



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 851320

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 16.05.78 (21) 2609551/18-25

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № —

G 02 F 1/17

(23) Приоритет —

Опубликовано 30.07.81. Бюллетень № 28

(53) УДК 535.511
(088.8)

Дата опубликования описания 30.07.81

(72) Авторы
изобретения

А.В. Самохин, Б.Г. Беккер и А.Н. Давыдов

(71) Заявитель

(54) ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ИНДИКАТОР

1

Изобретение относится к устройствам визуального отображения информации, например, в микрокалькуляторах, наручных электронных часах, миниатюрных маломощных приборах, причем в качестве рабочей среды в этих устройствах используются электрохромные материалы.

Известен электрохромный индикатор, содержащий первую подложку, прозрачный электрод, электрохромный слой, окись вольфрама (WO_3), ионопроницаемый сепаратор — слой материала, обладающего способностью проводить ионы и задерживать электроны, электрокаталитический слой, пористый слой, второй электрод и защитный слой, выполняющий функции второй подложки [1].

В исходном состоянии электрохромный слой прозрачен, при подаче управляющего напряжения с полярностью такой, чтобы была обеспечена возможность инжектирования электронов в электрохромный слой со стороны электрода и обеспечено поступление положительных ионов со стороны электрокаталитического слоя, в электрохромном слое образуются соединения типа вольфрамовой бронзы, имеющие центры окрашивания, которые связаны с элект-

2

ронами, локализованными на ионах вольфрама. Электрохромный слой приобретает достаточно интенсивную синюю окраску, которая сохраняется и при снятии управляющего напряжения. При смене полярности управляющего напряжения электроны экстрагируются из электрохромного слоя, поступление электронов со стороны электрокаталитического слоя невозможно из-за наличия слоя, непроницаемого для электродов, и слой электрохромного материала обесцвечивается. Процессы окрашивания и обесцвечивания обратимы.

Недостатками известного индикатора являются невысокое быстродействие и малый срок службы, ограниченный наличием необратимых химических превращений в электрокаталитическом слое.

Наиболее близкий к предлагаемому электрохромный индикатор, содержащий первую подложку, прозрачный электрод, слой электрохромного материала, сепаратор — пористый слой, заполненный электролитом и обладающий ионной проводимостью, противэлектрод и вторую подложку [2].

Недостатком этого индикатора является малая долговечность и надежность, обусловленная наличием необратимых химических процессов в электролите, разрушении противозэлектрода, герметизирующей прокладки и самого электрохромного слоя.

Цель изобретения — повышение долговечности и надежности электрохромного индикатора.

Поставленная цель достигается тем, что в индикаторе устраняется возможность протекания необратимых реакций и накапливание их продуктов за счет введения между противозлектродом и сепаратором слоя обратимой окислительно-восстановительной системы, содержащей источник катионов, одноименных с катионами, находящимися в электролите.

Сепаратор в предлагаемом модуляторе выполнен в виде ионообменной мембраны в протонированной форме, в которой анионы пространственно локализованы и закреплены по объему сепаратора и не участвуют в миграционных и диффузионных процессах и потому не вступают в электрохимические реакции на поверхности противозэлектрода.

Устранение на противозлектродо необратимых электрохимических реакций и миграций химически активных веществ в объеме индикатора обеспечивает сохранность индикатора и на 2-3 порядка увеличивает число циклов "окрашивание-обесцвечивание".

На чертеже изображен индикатор, разрез.

Индикатор представляет собой ячейку, включающую стеклянные подложки 1 и 2 и слой герметизирующего состава 3, например оксидной смолы, наполненной нитридом бора. На подложку 1 нанесен прозрачный электрод 4, например из двуокиси олова, и слой 5 окиси вольфрама, полученный, например, испарением в вакууме.

К электрохромному слою 5 прилегает сепаратор 6, выполненный в виде ионообменной мембраны, например мембрана типа МФ-4СК.

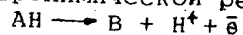
Перед сборкой индикатора мембрану переводят в кислую форму и насыщают водой, т.е. производят набухание мембраны. Слой 7 представляет собой окислительно-восстановительную систему и выполнен, например, из компаунда на основе поливинилового спирта с графитовым порошком (15-20 вес.%) электронообменной смолой марки ЭО-7 (10-12 вес.%), хлоранилом (0,05-0,1 вес.%) и бура-янтарнокислой буферной смесью (5-7 вес.%); влагосодержание компаунда — 10 ± 2 вес.%. К слою 7 примыкает противозлектрод 8, выполненный, например, из вакуумно-напыленной пленки палладия.

При сборке: индикатора сепаратор 6 и компаунд 7 сжимаются между подложками 1 и 2 и в сжатом виде индикатор герметизируется, благодаря этому обеспечивается гальванический контакт между слоями.

Функционирование индикатора происходит следующим образом.

При приложении к индикатору (между электродами 4 и 8) импульса напряжения 1-3 В и длительностью 0,1-0,4 с такой полярности, что ток направлен от противозэлектрода к прозрачному электроду, в структуре индикатора протекают различные процессы.

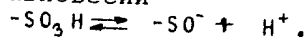
На границах раздела противозлектрод-компаунд и графитовая частичка-компаунд прохождение тока обусловлено электрохимической реакцией:



где А — радикал смолы ЭО-7;

В — окисленная форма смолы ЭО-7.

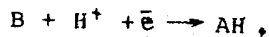
В объемах сепаратора 6 и компаунда 7 под действием электрического поля свободные ионы водорода, находящиеся в равновесии



переносятся к электрохромному слою 5 и инжектируются в него. Одновременно из прозрачного электрода 4 в электрохромный слой инжектируется эквивалентное количество электронов. Электрохромный слой, представляющий собой пленку окиси вольфрама (WO_3), до подачи напряжения является прозрачным.

При прохождении тока и инжекции в него протонов и электронов в слое возникают "центры окрашивания", появление которых связывают с образованием вольфрамовой бронзы (H_xWO_3). В результате электрохромный слой приобретает синий цвет на фоне белого сепаратора 6. Поскольку электрохромный слой на основе окиси вольфрама имеет два стабильных состояния — в форме прозрачной в видимом свете окиси вольфрама и в форме окрашенной в синий цвет вольфрамовой бронзы, то после снятия напряжения область электрохромной пленки, лежащей на прозрачном электроде, остается окрашенной.

Для обесцвечивания окрашенной электрохромной пленки на индикатор подают импульс напряжения обратной полярности. При этом электроны экстрагируются в прозрачный электрод, а протоны — в слой мембраны и слой обесцвечивается. Протоны в слоях 6 и 7 переносятся электрическим полем к противозлектроду, а на окислительно-восстановительном электроде (7, 8) протекает электрохимическая реакция



возвращая индикатор в исходное состояние и исключая протекание побочных необратимых реакций, за счет

которых ресурс индикатора быстро исчерпывается.

Электрохромные ячейки, выполненные согласно предлагаемому изобретению, выдерживали 10^7 циклов "окрашивание-обесцвечивание" без заметного ухудшения контраста при напряжении 2В и длительности полуцикла 0,1 с.

Формула изобретения

1. Электрохромный индикатор, содержащий первую подложку, прозрачный электрод, слой электрохромного материала, сепаратор с электролитом, обладающий ионной проводимостью, противоэлектрод, вторую подложку, о т -

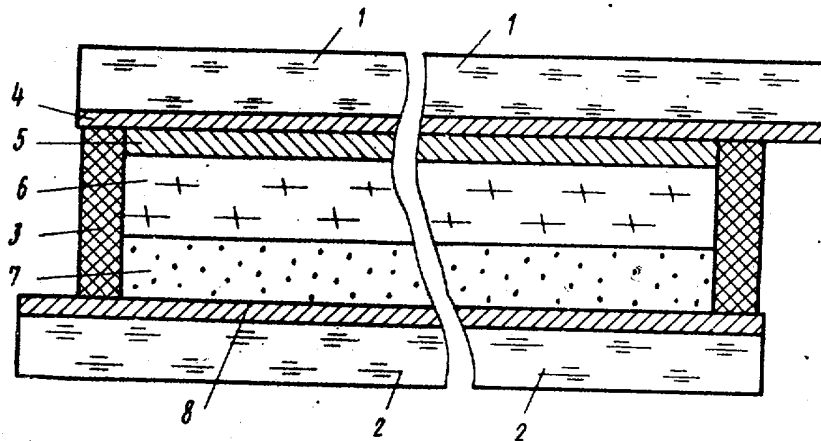
личающийся тем, что, с целью повышения долговечности и надежности, между противоэлектродом и сепаратором введен слой обратимой окислительно-восстановительной системы, содержащей источник катионов, одноименных с катионами, находящимися в электролите.

2. Индикатор по п. 1, отличающийся тем, что сепаратор выполнен в виде ионообменной мембраны в протонированной форме.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США, № 3840288, кл. 350-160, опублик. 1974.

2. Патент США № 3.944.333, кл. 350-100, опублик. 1976 (прототип).



Редактор Е. Спиридонова

Составитель В. Цветков

Техред М. Табакович

Корректор Г. Решетник

Заказ 6348/65

Тираж 539

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4