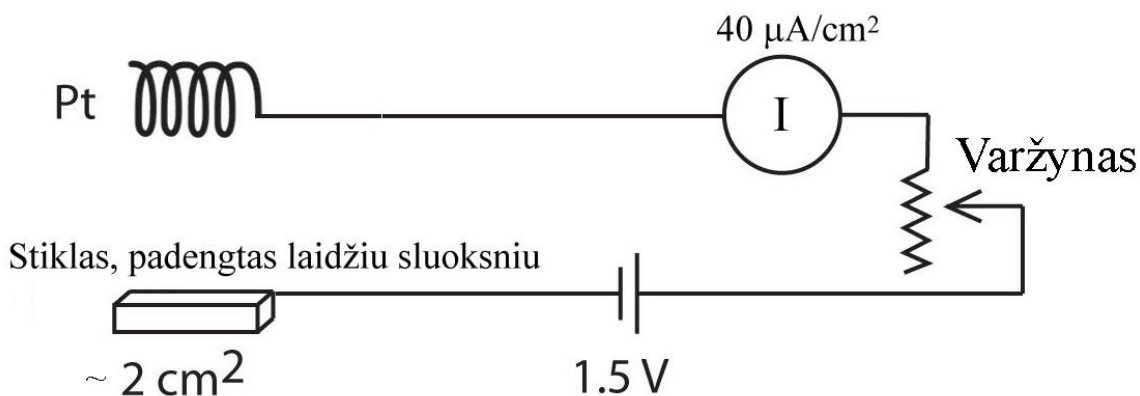
1. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminis nusodinimas

Berlyno mėlynojo sluoksnis formuojamas ant stiklo plokštelės padengtos elektrai laidaus oksido sluoksniu (pavyzdžiui, ant alavo(IV) jonais legiruoto indžio oksido sluoksnio: In_2O_3 (SnO_2)_x). Stikliuką švelniai nuplauname indų plovikliu ir vandeniu, po to dar kartą distiliuotu H_2O bei etanoliu. Nuplautą stikliuką pincetu pastatome vertikaliai ant rankšluostinio popieriaus ir leidžiame nudžiūti.

Multimetru išmatuojama stiklo plokštelės elektrai laidžios pusės elektrinė varža. Varža matuojama švelniai priliečiant multimetromatavimo kontaktus priešinguose plokštelės kampuose. Išmatuota varža neturi viršyti 100 Ω .

Išmatuojamas ir paskaičiuojamas geometrinis stikliuko paviršiaus plotas (cm^2).

Paruošiamas tirpalas: į ~25 ml stiklinėlę paeiliui įpilama 5 ml 0,05 M HCl, 10 ml 0,05 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ir 10 ml 0,05 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sumaišoma.



3 pav. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminio nusodinimo schema

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 turi būti nukreiptas į platinos elektrodo pusę. Pt elektrodas ir stiklo plokštelė kartu pamerkiamos į pagamintą tirpalą taip, **kad krokodilo gnybtai nepasimerktų į tirpalą**.

Ijungiamas srovės šaltinis, jame nustatoma 1,5 V įtampa. Varžyne nustatoma 8 k Ω varža. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis perjungiamas į padėtį “Elektrolizė”. Keičiant varžyno varžą, greitai pareguliuojama tekanti srovė, kad vienam pamerktos stiklo plokštelės paviršiaus cm^2 tektų $40 \mu\text{A}$ (**perskaičiuoti pagal įmerkto stikliuko plotą**). Elektrolizė vykdoma 180-240 sekundžių. Iškeliamas Pt elektrodas ir stiklo plokštelė iš tirpalo ir apiplaunami distiliuotu vandeniu, džiovinami 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.

2. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrochrominių savybių tyrimas

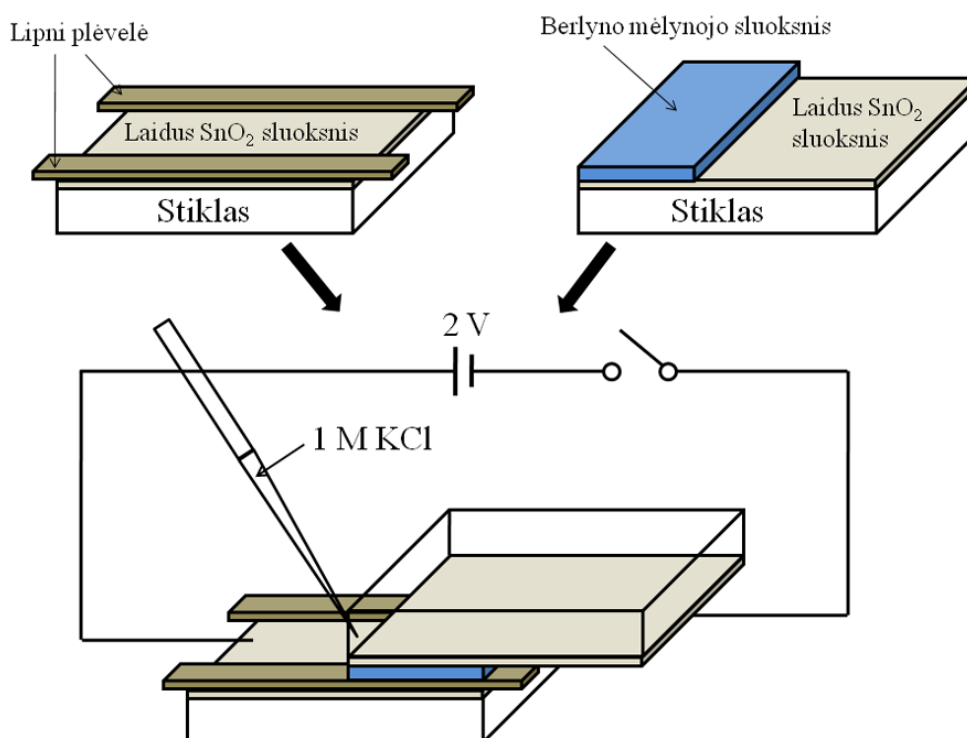
Keičiant Berlyno mėlynojo sluoksniui užduotos įtampos poliškumą ir dydį, galima keisti ir sluoksnio spalvą (Berlyno mėlynasis redukuojasi arba oksiduojasi). Tyrimas atliekamas taip. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis turi būti perjungtas į padėtį “Tyrimas”, o apatinis jungiklis, skirtas įtampos poliškumo sukeitimui, pastatytas į neutralią (vidurinę) padėtį. Srovės šaltinyje nustatoma 1,5 V įtampa. Abu elektrodai (Pt ir Berlyno mėlynojo sluoksniu padengta stiklo plokštelė) pamerkiami į 25 ml 1 M KCl tirpalą. **Prie elektrodų prijungti krokodilų gnybtai neturi pasimerkti į tirpalą**. Ijungiamo 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. Jungiklio padėtis paliekama toje pusėje, kurioje sluoksnio spalva yra mėlyna. Tada, 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.

3. Elektrochrominio vaizdo elemento (pikselio) gaminimas ir tyrimas

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

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



5 pav. Elektrochrominio vaizdo elemento gaminimo schema

Matuojant varžą nustatomi abiejų stiklo plokštelių laidūs paviršiai. Ant vienos plokštelės laidžios pusės kraštų užklijuojamos dvi lipnios plėvelės juostelės (5 pav.). Juostelės užklijuojamos taip, kad jos plotis ant Berlyno mėlynojo sluoksnio neviršytų 2-3 mm. Išsikišę lipnios juostelės galai nukerpami. 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.

Po darbo, stiklo plokštelės nuplaunamos, nusausinamos ir padedamos atgal į dėžutę.

Aprašomi ir paaiškinami spalvos kitimai vaizdo elemente.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Elektrochrominės medžiagos, savybės ir panaudojimas.

Plonų sluoksnių nusodinimo metodai.

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>