

مروری بر مواد الکتروکرومیک و کاربردهای آن

وحیده یکه فلاح^۱، آتسه سلیمانی گرگانی^{۲*}، شهره روحانی^{۳،۴}

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲-استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳-دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۴ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۸

چکیده

مواد الکتروکرومیک مواد هوشمندی هستند که در اثر قرار گرفتن در یک پتانسیل مخصوص دچار تغییر رنگ بازگشت پذیر می شوند. این مواد به دو دسته کلی مواد معدنی و مواد آلی تقسیم می شوند. مواد معدنی شامل اکسیدهای برخی از فلزات مانند اکسید تنگستن، اکسید تیتان، اکسید کبالت و مواد آلی شامل پلیمرهای رسانا، متالو پلیمرها، متالوفتالوسیانین، وایولوژن می باشند. ساختار اصلی یک وسیله الکتروکرومی، یک سل الکتروشیمیایی دو الکترودی در یک آرایش ساندویچی از لایه های نازک است. آرایش این لایه ها بستگی به کاربرد وسیله الکتروکرومی به عنوان عبوردهنده یا انعکاسی دارد. در لایه الکتروکرومی بین دو الکتروود رسانا (نیمه رسانا)، توسط جریان الکتریسیته، واکنش اکسایش- کاهش، رخ داده و منجر به تغییر رنگ آن می شود. به دلیل کاربردهای گسترده مواد الکتروکرومیک، گرایش به آن ها در سال های اخیر افزایش یافته است. از دستگاه های نوری گرفته تا پنجره های هوشمند (در بخش معماری ساختمان و خودرو) و نمایشگرها، با مواد الکتروکرومی در ارتباط هستند. از مزیت های دستگاه های الکتروکرومیک، مصرف انرژی کم، عدم نیاز به نور پس زمینه، ارزان قیمت بودن، عکس العمل سریع مواد در مقابل اعمال ولتاژ، باقی ماندن رنگ پس از قطع ولتاژ و ادغام رنگ بدون نیاز به فیلترهای رنگی می باشد.

واژه های کلیدی

مواد الکتروکرومیک، پنجره های هوشمند، نمایشگر، اکسید فلزات، پلیمرهای رسانا، وایولوژن.



*Corresponding author: asoleimani@icrc.ac.ir

Review of electrochromic material applications, V. Yeke-fallah, A. Soleimani-Gorgani, S. Rouhani

۱- مقدمه

موادی که در صورت اعمال ولتاژ خارجی قابلیت تغییر رنگ برگشت پذیر را دارند، مواد الکتروکروم نامیده می‌شوند. تئوری الکتروکرومی اولین بار در سال ۱۹۶۱ توسط پلات^۱ مطرح شد [۱]. عامل تغییر رنگ، انتقال الکترون در اثر اکسایش - کاهش می‌باشد. بسیاری از مواد الکتروکروم انتقال الکترون را در ناحیه طیفی مرئی/ فرابنفش از طیف امواج الکترومغناطیس انجام می‌دهند. تغییر رنگ‌ها بین حالت شفاف (بی‌رنگ) و حالت جذب در ناحیه فرابنفش می‌باشند [۲، ۱]. همان‌طور که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است، جذب در ناحیه مرئی منجر به تولید رنگ قابل رویت می‌شود، که این رنگ در اثر احیا در ماده الکتروکروم بی‌رنگ، به‌وجود آمده است. در برخی مواد الکتروکروم، امکان اکسید - احیا، بیشتر از یک بار وجود دارد و در هر اکسید - احیا، رنگ خاصی تولید می‌شود. در این صورت به این مواد پلی الکتروکروم و به رنگ‌های تولیدی مولتی کالر^۲ اطلاق می‌شود [۱].

¹ J. R. Platt
² Multicolor

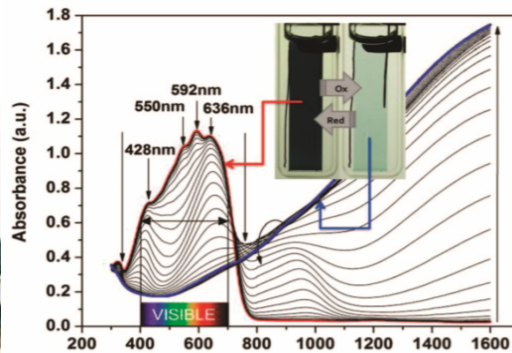
۱-۱- اجزا و عملکرد دستگاه‌های الکتروکرومیک

عملکرد دستگاه الکتروکروم مانند یک سل الکتروشیمیایی می‌باشد. دارای دو الکترود رسانا (نیمه رسانا) است که در در صورت اتصال آن‌ها به یک منبع اختلاف پتانسیل خارجی، نقش آند و کاتد را پیدا می‌کنند (غالباً جنس الکترود "ایندیوم اکسید قلع"^۳ است). همان‌طور که در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است، بین دو الکترود، لایه‌های متفاوتی وجود دارد. لایه هدایت یونی (لایه زرد رنگ)، یک الکترولیت است که امکان حرکت یون‌ها از لایه ذخیره یونی (لایه سبز رنگ) به لایه الکتروکروماتیکی را فراهم می‌کند که منجر به اکسید - احیا ماده الکتروکروم و تغییر رنگ آن می‌شود. لایه الکتروکرومی قبل از وصل جریان (شکل ۳) حال بی رنگ و شفاف را داشته است که پس از وصل جریان حالت کدری (لایه خاکستری رنگ، شکل ۴) پیدا کرده است. از شیشه یا پلاستیک شفاف برای محافظت از لایه‌های داخلی نیز استفاده می‌شود. البته با پوشاندن سطح بیرونی یکی از لایه‌های شیشه یا پلاستیک شفاف، این وسیله خاصیت انعکاسی پیدا کرده و تبدیل به آینه‌ای الکتروکرومی می‌شود. عملکرد دستگاه الکتروکروم در اثر اعمال ولتاژ اندکی، معادل ۱/۵ تا ۲ ولت است.

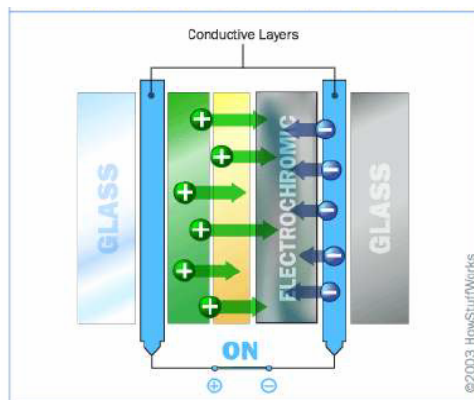
³ Indium tin oxide



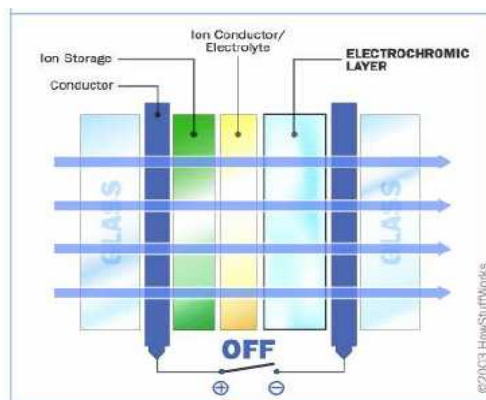
شکل ۲- یک نمونه شیشه الکتروکروم.



شکل ۱- الکتروپیف نگاری یک نمونه ماده (پلیمری) الکتروکروم [۲].



شکل ۴- ساختار دستگاه الکتروکروم بعد از اعمال ولتاژ [۲].



شکل ۳- ساختار دستگاه الکتروکروم قبل از اعمال ولتاژ [۲].

۱-۲- عوامل مهم در عملکرد دستگاه الکتروکروم

عملکرد یک دستگاه الکتروکرومیک، ناشی از عوامل متفاوتی می‌باشد. از جمله این عوامل، نوع ماده الکتروکروم به کار رفته در آن دستگاه، روش تهیه فیلم الکتروکروم، میزان ولتاژ اعمال شده، نوع الکترودها و الکترولیت و غیره هستند. ماده الکتروکروم به فراخور ویژگی‌های ذاتی خود، می‌تواند زمان تغییر رنگ در اثر اعمال ولتاژ (سوئیچینگ^۱)، بازده رنگی^۲، حافظه نگهداری رنگ^۳، درصد کنتراست رنگی^۴ و پایداری چرخه رنگی^۵ متفاوتی را ایجاد کند [۳].

- زمان تغییر رنگ (سوئیچینگ): مدت زمانی که طول می‌کشد پس از اعمال ولتاژ، ماده الکتروکروم تغییر رنگ دهد.
- بازده رنگی: بازده رنگی (η) عبارت است از چگالی تغییر رنگ (ΔOD) در ازای شارژ الکتروکرومیک (Q) وارد شده به ماده الکتروکروم. منظور از چگالی تغییر رنگ، لگاریتم درصد انتقال در حالت بی‌رنگ (T_b) به درصد انتقال در حالت رنگی (T_c)، در بیشینه طول موج، است به عبارت دیگر، میزان سطح تغییر رنگ داده شده در یک لایه از فیلم الکتروکروم، در اثر اعمال یک واحد بار الکتروکرومیک. واحد بازده رنگی، سانتی‌متر مربع بر کولن^۶ است (رابطه ۱)

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} \quad \Delta OD = \log [T_b/T_c] \quad (1)$$

- حافظه نگهداری رنگ: عبارت است از، مدت زمان باقی‌ماندن حالت رنگی ماده الکتروکروم، پس از قطع ولتاژ. مثلاً وقتی شیشه از بی‌رنگ به رنگ آبی در می‌آید و ناگهان برق قطع شود، حدود ۲ روز طول می‌کشد تا رنگ آن از بین برود. سپس برای تغییر مجدد رنگ شیشه (به تیره‌تر و یا شفاف‌تر) باید مجدداً ولتاژ مورد نیاز را در جهت اولیه (یا برعکس) اعمال کرد.
- درصد کنتراست رنگی: بیشترین درصد اختلافی که بین حالت بی‌رنگی (T_b) و رنگی (T_c)، در یک طول موج، پیش آید، کنتراست رنگی نامیده می‌شود و از آن می‌توان به، اختلاف بین رنگی‌ترین و بی‌رنگ‌ترین بخش یک ماده الکتروکروم، تحت طول موج خاص، تعبیر کرد (رابطه ۱)

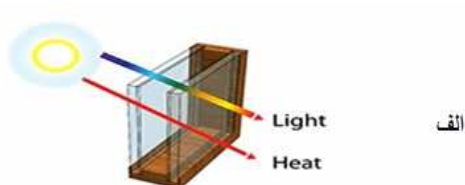
$$\Delta\%T = T_b(\lambda) - T_c(\lambda) \quad (2)$$

- پایداری چرخه رنگی: حفظ حالت رنگی ماده الکتروکروم، در اثر تکرار چرخه‌های متوالی اکسایش - کاهش.

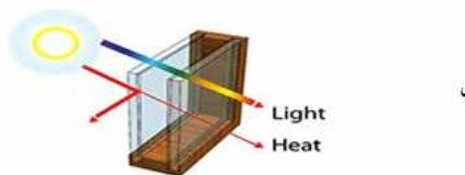
۲- کاربردهای مواد الکتروکرومیک

۱-۲- پنجره‌های هوشمند

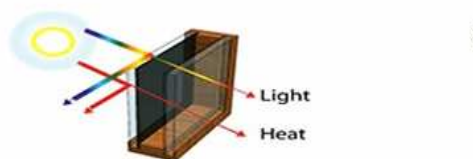
مهم‌ترین دستگاه‌های الکتروکروم، پنجره‌های هوشمند می‌باشند و در معماری مدرن و انرژی کارآمد مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه در روزهای آفتابی تابستان پنجره‌هایی با شیشه‌های دودی برای کنترل کردن گرما و نور اتاق با استفاده از الکتروکروماتیک‌ها استفاده می‌شود. این شیشه‌ها دارای مواد الکتروکروم هستند که رنگ آن‌ها در اثر جریان الکتریکی تغییر می‌کنند. جریان الکتریسته با ایجاد واکنش شیمیایی سبب تغییرات خصوصیات مواد می‌شود و کاری می‌کند تا آن‌ها نور را جذب یا منعکس کنند. جریان الکتریکی سبب می‌شود تا یون‌ها در ساختار دستگاه الکتروکرومیک، از لایه ذخیره یونی به سمت لایه هدایت یونی حرکت کرده و به لایه الکتروکروماتیک رجعت کنند و شیشه را کدر و تیره نمایند. با قطع الکتریسته فرآیند برعکس عمل کرده و شیشه مجدداً شفاف می‌شود. یکی از ویژگی مواد الکتروکروماتیک قابلیت تنظیم رنگ آن‌هاست، به طوری که می‌توان شدت کدری آن‌ها را با تغییر مقدار جریان تنظیم کرد. با توجه به شکل ۳، دیده می‌شود، استفاده شیشه‌های الکتروکرومیک در ساختمان، باعث کنترل گرما و نور ورودی به داخل شده و منجر به صرفه‌جویی در انرژی سیستم‌های گرمایشی و تهویه مطبوع ساختمان می‌شود. در جدیدترین تولیدات، پنجره‌های هوشمند باعث کاهش گرما و بهبود هوای مطبوع ساختمان تا ۲۵٪ و کاهش بار دستگاه‌های خنک‌کننده تا ۲۰٪ و کاهش هزینه‌های روشنایی تا ۶۰٪ شده است [۴].



الف



ب



ج

شکل ۵- پنجره الکتروکروم در حالت الف- شفاف ب- رنگی (مقاوم در برابر گرما) ج- رنگی (مقاوم در برابر نور و گرما) [۴]

¹ Switching time
² Electrochromic efficiency
³ Color memory
⁴ Chromatic contrast
⁵ Color cycle
⁶ cm²/q

۲-۲- آینه‌های الکتروکرومیک

آینه‌های الکتروکرومیک با خاصیت بازتابش متغیر برای جلوگیری از تابش نور خیره‌کننده به هنگام رانندگی در شب به کار می‌رود. اگر نور شدید و خیره‌کننده به آینه الکتروکرومیک برخورد کند، مواد الکتروکروماتیکی آینه به حالت رنگی درآمد و با جذب نور خیره‌کننده از شدت آن می‌کاهد، در این صورت، در شرایط حداکثر عبور نور، آینه بی‌رنگ می‌باشد. این سیستم برای آینه‌های دید عقب در اتومبیل یا کامیون برای بهبود دید در طول رانندگی استفاده می‌شوند.



شکل ۶- کاربرد آینه الکتروکرومیک در اتومبیل.

۲-۳- نمایشگرها

امروزه ده‌ها و یا شاید صدها نوع از انواع مختلف نمایشگرها وجود دارد، که برخی از معروفترین‌ها عبارتند از نمایشگرهای پرتو کاتدی^۱، بلور مایع^۲، الکتروفوریتیک^۳ یا مرکب الکترونیکی^۴، دیودهای نورانی^۵ و دیودهای نورانی آلی^۶. یکی دیگر از نمایشگرهای مورد استفاده، نمایشگرهای الکتروکرومیک^۷ می‌باشند. از جدیدترین نمایشگرهای الکتروکرومیک نوع انعطاف‌پذیر^۸ از آن و کاغذهای الکترونیکی^۹ هستند. استفاده‌های دیگر از مواد الکتروکروم در لامپ‌های تزئینی، استفاده از نوار الکتروکرومی به عنوان شاخص باتری، عینک‌های آفتابی، برچسب قیمت‌ها، چترهای کنترلی هواپیما، حسگرها برای نظارت بر سلامت مواد غذایی منجمد، حسگرهای مورد استفاده در پزشکی، استتار مواد و کنترل حرارتی فضاپیما و غیره [۵] و به تازگی در نمایشگرهای بلور مایع، دیودهای نورانی، و سلول‌های خورشیدی^{۱۰} [۶] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. از خصوصیات دستگاه الکتروکروم می‌توان به توان بالای نوردهی رنگ‌ها و حافظه نگهداری رنگ، احتیاج به اعمال ولتاژ کم، بدون نیاز به نور پس زمینه، آماده‌سازی آسان، قابلیت انعطاف، زاویه دید گسترده و مصرف بسیار کم انرژی اشاره کرد [۷].

¹ Cathode Ray Tube (CRT)

² Liquid Crystal Display (LCD)

³ Electrophoretic

⁴ Electronic ink (E- ink)

⁵ Light emitting diode (LED)

⁶ Organic light emitting diode (OLED)

⁷ Electrochromic display

⁸ Flexible

⁹ Electronic paper (E-paper)

¹⁰ Solar cell



شکل ۷- نمایشگر و کاغذ الکترونیکی.



شکل ۸- نوار الکتروکرومی شاخص باتری، سلول‌های خورشیدی، عینک‌های الکتروکروم آفتابی، برچسب الکتروکرومی برای بسته‌بندی.

۳- مواد الکتروکرومیک

مواد الکتروکروم به دو دسته کلی: آلی و معدنی تقسیم می‌شوند.

۳-۱- مواد الکتروکروم معدنی

اکسید فلزات واسطه مانند: وانادیوم، تنگستن، تیتان، روی، کبالت، نیکل، آهن و غیره نمونه‌هایی از مواد الکتروکروم معدنی هستند [۶]. از گسترده‌ترین زمینه‌هایی که مورد مطالعه واقع شده، اکسید تنگستن است که خاصیت الکتروکرومیک آن برای اولین بار در سال ۱۹۶۹ گزارش شده است [۸]. مهم‌ترین آن‌ها تری اکسید تنگستن (WO_3) است که در ناحیه مرئی رفتار الکتروکرومیک از خود نشان می‌دهد.

در جدول شماره ۱، رنگ‌های حاصل از اکسایش - کاهش مهم‌ترین اکسید فلزات گزارش شده است. فلزات واسطه‌ای که ترکیبات آن‌ها رفتار الکتروکرومیک نشان می‌دهند، شامل دو دسته‌اند. دسته‌ای که در ناحیه آندی رنگی هستند یعنی در اثر اکسید تغییر رنگ می‌دهند و دسته‌ای که در ناحیه کاتدی رنگی هستند یعنی در اثر احیا تغییر رنگ می‌دهند. در جدول شماره ۱ مشخص شده‌اند. آماده‌سازی مواد الکتروکروم معدنی، با

۳-۲- مواد الکتروکروم آلی

مواد الکتروکروم آلی، شامل پلیمرهای رسانا، متالو پلیمرها، متالوفتالوسیانین‌ها، واپولون و غیره می‌باشند [۱]. امروزه، مواد الکتروکروم آلی، بیشتر مورد توجه هستند و از دلایل اهمیت آن‌ها، عکس‌العمل نشان دادن سریع (سوئیچینگ سریع) این مواد است تمام پلیمرهای رسانا، توانایی بروز خاصیت الکتروکرومیک را دارند.

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	58 Hf Hafnium 178.49	59 Ta Tantalum 180.9479	60 W Tungsten 183.84	61 Re Rhenium 186.207	62 Os Osmium 190.23	63 Ir Iridium 192.222	64 Pt Platinum 195.078	65 Au Gold 196.96655	66 Hg Mercury 200.59	67 Tl Thallium 204.3833	68 Pb Lead 207.2	69 Bi Bismuth 208.98038	70 Po Polonium (209)	71 At Astatine (210)	72 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

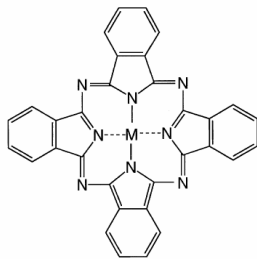
شکل ۹- فلزات فعال برای شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون - احیا [۶]

جدول ۱- تغییر رنگ اکسید فلزات الکتروکروم [۸]

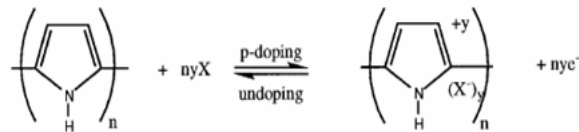
ماده الکتروکروم	رنگ در حالت طبیعی	رنگ در حالت احیا	رنگ در حالت اکسید	ردیف
MoO ₃	شفاف	آبی	-	۱
V ₂ O ₅	زرد	آبی - سیاه	-	۲
Nb ₂ O ₅	زرد	آبی	-	۳
WO ₃	شفاف	آبی	-	۴
Ir (OH) ₃	شفاف	-	آبی - سیاه	۵
Ni (OH) ₂	شفاف یا سبز کم‌رنگ	-	قهوه‌ای مایل به قرمز	۶

که به شدت رنگی است و رنگ آن آبی مایل به بنفش است. در صورت احیای دوم و تولید حالت دو رادیکالی، شدت رنگ تولیدی بسیار کم و تقریباً بی‌رنگ خواهد بود. گروه‌های جانبی متصل به نیتروژن، در اثر ایجاد رزونانس، منجر به تولید سطح انرژی متفاوتی برای مولکول می‌شوند و تولید رنگ‌های متفاوتی می‌کنند. انتخاب صحیح گروه‌های جانبی متصل به نیتروژن اجازه تولید رنگ مورد دلخواه را خواهند داد، برای نمونه در صورت اتصال گروه‌های آلکیلی، قابلیت تولید رنگ بنفش/آبی در وایولوژن^۴ ایجاد می‌شود و یا اتصال گروه‌های آریلی مثل ۴-سیانوفنیل، منجر به تولید رنگ سبز می‌شود [۱۰، ۱۱] با اینکه سنتز مشتقات وایولوژن و پلی وایولوژن‌ها وقت‌گیر است اما به دلیل اهمیت کاربرد آنان به اشکال متفاوتی تولید می‌شوند [۱۲]. مثلاً دایمر وایولوژن [۱]، هپتیل وایولوژن [۱]، پلی وایولوژن [۱، ۱۱، ۱۲]، مشتق وایولوژن با ساختار ستاره و درختی [۱۳-۱۵] و دیگر مشتقات وایولوژن که بسته به خصوصیات مورد نیاز، استفاده می‌شوند [۱۶-۲۰]. مواد الکتروکروم آلی به شکل محلول بوده و پس از اعمال ولتاژ در ساختار دستگاه الکتروکرومیک یا به جامد تبدیل شده و یا به همان شکل محلول باقی می‌مانند.

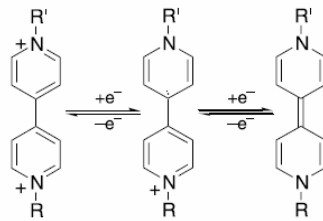
^۴ Viologen



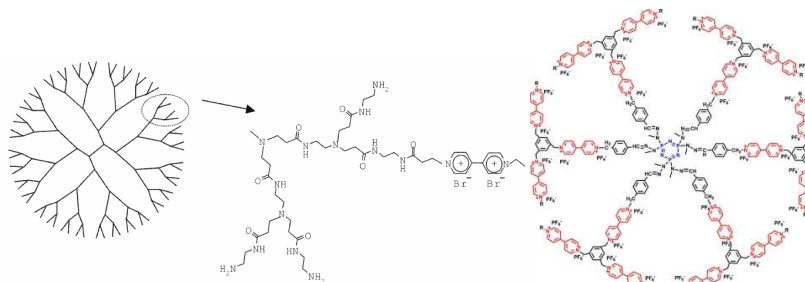
شکل ۱۱- متالوفتالوسیانین [۱]



شکل ۱۰- پلی پیرول [۱]



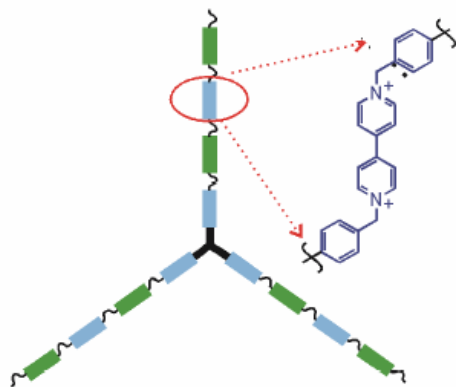
شکل ۱۲- وایولوژن (۴ و ۴ بی پیریدین) [۱]



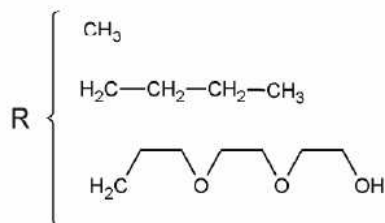
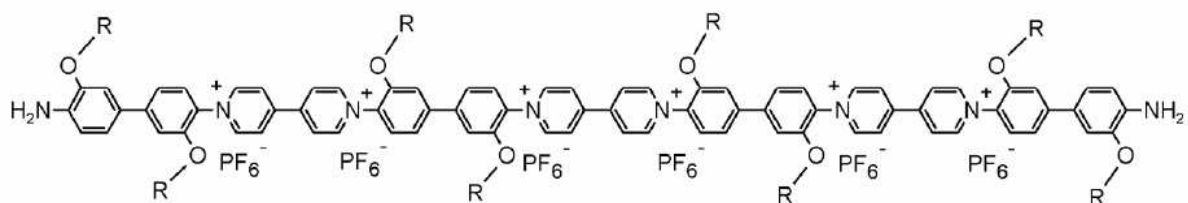
شکل ۱۳- انواع وایولوژن درختی [۲۱]

برای مثال یک پلیمر رسانای خوب می‌توان از پلی پیرول^۱ (شکل ۱۰) نام برد که در حالت اکسید شده به رنگ آبی/بنفش و در حالت طبیعی رنگ زرد/سبز دارد. در پلیمرهای رسانا، پلی تیوفن^۲ و پلی آنیلین^۳ مورد توجه زیادی قرار می‌گیرند. محدوده تغییر رنگ پلی تیوفن از قرمز تا آبی و تغییر رنگ پلی آنیلین بین زرد شفاف تا سبز می‌باشد. متالو پلیمرها نیز نتیجه تشکیل کمپلکس فلز و لیگاند آلی هستند. مشاهده شده است که بیش از ۳۰ نوع فلز می‌تواند با فتالوسیانین ترکیب شود که این فلز می‌تواند در مرکز یک حلقه فتالوسیانین یا بین دو حلقه فتالوسیانین قرار بگیرد [۸، ۹]. آن چه پلیمرهای الکتروکرومیک را از سایر مواد الکتروکرومیک غیر آلی متمایز می‌کند، بازده رنگی بالای آن‌ها و تسریع تغییر رنگ در آن‌ها به واسطه انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری است. این امر باعث صرفه‌جویی در انرژی به کار گرفته برای تغییر رنگ می‌باشد. یکی دیگر از مواد الکتروکروم آلی، وایولوژن است که نیتروژن آن می‌تواند به گروه‌های جانبی متفاوتی متصل شود. وایولوژن در حالت دوکاتیونی بی‌رنگ است و در اثر احیا و دریافت الکترون تبدیل به حالت کاتیون رادیکالی می‌شود

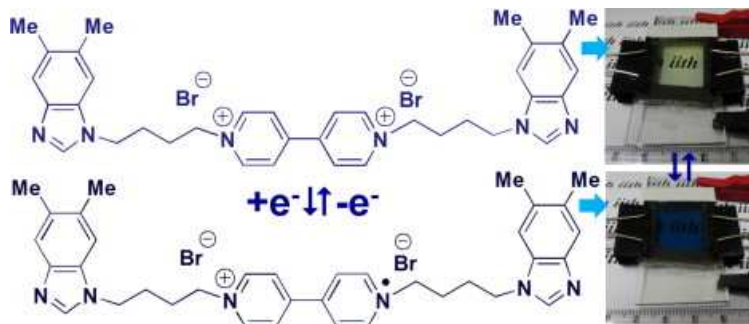
- ^۱ Polypyrrole
- ^۲ Polythiophene
- ^۳ Polyaniline



شکل ۱۴- وایبولوژن ستاره‌ای [۲۲].



شکل ۱۵- پلی وایبولوژن با گروه‌های عرضی متفاوت [۲۲].



شکل ۱۶- مشتقات وایبولوژن [۱۷].

فیلم الکتروکروم به روش های متفاوتی از قبیل تبخیر خلا^۱، اسپری^۲، الکتروپوشانش^۳، سل ژل^۴، پوشش دورانی^۵، چاپ اسکرین^۶ و چاپ جوهرافشان^۷ (فقط مورد استفاده برای مواد آلی است) تهیه می شود [۸].

۵- روش های بهبود خواص دستگاه های الکتروکرومیک

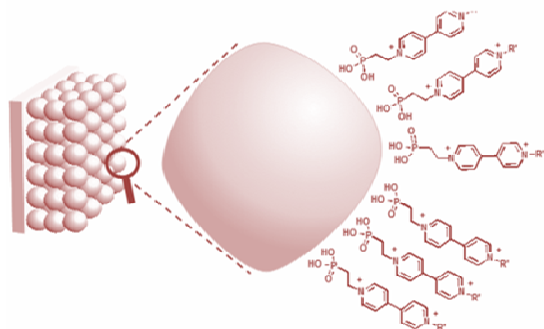
مواد و یا روش ها و اصلاحاتی که باعث کاهش زمان تغییر رنگ در اثر اعمال ولتاژ (سوئیچینگ)، افزایش بازده رنگی و افزایش درصد کنتراست و غیره

۱ Vacuum evaporation
 2 Spray deposition
 3 Electrodeposition
 4 Sol-gel
 5 Spin coating
 6 Screen
 7 Ink jet

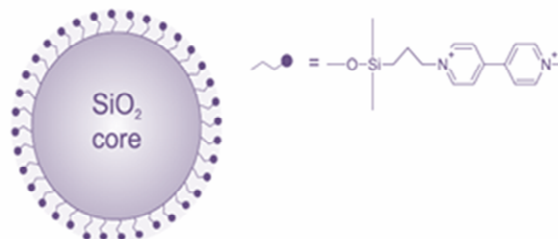
^۸ Nano Composite

جدول ۲- مقایسه بین مواد الکتروکروم آلی و معدنی [۸].

ویژگی	معدنی	پلیمری (آلی)
آماده سازی	نیاز به روش های پیچیده مثل تبخیر خلا، تجزیه حرارتی و ...	آماده سازی مواد با روش های ساده شیمیایی مثل پلیمریزاسیون الکتروشیمی و آماده سازی فیلم به روش های ساده ای مثل پوشش دورانی، چاپ اسکرین و چاپ جوهرافشان
هزینه ساخت نهایی	بالا (در مقایسه با پلیمری ها)	پایین (در مقایسه با معدنی ها)
رنگ حاصل شده	از یک ماده تعداد محدودی رنگ به دست می آید	رنگ حاصل به درصد اکسید - احیا، انتخاب مونومر، اختلاف پتانسیل اعمال شده و غیره بستگی دارد، در نتیجه از یک ماده رنگ های زیادی می تواند حاصل شود.
کنتراست رنگی	متوسط	بسیار بالا
زمان سوئیچینگ	۱۰ - ۷۵۰ میلی ثانیه	۱۰ - ۱۲۰ میلی ثانیه
پایداری چرخه رنگی	۱۰ ^۵ - ۱۰ ^۳ سیکل	۱۰ ^۶ - ۱۰ ^۴ سیکل
رسانایی الکتریکی	بالا	پایین - متوسط



شکل ۱۸- فیلم نانو ذرات TiO₂ [۲۶]



شکل ۱۷- نانو ذرات سیلیسیم [۲۵]

معدنی یا همان اکسیدهای فلزی به دلیل ماهیتی که دارند دارای رسانایی بیشتری هستند. هم چنین حساسیت مواد پلیمری به نور و حرارت، در برخی موارد موجب محدودیت کاربرد آنان می‌شود. از مهم‌ترین مواد الکتروکروم آلی، وایولوژن است و به شکل گسترده‌ای از وایولوژن و مشتقات آن در دستگاه‌های الکتروکروم استفاده می‌شود. فیلم الکتروکروم به روش‌های متفاوتی از قبیل تبخیر خلا، پاشش، الکتروپوشانش، سل ژل، پوشش دورانی، چاپ اسکرین و چاپ جوهرافشان (فقط برای مواد آلی) تهیه می‌شود. عملکرد دستگاه الکتروکروم مانند یک سل الکتروشیمیایی می‌باشد و جریان الکتریکی متصل شده به آن سبب می‌شود تا یون‌ها از لایه ذخیره یونی به سمت لایه هدایت یونی حرکت کرده به لایه الکتروکروماتیکی رجعت کنند و ماده الکتروکروم رنگی شود. استفاده از مواد الکتروکروم و مشتقاتی از آن‌ها که سیستم‌های رزونانسی بیشتری را فراهم کنند باعث بهبود خواص آن از قبیل سوئیچینگ سریع‌تر، بازده رنگی بیشتر، کنتراست بالاتر و غیره می‌شوند. هم‌چنین به‌کار بردن نانو ذرات به همراه ماده الکتروکروم و یا استفاده از فیلم نانو ذرات روی الکتروکروم نیز باعث بهبود خواص می‌شوند. از مزایای سیستم‌های الکتروکرومیک می‌توان به: مصرف انرژی کم، صرفه‌جویی در هزینه‌های روشنایی و گرمایشی/سرمایشی، باقی‌ماندن رنگ پس از خاموش شدن دستگاه، احتیاج نداشتن به نور پس زمینه، ارزان قیمت بودن و جلوه‌ها و تنوع زیبایی آن اشاره کرد.

۶- مزایا و معایب سیستم‌های الکتروکرومیک

در اوایل پیدایش مواد الکتروکروم مشکلاتی از قبیل طولانی‌بودن عکس‌العمل ماده الکتروکروم نسبت به ولتاژ اعمال شده به آن، وجود داشت مثلاً وایولوژن با اینکه یک ماده الکتروکروم با خصوصیات بسیار عالی است اما به دلیل مشکل مذکور، قابلیت استفاده در سطح گسترده را نداشت اما پس از گذشت چند سال و با سنتز و یا کشف مواد جدید و مشتقات وایولوژن این مشکل به کلی حل شده است تا جایی که زمان سوئیچینگ به میلی‌ثانیه رسیده است. از مزایای سیستم‌های الکتروکرومیک می‌توان به موارد: مصرف انرژی کم و صرفه‌جویی در هزینه‌های روشنایی و گرمایشی/سرمایشی، باقی‌ماندن رنگ پس از خاموش شدن دستگاه، احتیاج نداشتن به نور پس زمینه، ارزان قیمت بودن و جلوه‌ها و تنوع زیبایی آن اشاره کرد. نکته قابل توجه، محدودیت‌های ساخت دستگاه الکتروکروم با ابعاد بزرگ است. این محدودیت‌ها عبارتند از، ساخت رسانای شفاف با ابعاد بزرگ، نوع الکترولیت، احتمال نشت الکترولیت، عدم یکنواختی رفتار الکتروکرومی در تمامی نقاط با ابعاد بزرگ.

۷- نتیجه‌گیری

مواد الکتروکروم به دو دسته کلی آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شود. مواد الکتروکروم آلی به دلایل آماده‌سازی ساده‌تر، هزینه نهایی کمتر، تولید رنگ‌های بیشتر، کنتراست بالاتر و زمان ماندگاری بیشتر رنگ، نسبت به مواد الکتروکروم معدنی دارای مزیت هستند. از طرفی مواد الکتروکروم

۸- مراجع

1. R. J. Mortimer, "Organic electrochromic materials", *Electrochim. Acta* 44, 2971-2981, **1991**.
2. N. Leventis, "Electrochromic devices", in: *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 8th, 6, McGraw-Hill, New York, pp. 153-156, **1997**.
3. A. A. Argun, "Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices", *Chem. Mater.* 16, 4401-4412, **2004**.
4. "Method of making an ion-switching device without a separate lithiation step" <http://www.asknature.org/product/02f1efba126122650d1691e800739a78>, **2011**.
5. R. J. Mortimer, "Electrochromic organic and polymeric materials for display applications", *Displays* 27, 2-18, **2006**.
6. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, "Electrochromism: fundamentals and Applications", New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, **1995**.
7. S. Kim, "Development of novel electrochromic hyperbranched polymer for displays", *Electrochem. Soc.*, Abstract 3921, Honolulu PRiME, **2012**.
8. P. R. Somani, S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future", *Mater. Chem. Phys.* 77, 117-133, **2002**.
9. C. C. Lezno, A. B. P. Lever (Eds), "Phthalocyanines: Properties and Applications", J. Wiley and Sons, New York, vol. 1, 1989; vol. 2, 1993, vol. 3, 1993, vol. 4, **1996**.
10. M. J. Małachowski, "New organic electrochromic materials and their applications", *Journal of materials and manufacturing engineering*, 48, issue 1, september, 14-23, **2011**.
11. T. Sakano, F. Ito, T. Ono, "Synthesis and electrochromic properties of a highly water-soluble hyperbranched polymer viologen", *Thin Solid Films*, 519, 1458-1463, **2010**.
12. M. O. Liu, "Microwave-assisted synthesis of viologens and polyviologens and their preliminary electrochromic effects", *Mater. Lett.* 61, 5227-5231, **2007**.
13. G. Wang, X. Fu, J. Huang, Ch. Wu, L. Wu, Q. Du, "Synthesis of a new star-shaped 4, 40-bipyridine derivative and its multicolor solid electrochromic devices", *Org. Electron.* 12, 1216-1222, **2011**.
14. S. Kim, A. Tanaka, T. Nagamura, "Development of novel electrochromic hyperbranched polymer for displays", Honolulu PRiME 2012, The Electrochemical Society, Abstract 3921, **2012**.
15. Mi-Kyung Oh, "Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behavior of Viologen-Functionalized Poly (Amidoamine) Dendrimers", *Bull. Korean Chem. Soc.* 25, 715-720, **2004**.
16. X. Tu, X. Fu, Q. Jiang, Zh. Liu, G. Chen, "The synthesis and electrochemical properties of cathodic-anodic composite electrochromic materials", *Dyes Pigm.* 88, 39-43, **2011**.
17. R. Sydam, "A novel 1, 1-bis [4-(5, 6-dimethyl-1H-benzimidazole-1-yl) butyl] -4, 40-bipyridinium dibromide (viologen) for a high contrast electrochromic device", *Org. Electron.*, **2013**.
18. A. Kelaidopoulou, A. G. Kokkinidisa, E. Coutouli-Argyropouloub, "Electrochemical behaviour of N-methyl-N'-(3-indol-1-yl-propyl)-4, 4'-bipyridinium. Anodic polymerization and redox properties of the viologen unit of monomer and polymer film", *Electrochim. Acta*, 43, 987-997, **1998**.
19. Sh. Zhang, Hong-Lei Wang, M. Chen, Dong-Jin Qian, "Monolayers and Langmuir-Blodgett films of Fe²⁺-mediated polyelectrolyte with

- viologen derivatives as linkers at the air–water interface", *Phys. Eng. A.*, 384, 561-569, **2011**.
20. H. Cho Ko, J. Yom, B. Moon, H. Lee, "Electrochemistry and electrochromism of a poly (cyclo penta dithiophene) derivative with a viologen pendant", *Electrochim. Acta* 48, 4127-4135, **2003**.
 21. V. V-Alina Constantin, "Viologen Stars and Rods: Synthesis, electrochemical Investigations and Polymerization", ph. D. thesis, **2012**.
 22. J-H, Ryua, J-H. Lee, "Influence of viologen lengths on the response time of the reflective electrochromic display prepared by monodisperse viologen-modified polymeric microspheres", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315, 31-37, **2008**.
 23. Y. Rong, "New effective process to fabricate fast switching and high contrast electrochromic device based on viologen and Prussian blue/antimony tin oxide nano-composites with dark colored state", *Electrochimica Acta* 56, 6230-6236, **2011**.
 24. F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, S. Heinen, L. Walder, *Sol Energ. Mat. Sol. C.* 56, 281-297, **1999**.
 25. M. Nikolou, A. L. Dyer, "Dual n- and p-Type Dopable electrochromic devices employing transparent carbon nanotube electrodes", American Chemical Society, October 6, **2009**.