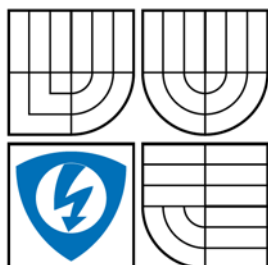


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

ELEKTRODY ELEKTROCHROMNÍHO PRVKU NA BÁZI OXIDŮ VANADU

ELECTRODES MATERIALS FOR ELECTROCHROMIC DEVICES BASED ON V₂O₅

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

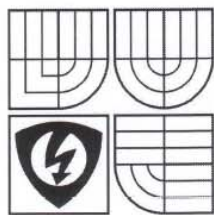
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL JANOV

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLARÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Janov Pavel

Ročník: 3

ID: 78211

Akademický rok: 2008/09

NÁZEV TÉMATU:

Elektrody elektrochromního prvku na bázi oxidů vanadu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s teorií elektrochromismu a prostudujte zahraniční odbornou literaturu týkající se depozice tenkých vrstev, zejména elektrochromních vrstev oxidu vanadu.

Vytvořte opticky transparentní vrstvy tohoto materiálu na skleněný substrát pokrytý tenkou vodivou vrstvou a stanovte jejich elektrochromní vlastnosti.

Zjistěte vliv dotace těchto vrstev ionty lithia nebo sodíku a porovnejte je se vzorky bez dotace. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Konzultanti bakalářské práce:



prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt:

Předkládaná bakalářská práce se zabývá elektrodami elektrochromního prvku na bázi oxidů vanadu.

Práce je rozdělena na dva okruhy – teoretická a praktická část. V teoretické části je uvedena teorie elektrochromismu, depozice tenkých vrstev, zejména oxidů vanadu.

V praktické části byla vytvořena optická transparentní vrstva tohoto materiálu na skleněný substrát pokrytý tenkou vodivou vrstvou a byla stanovena jejich elektrochromní vlastnost. Dále byl zjištěn vliv dotace těchto vrstev sodíkem a byli porovnány se vzorky bez dotace.

Abstract:

The bachelor thesis deals with researching electrodes materials for electrochromic device based on V_2O_5 .

The work is divided into two areas – theoretical and practical part. Theoretical part is aimed at electrochromism, deposition thin layers mainly V_2O_5 . Consequent part is concentrated on glass substrate covered conductive film and was set their electrochromic point. Then was found influence subsidy these layers with sodium and observed with sample without subsidy.

Klíčová slova:

Elektrochromismus, oxid vanadičný V_2O_5 , elektrody, optické vlastnosti spekter, přepínání a cyklická voltametrie

Keywords:

Elektrochromism, V_2O_5 , electrodes, optical properties of spectrums, switching and cyclic voltammetry

Bibliografická citace díla:

JANOV, P. *Elektrody elektrochromního prvku na bázi oxidů vanadu*. Brno, 2009. 62 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc... FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. 5. 2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na bakalářskou práci. Dále děkuji panu Ing. Michalu Macalíkovi za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady.

Obsah:

I.	Úvod:	7
II.	Elektrochromismus	8
	1. Elektrochromní prvek	8
	1.1 Vrstva transparentní (elektroda)	9
	1.2 Vrstva iontového vodiče (elektrolyt)	9
	1.3 Vrstva elektrochromní	9
	1.4 Protielektroda	10
	2. Elektrochromní proces	10
	2.1 Prvotní myšlenka	10
	2.2 Proces zbarvení elektrochromního prvku	11
	3. Způsob a intenzita zbarvení elektrochromního prvku	13
III.	Materiály vrstev elektrochromního prvku	13
	3.1 Elektrochromní materiály	13
	3.2 Anorganické katodické sloučeniny	14
	3.3 Anorganické anodické sloučeniny	15
	3.4 Organické a polymerní sloučeniny	15
	4. Iontové vodiče	16
	4.1 Tuhé elektrolyty	16
	4.2 Gelové elektrolyty	17
	4.3 Tekuté elektrolyty	17
	5. Transparentní elektronově vodivé vrstvy	17
IV.	Technologie přípravy tenkých vrstev	18
	1. Sol-gel (SG) metoda	18
	2. Metoda dip-coating	19
V.	Praktické a komerční využití	22
	1. Elektrochromické zobrazovače a displeje	22
	2. "Inteligentní skla a zrcátka"	23
VI.	Praktická část	24
	1. Zaměření práce	24
	2. Příprava sklíček	24
	3. Tenká funkční vrstva	25
	3.1 Funkční vrstva oxidu vanadičného	25

4. Roztok V_2O_5 s dotací Na	28
5. Tekutý elektrolyt	28
6. Měření spektrální propustnosti	29
7. Měření změny polarity napětí při určitém čase tzv. "Přepínání"	31
8. Měření cyklické voltametrie.....	33
9. Závěr.....	35
• Seznam použitých symbolů a značek:	36
• Použitá literatura.....	37
• Přílohy	38

I. Úvod:

Elektrochromismus je jev, při kterém nastává spektrální posun indukovaný polem, přesněji řečeno vratný optický jev indukovaný elektrickým polem. Objevil jej Dr. S. K. Deb v roce 1969, když zkoumal elektrochromní vlastnosti vrstvy WO₃. Využití elektrochromismu nám nabízí tři možnosti využití: buď řízenou transmitanci (propustnost), reflektanci (odrazivost) nebo změnu barevného kontrastu. Hlavní předností při využití tohoto jevu se pak stává jeho technologická jednoduchost, nízké náklady na výrobu a možnost pokrytí velkých ploch. Přestože je tento jev intenzivně studován již více než 30 let, není ještě fyzikální mechanismus změny barvy zcela objasněn.

Kde lze využít elektrochromního jevu: např. u elektronicky řízených zpětných zrcátek do automobilů, která by se při oslnění světly vozu jedoucího za námi zatmívala, avšak zůstávala zrcadlící »smart mirror«; dále jako informační displej přímo v čirém skle a řada dalších využití ve vojenské technice.

Specifické vlastnosti především: životnost, dlouhodobá odolnost vůči slunečnímu záření, neutrální zbarvení jak v propustném, tak v absorbujícím stavu, rychlost odezvy na světelný impuls. [1]

II. Elektrochromismus

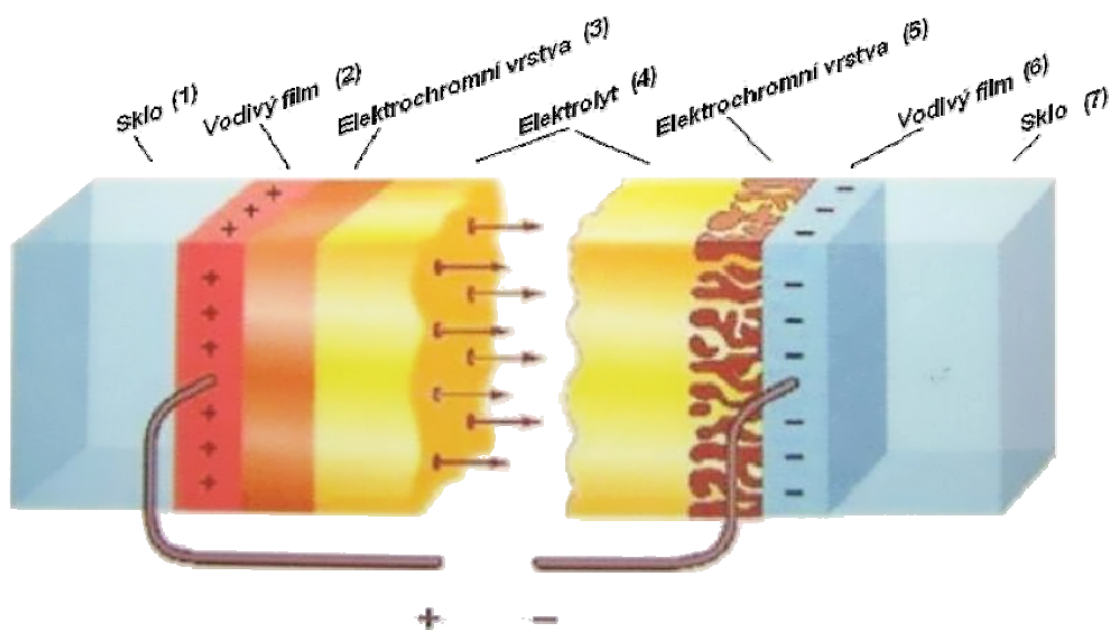
Elektrochromní procesy jako podskupina procesů interkalárních:

Proto, aby interkalační sloučenina mohla být elektrochromním materiálem musí splňovat tyto tři podmínky.

- a) Směsná tj. iontová a elektronová vodivost, která je nezbytná k udržení elektronegativity.
- b) Krystalografická struktura umožňující elektrochemickou interkalaci atomů nebo iontů hosta do hostitele.
- c) Přítomnost barevných center, které zajišťují optickou absorpci ve viditelné části světla.

1. Elektrochromní prvek

Elektrochromní prvek lze popsat jako sendvič o sedmi vrstvách (viz obr. 1)



Obr. 1 Schéma elektrochromního prvku

Vnější vrstvy 1, 2, 6 a 7 jsou tvořeny transparentním materiálem s elektronovou vodivostí, vrstva 4 – elektrolyt – je vodičem iontovým, vrstvy 3 a 5 jsou realizovány vlastním aktivním materiálem s vodivostí smíšenou. Vrstva 3 představuje samotný elektrochromní materiál, vrstva 5 slouží k zachycení iontů a bývá označována jako

protielektroda. Tato vrstva může také fungovat jako elektrochromní materiál, potom se elektrochromní prvek stává kompletním [2].

1.1 Vrstva transparentní (elektroda)

Na tuto vrstvu se v podstatě kladou tři hlavní nároky:

- a) Vysoká elektronová vodivost.
- b) Vysoká propustnost světla v rozsahu vlnových délek kolem 0,35 až 1,5 μm .
- c) Chemicky a elektrochemicky inertní.

Do praktické výroby by se pak dala vložit ještě jedna podmínka a to ekonomická únosnost pro velké plochy (to však platí více či méně pro všechny ostatní vrstvy).

Na tuto vrstvu se připojuje elektrické napětí a jejím úkolem je jednak rovnoměrné rozložení potenciálu po celé ploše a zároveň se stává buď zdrojem pro inzerci elektronů do aktivní vrstvy nebo naopak základnou pro odebírání elektronů z aktivní vrstvy.

1.2 Vrstva iontového vodiče (elektrolyt)

Vrstva iontového vodiče tedy elektrolytu, slouží jako:

- a) zdroj iontů pro jejich inzerci do aktivní vrstvy
- b) základna pro jejich odebírání

Proto elektrolyt elektrochromních prvků musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními vrstvami, tj. mezi elektrochromní vrstvou a mezi protielektrodou. Musí mít poměrně vysokou vodivost (asi $>10^{-12}$ S/cm) při pokojové teplotě a samozřejmě musí umožňovat světelnou propustnost.

1.3 Vrstva elektrochromní

Jde o samotnou aktivní vrstvu elektrochromního prvku. Přijímá elektrony z transparentní vrstvy a ionty elektrolytu. Dochází k tomu za pomoci vnějšího elektrického pole, které vyvolává elektrochemické procesy inzerce iontů a elektronů. Při tomto procesu nedochází ke změně krystalografické struktury hostitelské látky, pouze ke změně složení. Proto se při opačném ději vyvolaném vnějším elektrickým polem opačné polaritě vrací látka do původního stavu (při vylučování jak iontů tak elektronů).

Vlivem vstupu iontů do vrstvy se mění její světelná propustnost v rozmezí viditelného spektra nebo barevný kontrast procházejícího světla.

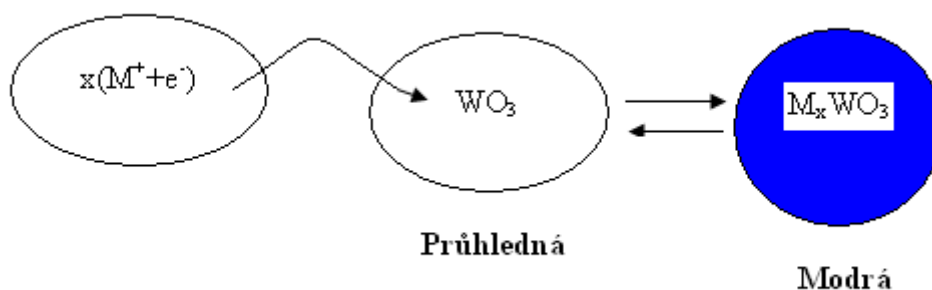
1.4 Protielektroda

Jedná se o vrstvu zachycující ionty, umožňující po odstranění vnějšího elektrického pole vyrovnání potenciálu uvnitř elektrochemního prvku. Jde o materiál stejných vlastností, jako elektrochromní vrstva. Ve většině případů funguje protielektroda, jako elektrochromní materiál. Obecně však materiál protielektrody nemusí při procesech inzerce a deionizace měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast. [3] [4]

2. Elektrochromní proces

2.1 Prvotní myšlenka

Elektrochromismus je založen na faktu, že látka může vlivem změny svého složení měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast a dále na principu interkalačních sloučenin, tj. můžeme měnit složení látky pomocí inzerce atomů, nebo molekul, aniž bychom výrazně změnily její krystalografickou strukturu. Tento jev popisuje obr.2



Obr. 2 Reakce vrstvy WO_3 při inzerce iontů

Jak je naznačeno na obrázku 2 dostatečně tenká vrstva čistého oxidu wolframu WO_3 je průhledná. Po inzerce iontů (v tomto případě M^+ značí ionty lithia Li^+) se vrstva zbarví do modra.

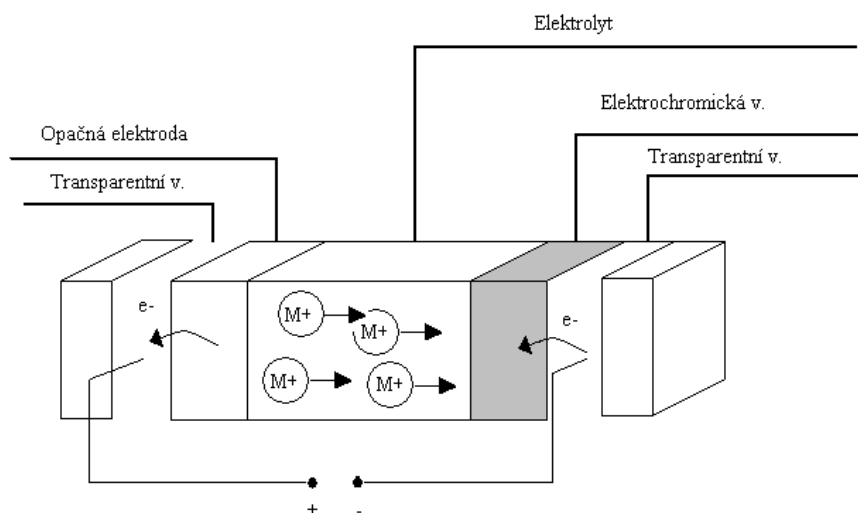
Chemický pohled nám dává rovnice (II-1), podle níž je vidět, že se jedná o vratnou reakci.



Zajistíme-li tedy pro elektrochromní vrstvu zdroj elektronů a iontů, potažmo vrstvu vyrovnávající potenciál, lze tuto vrstvu opakovaně zbarvit a odbarvit. To nám umožní konstrukce elektrochromního prvku jak jsme si jej definovali v předchozí kapitole. [3]

2.2 Proces zbarvení elektrochromního prvku

Proces zbarvení elektrochromního prvku je zachycen na obr.3

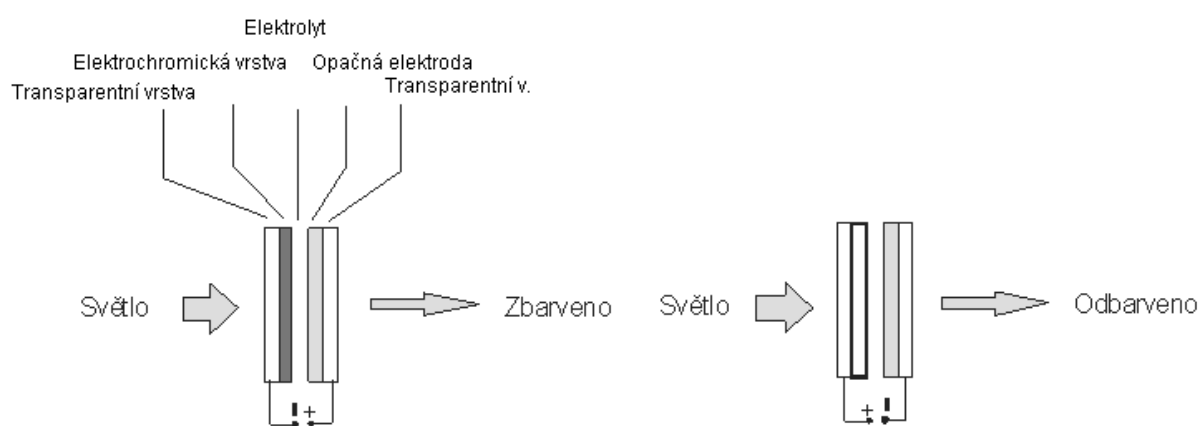


Obr. 3 Proces zbarvení elektrochromního prvku

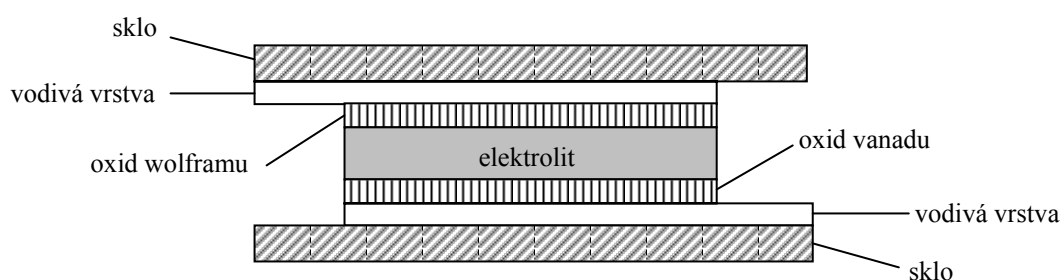
Přivedením záporného napětí na transparentní vrstvu s elektronovou vodivostí vzniká v této vrstvě přebytek záporného náboje a elektrony jsou z ní vylučovány do elektrochromní vrstvy. Zároveň jsou z elektrolytu přitahovány do elektrochromní vrstvy kladné ionty obsažené v elektrolytu. Následkem injekce iontů do elektrochromní vrstvy dochází k přechodu na jinou energetickou hladinu a tím ke „zbarvení“. U kladné elektrody jsou z vrstvy „protielektrody“ vyloučeny elektrony.

Po odstranění vnějšího napětí jsou tedy jednotlivé potenciály mezi vrstvami vyrovnány a nedochází mezi nimi k žádné výměně nábojů. Elektrochromní prvek zůstává zbarvený až do chvíle, než na něj přivedeme vnější napětí opačné polarity.

Přivedením napětí opačné polarity se z elektrochromní vrstvy začnou vylučovat elektrony zpět do transparentní vrstvy a ionty do elektrolytu. Elektrochromní vrstva se vrací do původního stavu a odbarvuje se. Opět dochází k vyrovnání potenciálů mezi vrstvami a proto se po odstranění vnějšího elektrického pole nic nemění. Toto je proces opačný k procesu zbarvení, jenž je pojmenován „proces odbarvení“ (viz obr.4).



Obr. 4 Procesy zbarvení a odbarvení elektrochromního prvku



Obr. 5 Idealizovaný elektrochromní systém

Takto naformulovaný a nakreslený průběh procesu odpovídá pouze katodickým elektrochromním materiálům. U anodických materiálů jsou procesy podobné jako procesy popisované v této kapitole jen s opačnou polarizací a opačně nabitými ionty.

3. Způsob a intenzita zbarvení elektrochromního prvku

Způsob zbarvení elektrochromního prvku je dán druhem hostitelského materiálu, vkládaného iontu a intenzita zbarvení je úměrná množství vloženého náboje. V tomto ohledu se tady definuje tzv. kapacita hostitelského materiálu $N_{\max}$, jako maximální počet vložených iontů v jednotce objemu.

Potom relativní obsazení q je dáno vztahem (II - 2)

$$q = N/N_{\max} \quad (\text{II} - 2)$$

Kde N značí počet vložených iontů.

Relativní obsazení q určuje nejen intenzitu zbarvení, ale i vnitřní elektrochromní potenciál iontů $\mu(q)$ v tomto inzerovaném materiálu, který je závislý na teplotě.

Rovněž bylo dokázáno, že intenzita zbarvení závisí na způsobu přípravy substrátu, na tvaru a rozměrech krystalické mřížky, eventuálně je-li látka krystalická nebo amorfni, na pórizitě filmu a obsahu vody jakož i dalších nečistot.

Všechny tyto vlivy a závislost intenzity zbarvení na nich jsou specifické pro každou elektrochromní sloučeninu a neexistuje nějaký univerzální model, nebo matematický vzorec, jež by tyto závislosti popisoval. Bylo sice provedeno pár experimentů s některými vrstvami (zejména pak u sloučenin na bázi WO_3) a sestaveny určité vzorce (popsáno v následující kapitole), nicméně faktem zůstává, že mechanismy fungující uvnitř elektrochromní sloučeniny, vyvolávající její spektrální posuv vůči procházejícímu světlu, jsou pro nějaký obecný popis příliš složité. To nám však nezabraňuje experimentálnímu zkoušení nanést různé druhy sloučenin, různými technikami, za různých podmínek a sledovat jejich chování při procesech zbarvování a odbarvování elektrochromního prvku. [3][5]

III. Materiály vrstev elektrochromního prvku

3.1 Elektrochromní materiály

Známe velké množství materiálů vykazující elektrochromismus. Existují sloučeniny jak anorganické tak organické, tekuté i pevné.

Elektrochromické materiály můžeme rozdělit do tří základních skupin:

1. anorganické katodické sloučeniny;
2. anorganické anodické sloučeniny;
3. organické a polymerní sloučeniny.

Jednoduchý přehled viz tabulka č.1

Tab. 1 jednoduchý přehled

Sloučenina	Anorganická	Organická
Katodická	WO ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , TiO ₂ , ...	...
Anodická	NiO ₂ , IrO ₂ , RhO ₂ , V ₂ O ₅ ...	Polyanilin, Polypyrrol, ...

3.2 Anorganické katodické sloučeniny

Tyto sloučeniny jsou materiály, jejichž elektrochromní zbarvení je vyvoláno katodickou polarizací, tedy redukčním procesem. V našem případě je tento proces podrobně popsán v kapitole II,2.2. Nejznámějšími studovanými materiály této kategorie jsou oxidy wolframu, vanadu, molybdenu a titanu (WO₃, V₂O₅, MoO₃, a TiO₂) a směsné oxidy těchto kovů. Dále pak případně redukované formy těchto oxidů tzv. bronzů. Inzerovanými ionty jsou většinou alkalické kovy (lithium, sodík, draslík) a vodík.

3.2.1 Sloučeniny na bázi V₂O₅

Příprava V₂O₅ je celkem jednoduchá. Může být nanesen z vodného V₂O₅.nH₂O solu nebo gelu. Protože viskozita takového gelu bývá vysoká, vrstvy jsou příliš tlusté a málo transparentní. Jiní autoři použili V₂O₅, kovový vanad nebo karbid vanadu spolu s peroxidem vodíku [6]. Peroxokomplexy VV jsou však mnohem méně stabilní než podobně formované WVI, což je dáno katalytickými vlastnostmi V₂O₅.

Gelový V₂O₅ může být přichystán z vanadových kyselin nebo alkoholátů. Chemická charakter, struktura a vlastnosti získaného materiálu mohou být velmi odlišné.

Vodné nebo vyšší hydrolizované roztoky tvoří gely s vrstevnatou strukturou. Takové gely se chovají jako výborné hosty pro interkalaci

Početný zájem představuje výzkum materiálů vhodných pro použití jako protielektroda v elektrochromních zařízeních (ECD). Ta obstarává elektrochemickou oxidační a redukční reakci, která vyvažuje nábojový přenos při překlápění ECD z jednoho stavu do druhého. Opticky může být protielektroda trvale transparentní, nebo se může měnit současně se změnou zbarvení WO_3 . Jako materiál protielektrody se hodně často používá oxid vanadičný V_2O_5 , který se velmi nepatrně elektrochromě zabarvuje. Gely oxidu vanadičného mají vrstevnatou strukturu, kde pásy V-O můžou být odděleny vázanou vodou, což dovoluje interkalaci širokému spektru iontů nebo molekul.

Bylo také zjištěno, že V_2O_5 vrstva tmavne do modra při extrakci (oxidační stav) a červená při inzerci (redukční stav) kationtu z elektrolytu, což ji činí vhodnou pro použití ve vícebarevných elektrochromních displejích. Je tomu možné zabránit přidáním vhodných příměsí do vrstvy, jako Nb, Cr nebo Ti.

3.3 Anorganické anodické sloučeniny

Při těchto sloučenin je proces zbarvení vyvolán anodickou polarizací, což je důsledkem oxidačního procesu, který proběhne v hostitelském materiálu. Mezi anodicky aktivní sloučeniny patří oxidy iridia, rhodia, niklu a kobaltu (IrO_2 , RhO_2 , NiO , CoO_2). Inzerovanými ionty jsou anionty OH^- , F^- , CN^- , ale také H^+ , případně H^+/OH^- .

3.4 Organické a polymerní sloučeniny

Elektrochromismus byl také pozorován v organických a polymerních sloučeninách. Většinou se jedná o některé elektricky vodivé polymerní látky, které vznikají anodickou oxidací monomerů na inertních kovových podložkách.

3.4.1 Vakuově napařované tenké vrstvy z organických materiálů

Vytvářely se také elektrochromní displeje zahrnující celou škálu barev sestavené ze tří základních barev RGB. Byly připraveny pomocí vakuového napařování organických složek. [4]

4. Iontové vodiče

Jak již bylo uvedeno v kapitole II.1, elektrolyt elektrochromního prvku musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními materiály a musí mít poměrně vysokou vodivost (měla by být větší než 10^{-12} S/m) při pokojové teplotě. Dále pak musí umožňovat světelnou propustnost ve viditelné části světelného spektra.

Rozpuštěním elektrolytu (je schopen vést elektrický proud) ve vhodném rozpouštědle se získá roztok elektrolytu. V běžné mluvě se pod pojmem „elektrolyt“ často rozumí již „roztok elektrolytu“.

Vrstva iontového vodiče, tedy elektrolytu, slouží buď jako zdroj iontů pro jejich inzerci do aktivní vrstvy a nebo jako základna pro jejich odebírání.

Základním rozčleněním elektrolytů podle jejich vlastností a principů jejich formování do elektrochromních prvků je:

1. Tuhé elektrolyty
2. Gelové elektrolyty
3. Tekuté elektrolyty

4.1 Tuhé elektrolyty

Anorganické pevné elektrolyty v tlusté vrstvě vykazují potřebnou iontovou vodivost pro funkci elektrochromních prvků při pokojové teplotě. Avšak je obtížné tvarovat z těchto materiálů tenké vrstvy, protože jsou velmi nestabilní ve vlhkých podmínkách. Pro elektrochromní prvky lze také používat izolační nebo dielektrické vrstvy, které musí být porézní, aby spontánně vstřebávaly vodu pocházející ze vzdušné vlhkosti. Pokud je mezi dvěma elektrodami větší napětí než $U > 1.3$ V, voda se může rozložit na H^+ a OH^- , které fungují jako nosiče iontů.

Dříve se používaly keramické materiály $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (Na – beta - alumina) vedoucí na Na ionty. Avšak tento materiál vyžadoval zahřívání na teplotu vyšší než je teplota pokojová. Fosfowolframová kyselina H_3PO_4 (WO_3) a fosfát zirkonia $ZrO(H_2PO_4)$ jsou vynikajícími protonovými vodiči s iontovou vodivostí ($\gamma = 10^{-1}$ S/m). Další skupinou povlaku jsou iontové vodivé povlaky s ionty Li^+ a to např. Li_3N , $LiAlF_4$, Li_2WO_4 a lithiem dotovaný MgF_2 .

4.2 Gelové elektrolyty

Většinou se jedná o tekuté elektrolyty, do nichž se přidá polymerní složka ve vyváženém poměru tak, aby proces polymerace vytvořil gelovou strukturu.

Používanými polymery jsou: polyethylen (PEO), polyvinylpyrrolidon (PVP), polyethylenimin (PEI), polypropylenglykol-methylmethakrylát (PPG-PMMA), polyperfluorosírová kyselina (Nafion), dentacryl DC, superacryl SA a další.

Elektrolyty: LiClO_4 , LiCF_3 , H_3PO_4 a další sloučeniny alkalických kovů. [7]

4.3 Tekuté elektrolyty

Již od počátku se s tekutými elektrolyty, jako součástí elektrochromního prvku příliš nepočítalo, protože u nich vzniká velký problém s jejich utěšňováním a zajištěním mechanické a chemické stability v elektrochromním prvku. Bylo sice sestaveno několik elektrochromních prvků s tekutými elektrolyty většinou na bázi LiClO_4 , nebo s vodným roztokem H_2SO_4 , ale s jejich praktickým rozšířením se příliš moc nepočítá.

5. Transparentní elektronově vodivé vrstvy

Transparentní elektronové vodiče se zásadně vytvářejí jako tenké vrstvy, získané různými způsoby, které se nanáší vakuovým napařováním, iontovým napařováním a nebo sprejovou pyrolýzou.

Nejčastěji se používá sloučenina oxidu cínu a india, pro kterou se vžila a ve všech literaturách se používá zkratka ITO (Indium-Tin Oxide $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Vrstvy jsou nanášeny především metodou vakuového napařování na atomární úrovni za nízkého tlaku. Vrstva vzniká vypařením materiálu ve vakuové komoře a jeho ulpěním na připravených substrátech nebo je nanášena metodou iontového napařování. Ve vakuové komoře je na terč z vodivého materiálu přiveden vysoký záporný potenciál, řádově tisíce voltů. Přes jehlový ventil se připouští pracovní plyn (argon) a tlak se udržuje na hodnotě řádově jednotky pascalu. Před terčem, kde je připravené sklíčko, se

zapálí doutnavý výboj, přičemž kladné ionty bombardují záporný terč a záporné elektrony dopadají na uzemněnou kostru komory.

Vzniklý oxid absorbuje ultrafialové záření, je transparentní ve viditelných složkách světla a odráží infračervené světlo. Jeho měrná vodivost je vyšší než $5 \cdot 10^{-5}$ S/m. Transmittance ITO vrstev ve viditelném spektru je kolem 85%-90% a reflektance infračerveného světla je kolem 85% - 90%.

Dále se používá transparentní vrstva cínu dopovaná fluorem tzv. FTO (Fluorine doped Tin Oxide $\text{SnO}_2\text{:F}$) či transparentní vrstva cínu dopovaná antimonem ATO (Antimony doped Tin Oxide $\text{SnO}_2\text{:Sb}$). [8][9]

IV. Technologie přípravy tenkých vrstev

1.Sol-gel (SG) metoda

S větší poptávkou moderních technologií po skelných a keramických materiálech, ať už klasických, ale vyšší kvality, anebo zcela nových, neobvyklého složení, vedl k nutnosti hledat nové metody přípravy. Jednou z takovýchto možných nových cest je i sol-gel metoda. Stručně ji lze popsat jako nízkoteplotní způsob přípravy skelných a keramických materiálů cestou chemické polymerace. V klasickém vysokoteplotním procesu je výchozím stavem tavenina a proces směřuje k laboratorní teplotě. V sol-gel procesu je výchozím bodem vzniku struktury nejčastěji roztok organokovových látek podléhajících hydrolytickokondenzačním reakcím za pokojové nebo jen mírně zvýšené teploty. Jestliže v prvním případě jsou hlavní faktory určující výsledek procesu (mimo složení) fyzikální povahy (teplota a čas), pak v druhém případě lze ovlivňovat strukturu prostřednictvím většího počtu chemických parametrů. Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel je pak patrně nejdůležitějším případem jejího dosavadního aplikačního využití. Jednou z nejpoužívanějších technik pro depozici vrstev ze solu zhydrolyzovaných prekurzorů, je metoda dip-coating.

V současné době na sebe soustřeďují největší část pozornosti metody naprašování, napařování a epitaxe z kapalné fáze. Metoda sol-gel spolu s technikou dip-coating pro nanášení vrstev by mohla představovat alternativu k ostatním, převážně fyzikálním metodám.

Principem sol-gel metody, jak už plyne z jejího názvu, je přeměna solu v gel, který je pak dále zpracováván teplotními procesy sušení a vypalování. Sol je kapalný koloidní systém, ve kterém jsou rozptýlené částice rozměru 1-1000 nm.

Gel je koloidní systém charakteru pevné fáze, ve kterém rozptýlená pevná fáze tvoří souvislou, trojrozměrnou síť, která je prostoupena další fází (obvykle kapalnou). Gel nejčastěji obsahuje malé procento rozptýlené fáze (jednotky procent) a vykazuje určitý stupeň tuhosti a pružnosti. Výchozím systémem pro přípravu solu je pravý roztok prekursorů, který je chemickou cestou převeden v sol. Prekurzorem je zde míněna v daném rozpouštědle rozpustná sloučenina. Elementární procesy ROZTOK→SOL→GEL přeměny jsou hydrolýza a kondenzace.

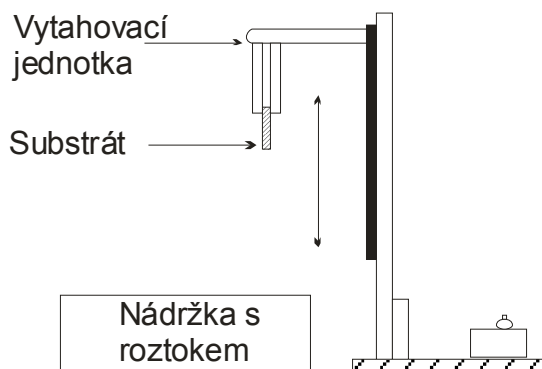
Z předchozích poznatků tedy vyplývá, že lze proces sol-gel rozčlenit na tyto etapy:

1. Prekurzory jsou rozpuštěny v bezvodném rozpouštědle, nejčastěji alkoholu.
2. Roztok alkoxidů je hydrolyticko-kondenzačními reakcemi přeměněn v sol.
3. Během určité doby se tyto jednotky navzájem pospojují a vytvářejí trojrozměrnou síť. V tomto okamžiku viskozita (míra vnitřního tření v kapalinách) prudce vzrůstá. Vlastnosti gelu podstatnou měrou závisí na velikosti částic a rozsahu jejich vnitřního zesítění před tím, než gelace nastane. Stádium gelace a sušení je zvláště kritickým pro SG přípravu objemových vzorků.
4. Během sušení je odstraněna kapalina zůstávající v pórech a kapilárách gelu.
5. Sušení za normálního tlaku par, kdy dochází k značnému smrštění, doprovázenému vznikem napětí v gelu, vzniká xerogel. Sušení může také probíhat při nadkritické teplotě a tlaku, kdy mizí rozdíl mezi kondenzovanou a plynnou fází. Vysušený gel si pak podržuje svoji výchozí pórovitost, vzniká aerogel.
6. Zahříváním xerogelu na teploty 400-1400°C dochází k postupné desinfikaci a ke vzniku až zcela kompaktních produktů. Zhutnění může být doprovázeno krystalizací; některé prvky snáze tvoří sklo, jiné sklokeramiku nebo keramiku [10].

2. Metoda dip-coating

Jedním z technologických aspektů sol-gel procesu je to, že ještě před gelací je kapalný sol ideálním prostředkem pro přípravu tenkých vrstev. Použit lze několik

technik. Nejvyžívanější je právě metoda dip-coating (DC) a spin-coating (SC). Výhodou této metody je možnost řízení složení a mikrostruktury deponovaného filmu (objemový podíl a rozměr pórů, tloušťka povrchu) a tím i ovlivňování jeho fyzikálních vlastností. Pro realizaci této metody je třeba získat dostatek znalostí o vlastnostech prekursoru, tj. o rozměru a rozsahu zesílení částic solu, a o relativní rychlosti částečně se překrývajících procesů gelace a vypařování.



Obr. 6 Princip metody dip-coating

Proces vytváření filmu pomocí dip-coatingu můžeme rozdělit zpravidla do pěti fází:

1. ponoření,
2. zdvih (start-up),
3. depozice,
4. odtékání (drainage),
5. vypařování.

První tři kroky jsou sekvenční, třetí a čtvrtý nastávají současně a k vypařování dochází během celého procesu. Dip-coatingu může být využito v kontinuálním nebo v diskontinuálním režimu. Pro diskontinuální režim platí ta aproximace, že v každém kroku procesu dochází po krátké době k ustálenému stavu, ve kterém se podmínky zanedbatelně liší od případu kontinuálního dip-coatingu. V bodě 1 se substrát noří do lázně se solem. Mezi body 1 a 3 je kapalina pohybujícím se substrátem uváděna do pohybu. V místě depozice se vrstva transponované kapaliny rozděluje na dvě: vnitřní vrstva (vzhledem k substrátu) je unášena substrátem vzhůru, vnější vrstva se vrací do lázně. Existuje tedy bod, ve kterém se kapalina nepohybuje. Poloha tohoto bodu, a tím i tloušťka vnitřní vrstvy, je dána výslednicí až šesti v této oblasti soupeřících vlivů. Jsou to:

1. viskozní síla – úměrná dynamické viskozitě solu a rychlosti pohybu substrátu,

2. gravitační síla – úměrná hustotě solu,
3. povrchové napětí – jeho vlivem se snižuje tlak v kapalině pod meniskem, toto snížení je přímo úměrné hodnotě povrchového napětí a nepřímo úměrné poloměru menisku,
4. setrvačnost kapaliny – vlivem pohybu substrátu, závisí na vertikální délce ponořeného substrátu,
5. gradient povrchového napětí,
6. rozpojovací tlak.

Čím pomaleji se substrát pohybuje, tím menší je viskozitní tah, kterým unáší substrát kapalinu vzhůru, a tím je menší tloušťka deponovaného filmu. Existuje spodní limit tloušťky vrstvy (tzv. kritická tloušťka) a je dán dvěma faktory. Prvním z nich je rozpojovací tlak, který vstupuje do hry při tloušťkách pod $1\text{ }\mu\text{m}$. V jeho důsledku není možné v ideálním případě, kdy kapalina smáčí povrch dokonale, připravit film o menší tloušťce, než odpovídá rovnováze kapalný film – lázeň. Jinými slovy, tloušťka filmu se s klesající rychlostí od jisté hodnoty už dále nemění. V případě, kdy kapalina smáčí povrch nedokonale nebo když je rozpojovací tlak pozitivní, existuje určitá rychlost, při které film o kritické tloušťce kolabuje. Z množiny šesti soupeřících sil je vliv posledních tří zanedbatelný.

Vlivem gravitace je zpomalováno unášení kapalného filmu vzhůru a vzniká teplotní gradient kolmo k povrchu filmu. Ve vztažné soustavě pohybujícího se substrátu odtéká kapalina směrem k lázni s maximální rychlostí na povrchu a s nulovou rychlostí těsně u povrchu substrátu. Ve vzniklém filmu tedy působí tečné napětí, které spolu se sušícím stresem může snadno způsobit popraskání filmu. Čím nižší je rychlost pohybu substrátu, tím tenčí film vzniká, a tím větší nastává vzájemný překryv depozice a sušení filmu. Použitím směsných rozpouštědel dochází ke změnám profilu filmu v okolí čáry sušení a tím i ke vzniku dodatečné smykové síly.

Pro tloušťky, jakých dosahuje kapalný film, neplatí obvyklý předpoklad o nezávislosti vypařování na tloušťce vrstvy kapaliny. Čím tenčí je film, tím více je závislá rychlost odpařování na této tloušťce, neboť se na ní stává závislý chemický potenciál. Vypařování může tedy dramaticky ovlivnit výsledné vlastnosti filmu. Nejvýznamnějším faktorem ovlivňujícím rychlost vypařování je rychlost difúze par od povrchu kapaliny. Ta je dána hlavně intenzitou proudění v asi milimetrovém pásmu od

povrchu filmu. Čím pomalejší je pohyb substrátu, tím významněji se projeví jinak drobné fluktuace toku plynu v komoře dip-coating aparatury [10].

Další metodou vhodnou pro nanášení tenkých vrstev ze solu je spin-coating (SC). Typické pro tuto metodu je nakapání solu do středu substrátu a následné roztočení substrátu vysokou rychlostí (typicky kolem 3000 otáček za minutu). Dostředivé zrychlení zapříčiní, že se sol rozptýlí k okraji substrátu a zanechá za sebou tenkou vrstvu. Vlastnosti výsledné vrstvy závisí především na vlastnostech solu (viskozitě, rychlosti usychání, množství pevných částic, povrchovém napětí, atd.) a parametrech zvolených pro manipulaci se substrátem (zrychlení, konečná rychlost otáčení, odvod výparů, atd.).

Jedním z nejdůležitějších faktorů spin-coatingu je opakovatelnost. Malá změna parametrů procesu může totiž vyvolat dramatické změny vlastností vrstvy.

Typický proces spin-coatingu se děje ve třech krocích:

1. nalévání solu, může být statické nebo dynamické
2. otáčení, rozptýlení do tenké vrstvy
3. vysoušení, odpařování rozpouštědel

V. Praktické a komerční využití

V dnešní době můžeme sledovat dva základní směry možného komerčního využívání elektrochromického jevu:

1. Elektrochromické zobrazovače a displeje.
2. "Inteligentní skla a zrcátka".

1. Elektrochromické zobrazovače a displeje

Přestože již byly sestaveny elektrochromní displeje, a dokonce se jich pár uvedlo na trh, s nějakou větší expanzí takto koncipovaných zobrazovacích systémů se příliš

nepočítá. Hlavní nevýhodou těchto systémů je totiž značně dlouhá doba odezvy zbarvení (tj. reakční doby během níž dojde k redukci nebo oxidaci materiálu doprovázené jeho barevnou změnou).

Největšího pokroku dosáhli v tomto oboru japonští vědci a konstruktéři. Např. japonská firma Nikon Inc. vyvinula a uvedla na trh elektrochromické displeje na bázi oxidu wolframu. Aktivní vrstva, tvořená filmem oxidu wolframového, má následující parametr:

Odezva: 150 ms - 3 50 ms pro vybarvení, 75 ms-175 ms pro
blednutí

Pracovní napětí: - 1,6 V do 1,6 V

Počet cyklů: 10^8 cyklů

Přesto se příliš nepočítá s jejich velkým rozšířením. Jeden z možných směrů, kde by se snad mohly elektrochromní zobrazovače uchytit, jsou velkoplošné zobrazovače spíše reklamního charakteru.[13]

2. "Inteligentní skla a zrcátka"

Opačná situace je u zařízení regulujících svou transmitanci a reflektanci, tedy tzv. "inteligentních skel a zrcátek". Zde se předpokládá obrovský rozmach této technologie pro komerční uplatnění.

Modulování transmitance světla lze využít u mnoha zařízení. Taková základní představa o využití jsou okna s proměnnou transmitancí v budovách a automobilech.

Máme možnost vytvořit elektrochromní prvek na velkých plochách, můžeme vyrobit celé okenní tabule a umístit do budov místo klasických oken. Zde je pak možnost regulovat množství světla, které půjde do užitného prostoru (tzn kanceláře, domácnosti, obchody, pracovny atd.) z venkovního prostředí.

Napájecí zařízení pro elektrochromní okna se mohou vhodně doplnit soustavou čidel a jednoduchých integrovaných obvodů, které vytvoří plně automatické zařízení regulující množství světla procházejícího do místnosti. Tím jsou prakticky zrušeny veškeré rolety a závěsy. Sníží se energetická náročnost na klimatizaci.

Do budoucna to otevírá možnost energeticky úspornou architekturu celých budov, kde se radikálně sníží náklady na energii pro klimatizaci.

U automobilů je tato otázka komerčního využití ještě aktuálnější. V poslední době se automobilový průmysl stal nejsilnějším odvětvím na světě. Automobilky se předhánějí v tom, co by mohly zákazníkovi nabídnout navíc oproti ostatním. V tom případě je automobil se zatmívajícími okny velice dobrý prodejní artikl.

Prvním, kdo uvedl myšlenku zatmívajících oken do praxe, se stalo výzkumné centrum Electro-Optics Technology Center, Medford, US, které patentovalo výrobu ztmavovacích skel (smart window glass) určených pro okna budov a automobilů.

Další zařízení s proměnnou transmitancí mohou být například sluneční a pracovní brýle, různé informační tabulky a desky .

Možné využití zařízení s modulovanou reflektancí je u zpětných zrcátek u automobilů, kde je možno v noci snížit jejich reflexi proti oslňování reflektory automobilů za námi. Tyto zrcátka se již v dnešní době vyrábí a montují do luxusních automobilů.

Při použití elektrochromního zrcátka není řidič oslňován, čímž se zvyšuje bezpečnost při jízdě v noci.

VI. Praktická část

1. Zaměření práce

Práce byla zaměřena na přípravu tenkých funkčních vrstev pro elektrochromní součástky a to čistě chemickými metodami při atmosférickém tlaku.

Pro elektrochromní funkční vrstvy byl použit V_2O_5 , jehož vrstva byla nanesen na sklíčka metodou ponořením (dip-coating) a to v různých poměrech. Úkolem bylo připravit všechny roztoky, nanést je na FTO sklo s předem napařenou vodivou transparentní vrstvou a vytvořit vzorky. U vytvořených vzorků stanovit optické a elektrochromní vlastnosti a navzájem je porovnat. Dále zjistit vliv dodace těchto vrstev ionty lithia nebo sodíku a porovnat je.

2. Příprava sklíček

Bylo použito:

FTO sklíčko – speciální laboratorní sklíčka s již napařenou tenkou FTO vrstvou, použitá jako protielektroda. Rozměr vzorku 19 x 26 mm.

3.Tenká funkční vrstva

3.1 Funkční vrstva oxidu vanadičného

Celkem byly namíchaný 4 roztoky různých koncentrací :

0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 0ml destilované H_2O

0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 20ml destilované H_2O

0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 40ml destilované H_2O

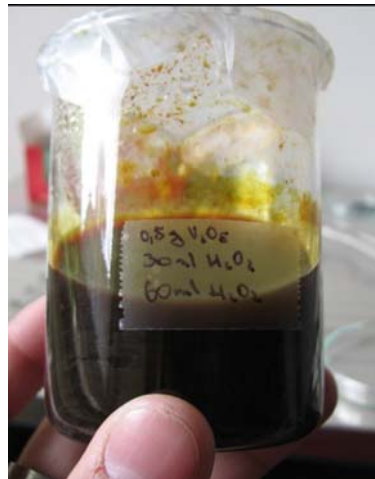
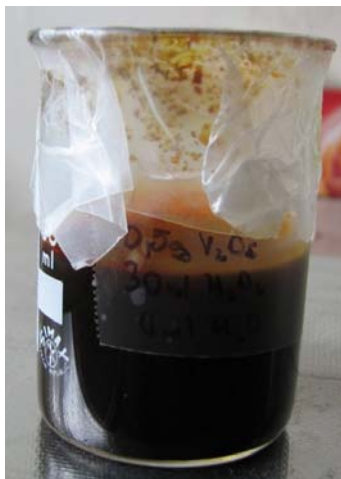
0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 60ml destilované H_2O

Do vysoké 150 ml kádinky bylo na laboratorní váze Kern EG (max.300 g) odváženo přesné množství 0,5 g V_2O_5 v podobě prášku oranžové barvy. K V_2O_5 bylo přilito 30 ml H_2O_2 . Přilítí H_2O_2 k V_2O_5 se projevilo silným šuměním, které trvalo dokud nebyl V_2O_5 zcela rozpuštěn. Rozpuštěný V_2O_5 v H_2O_2 měl světle oranžovou barvu a dále již nepokračovalo šumění.

Aby bylo docíleno vhodné smáčivosti roztoku, musí projít počáteční reakcí (převaření) a musí být dále zahříván na teplotu 80°C na magnetické míchačce po dobu 30 minut, aby zhoustl.

K tomuto roztoku ve 150 ml kádince byla přidána ještě magnetka na lepší promíchání.

Bylo zahájeno zahřívání na 80°C. Po 5-7 minutách bylo vidět, jak se roztok vlivem teploty měnil. Tmavl do černé barvy. V 8-9 minutě začal prudce reagovat (vařit). Hladina roztoku stoupla až do poloviny 150 ml kádinky. Po minutě se roztok uklidnil a zesvětlal do průhledné světle oranžové barvy. Postupem času a zahříváním roztok houstl a tmavl až do tmavě červené barvy (viz obr. 15 a,b).



Obr. 15a Roztok 0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 60ml H_2O

Obr. 15b Roztok 0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 + 60ml H_2O

Při vytváření dalších roztoků V_2O_5 byly zaznamenány následující poznatky:

Při opakovaných postupech a procesech, kterých bylo učiněno několik, byly odladěny všechny nedostatky vznikající při výrobě roztoku V_2O_5 . Postup přípravy byl vždy stejný: 0,5 g V_2O_5 + 30 ml (15%) H_2O_2 . Míchat a zahřívát na magnetické míchačce na 80 °C po dobu 30 minut.

Pro vytvoření kvalitního roztoku funkční vrstvy byla vždy rozhodující doba zahřívání po počáteční reakci (převaření). V jednom případě byl roztok odebrán příliš brzy (asi po 10 minutách po počáteční reakci), hustota byla dobrá, ale roztok obsahoval drobný zákal, který způsoboval horší průhlednost připravovaných vzorků. Naopak při delším zahřívání vznikla na hladině roztoku blána, která se už v hodně hustém roztoku zpětně nedokázala rozpustit a tím by mohla také celý roztok znehodnotit a pokazit. Při zachování alespoň 20 minut zahřívání roztoku po počáteční reakci, při teplotě kolem 80°C se zákal úplně rozpustí a vznikne tak hustý tmavě červený popř. tmavě oranžový roztok s velmi dobrou smáčivostí.

Při dodržení všech těchto podmínek byl vytvořen dostatečně kvalitní roztok, který se lze použít na vodivá sklíčka. Celkem byly vytvořeny 4 roztoky do kterých se postupně přidávala H_2O podle daného množství a to 0ml, 20ml, 40ml a 60ml. Roztoky byly zředěny v poměrech 3:0, 3:2, 3:4 a 1:2 s vodou (viz obr. 16). Nanášení na vodivá sklíčka bylo provedeno metodou ponoření (dip-coating) pomocí přístroje na vytahování vzorků (viz obr.17).

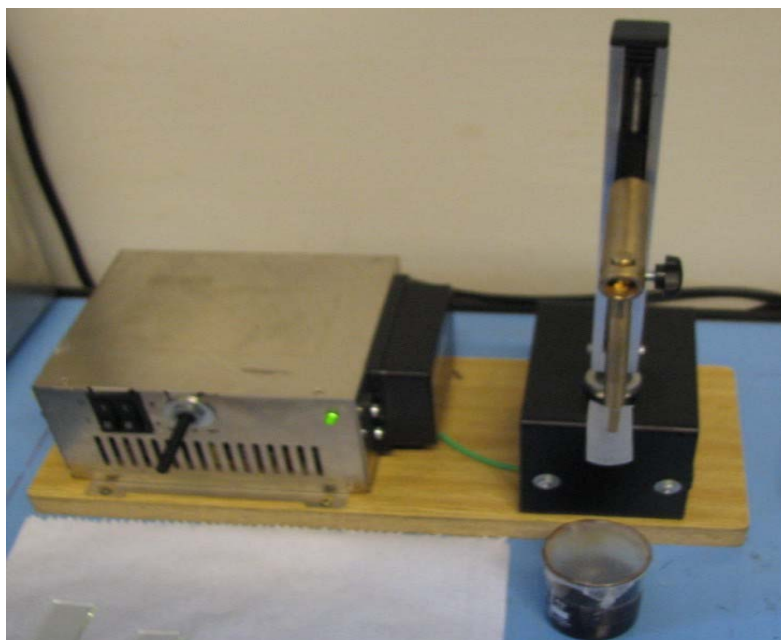


Obr. 16 Roztok 0,5 g V_2O_5 + 30 ml H_2O_2 v poměrech 3:0, 3:2, 3:4 a 1:2

Rozředění roztoků:

- 3:0 – 30 ml roztoku V_2O_5 + 0 ml H_2O .
- 3:2 – 30 ml roztoku V_2O_5 + 20 ml H_2O .
- 3:4 – 30 ml roztoku V_2O_5 + 40 ml H_2O .
- 1:2 – 30 ml roztoku V_2O_5 + 60 ml H_2O .

Hotový roztok byl promíchán kovovou tyčinkou a byl nanášen na vodivá sklíčka o odporu 30 - 50 $\Omega/\square$. U každého poměru byla použita 4 sklíčka, která byla řádně očištěna a postupně namáčena do jednotlivých roztoků pomocí přístroje na vytahování vzorků (viz obr.17).



Obr. 17 Přístroj Dip-coating

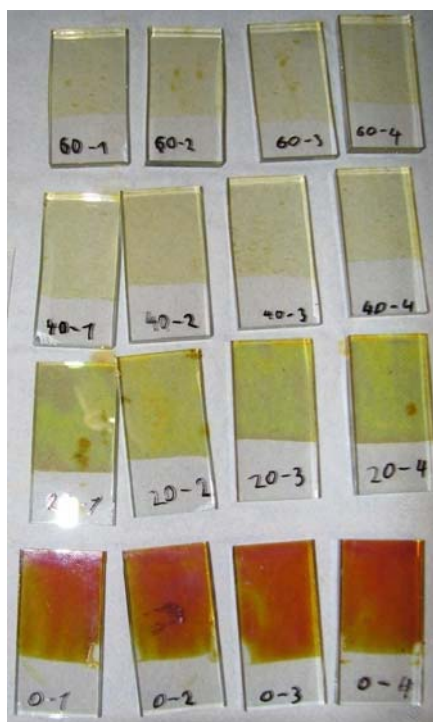
Sklíčka byla vytahována co nejpomaleji, aby vzniklá vrstva byla co nejtenčí. U všech vzorků byla dodržena stejná doba vytahování při rychlosti 5cm/min.

- 3:0 – Celkem dobrá smáčivost s vysokou hustotou.
- 3:2 – Dobrá smáčivost i přiměřená hustota roztoku.
- 3:4 – Dobrá smáčivost, roztok vykazoval ještě dobré vlastnosti i co se týče hustoty.
- 1:2 – Smáčivost byla horší, ale na sklíčko se podařilo vrstvu nanést. Roztok byl hodně řídký.

Dodatečně byla u všech sklíček nanosená vanadová vrstva z nevodivé strany setřena, aby nesnižovala optickou propustnost vzorku. Poté byly vzorky na drátěném roštu dány do pece na vypálení na různé teploty (0,60,120 a 200 °C) po dobu 1 hodiny.

Nanesené vrstvy na hotových vzorcích byly červené s postupnou změnou až do oranžové barvy, po vypálení se zbarvily do tmavě hněda až zelena a průhlednost se lišila podle poměru na jednotlivých vzorcích (viz Měření spektrální propustnosti kap.VI.8.).

Na sklíčkách, jež byla ponořena do nezředěného roztoku vznikaly po vypálení drobné puchýřky. Tyto sklíčka byla přesto použita k měření. Všechny funkční vzorky po vytažení z pece, jsou vyobrazeny na obr.18.



Obr. 18 Sklíčka s funkční vrstvou po vytažení z pece

4. Roztok V_2O_5 s dotací Na

Dále byl namíchán úplně nový roztok v poměru 1:2 V_2O_5 (viz předchozí kapitola 3.) s dotací Na iontu v poměru 10% mol Na/V. Na se získá z NaCl, rozpuštěním ve vodě, tento roztok se pak přilije k roztoku V_2O_5 .

5. Tekutý elektrolyt

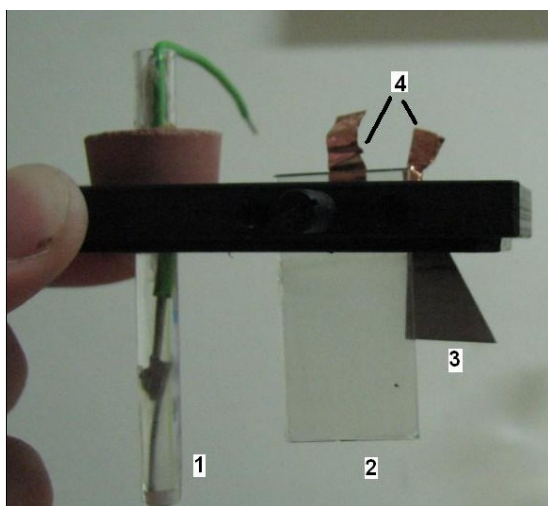
Pro měření byl použit tekutý elektrolyt 150ml 0,5M roztok $NaClO_4/PC$ připraven dle následující rovnice:

$$\text{hmotnostní číslo} \times \text{objem}[l] \times \text{koncentrace}[\text{mol. l}^{-1}] \quad (V - 1)$$

NaClO_4 má hmotnostní číslo: 122,44 ($6,941 + 35,453 + 4 \times 16$)

6. Měření spektrální propustnosti

Měření optických vlastností elektrochromních prvků bylo provedeno ve spektrální komoře spektrofotometru. Přeměření probíhalo u každého vzorku při vlnové délce od 325 nm až po 900 nm vždy pro -5V a 1,25V. Pro měření byl použit tříelektrodový měřicí systém, na měřicí elektrodu byl dán vzorek, jako protielektroda byl použit platinový plíšek a jako referenční gelová elektroda Cd-Cd^+ viz příloha 1. Celý tento elektrodový systém byl vsazen do umělé destičky s otvory a sešroubován (viz obr.19a, b). Destička se posléze ponořila do NaClO_4 elektrolytu. Jako vodivý kontakt mezi elektrodami a krokodýlky byla použita měděná páska.



19a 1-gelová referenční elektroda,
2-měřicí elektroda, 3-protielektroda Pt
4-měděná páska



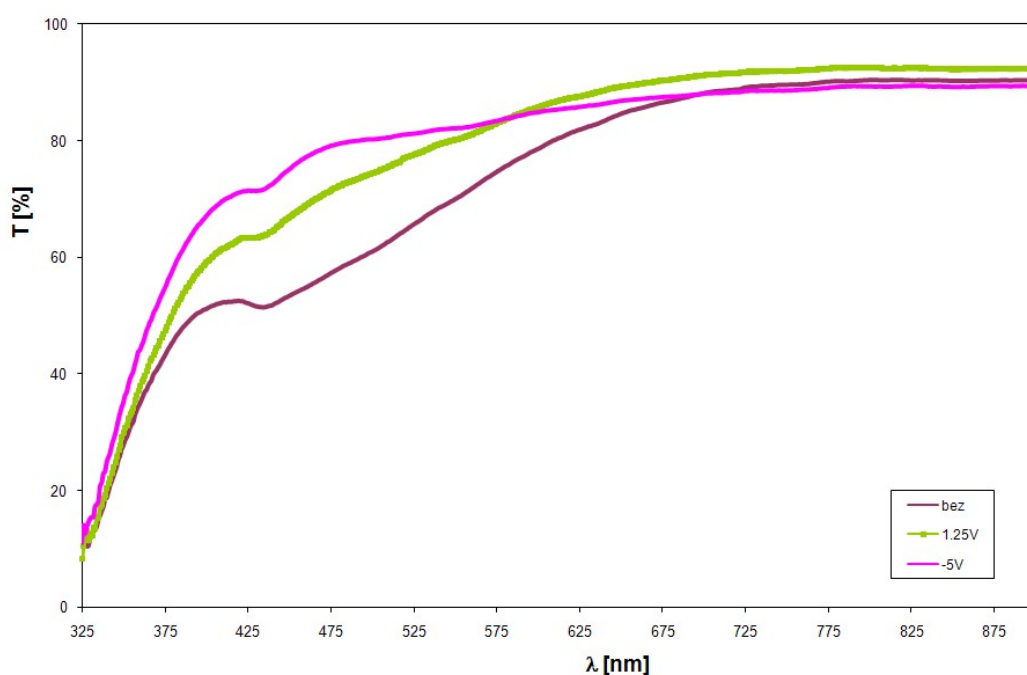
Obr. 19b Pohled do spektrální komory

Na (obr.19b) je vidět zapojení ve spektrální komoře s elektrodami ponořené do elektrolytu a zapojené ke zdroji potenciostatu. Po připojení záporného napětí na FTO sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 a kladného napětí na platinu se kladné ionty Na^+ interkalují do vrstvy V_2O_5 , čímž se elektrochromní vrstva zabarví do modré barvy. Naopak, když se kladné napětí připojí na sklíčko a záporné napětí na platinu, tak kladné ionty deinterkalují z vrstvy V_2O_5 , což způsobí odbarvení elektrochromní vrstvy. Měření se provádělo na počítači v programu GPES.

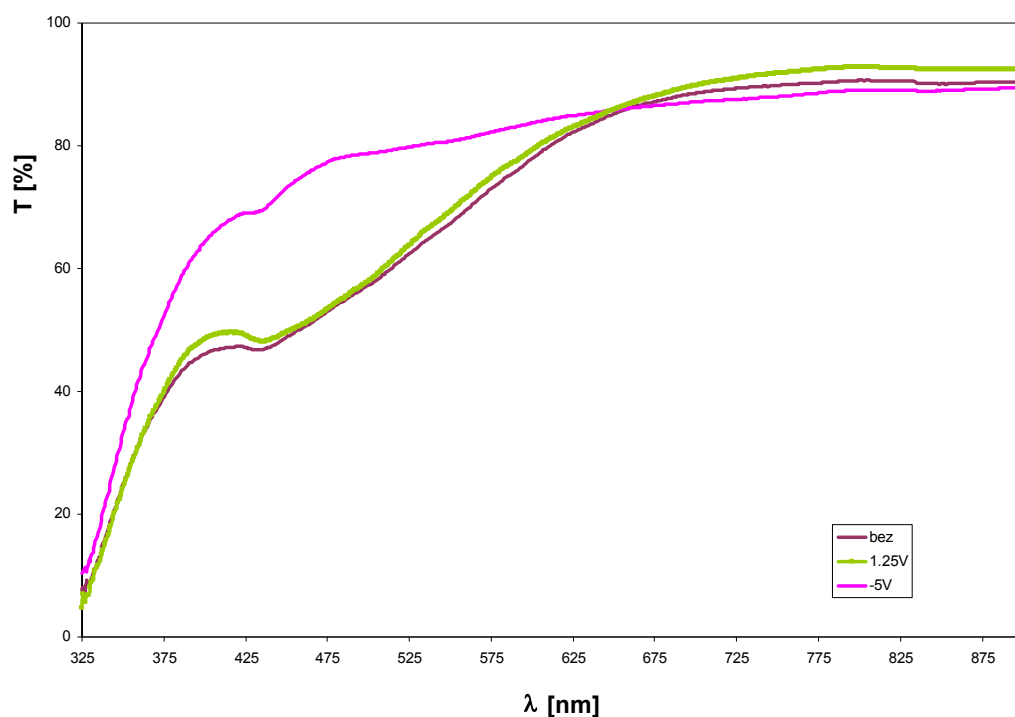
Postupně bylo proměřeno všech 16 vzorků. Při prvním průběhu měření spektra se na referenční elektrodu nepřivádělo žádné napětí, na druhém průběhu kladných 1,25V a na třetím -5V. Na obr. 20-21 jsou porovnávána spektra sklíček s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu a bez dotace.

Na obr. 20 je spektrum s dotací Na iontu. Je na něm vidět, že nejlepší propustnost (transmittance) byla dosažena, jak pro kladné napětí tak i pro záporné, od 650 nm a pak se ustálila až do konce.

Na obr. 21 je spektrum bez dotace, nejlepší propustnost jak pro kladné napětí tak i pro záporné při vlnové délce 700-825 nm. Zbývající grafy spekter viz příloha A.



Obr. 20 Spektrum sklíčka s funkční neřaděnou vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu v poměru 1:2 při pokojové teplotě



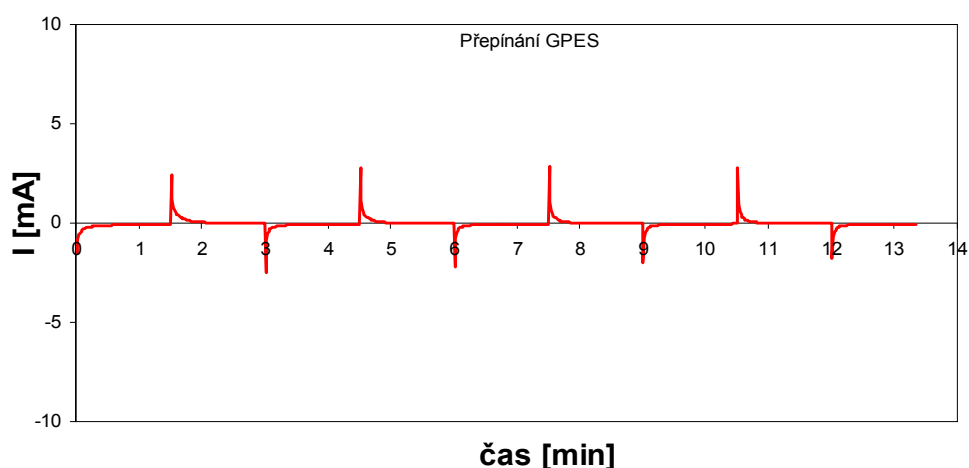
Obr. 21 Spektrum sklíčka s funkční vrstvou V_2O_5 v poměru 1:2 při vypalovací teplotě 200°C

7. Měření změny polarity napětí při určitém čase tzv. “Přepínání”

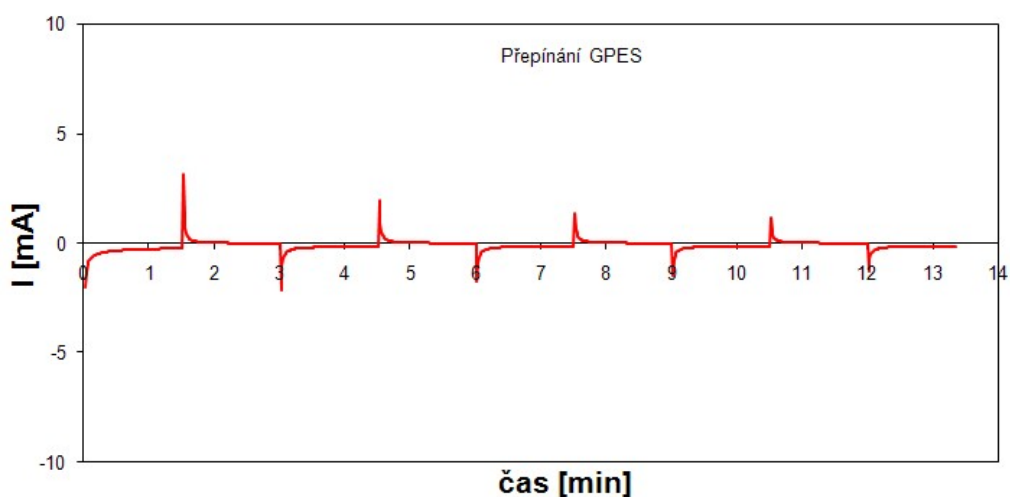
Při měření přepínání (změny polarity při určitém čase) se jednalo o dobu interkalace a deinterkalace u jednotlivých sklíček s elektrochromní vrstvou V_2O_5 , která byla použita při měření spekter. Měřilo se pouze na jedné vlnové délce a to 550 nm. Měření opět probíhalo ve spektrometru, sklíčko a platina byli ponořeny v elektrolytu 0,5M $NaClO_4$. Jako referenční elektroda byla opět použita $Cd-Cd^+$. Měření probíhalo přiložením záporného pólu napětí na sklíčko a kladného pólu na platinovou protielektrodu. Hodnota kladného napětí byla 1,25V. Po zabarvení sklíčka se nepřetržitě měnila polarita napětí. Hodnota záporného napětí byla -5V. Transparentnost se měřila se vzorkovacím časem 2 sekundy.

Po přiložení záporného napětí nastala interkalace V_2O_5 a sklíčka se zabarvovala do zelena. Tento děj trval přibližně 90 sekund. „Přepnutím” polarity se ionty Na^+ začali injektovat zpět do sklíčka a sklíčko se začalo odbarvovat. Tento děj trval opět 90 sekund.

Měření se provádělo na počítači za pomoci programu GPES, kde se zobrazovalo přepínané napětí a v programu VISION RATE se zobrazovala transmittance.

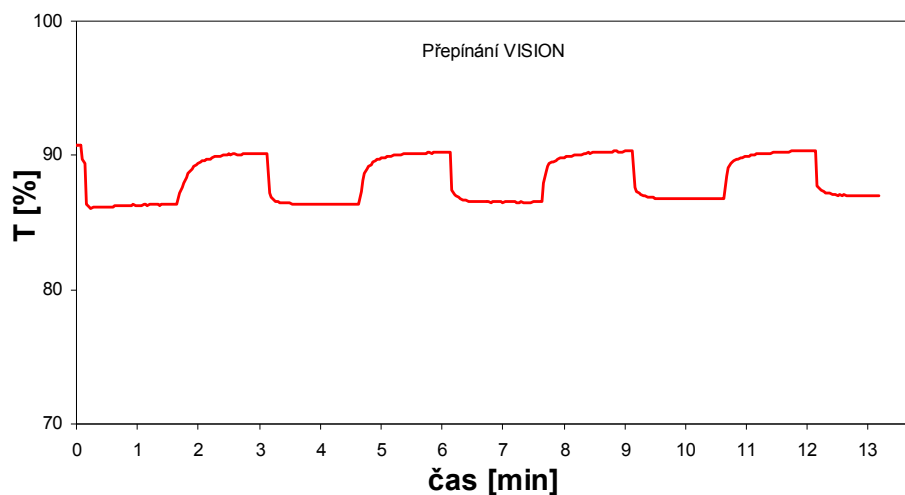


Obr. 23 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 v poměru 1:2 při pokojové teplotě měřené v programu GPES

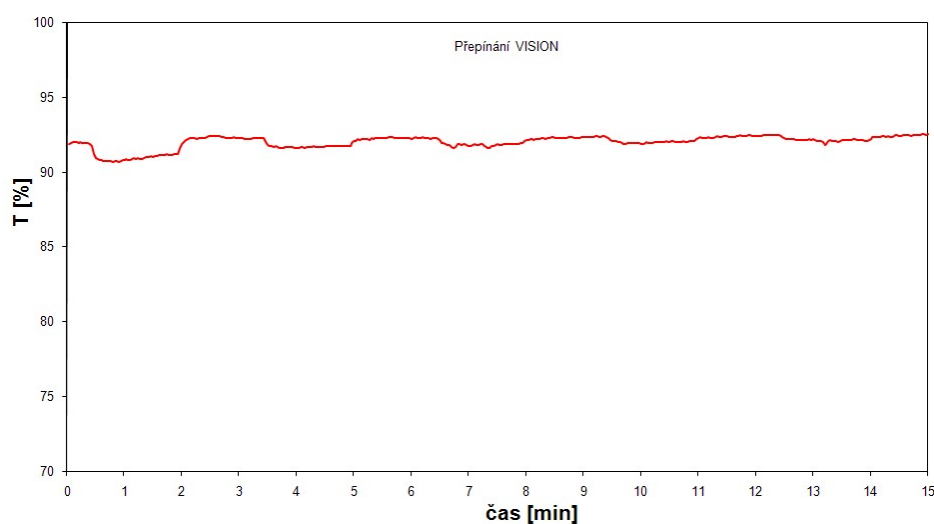


Obr. 24 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu v poměru 1:2 při pokojové teplotě měřené v programu GPES

Na obr. 23 a 24 jsou napěťové grafy přepínání pro sklíčka s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu a bez dotace. Na první pohled jsou si grafy velice podobné. Při velice malém proudu se zdá, že vrstva skoro vůbec nereaguje. To jde vidět z obrázků 25 a 26. Na obr.26, kde transparentnost na přiloženém napětí, s funkční vrstvou s dotací Na iontu, skoro vůbec nereaguje. Naopak u obr. 25 (vrstva bez dotace) je alespoň trochu vidět průběh přepínání při přiloženém napětí. I u ostatních vzorků bez dotace je transparentnost daleko lepší než u vzorku s dotací Na iontu. Více grafů viz. příloha B.



Obr. 25 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 v poměru 1:2 při pokojové teplotě měřené v programu VISION



Obr. 26 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu v poměru 1:2 při pokojové teplotě měřené v programu VISION

8. Měření cyklické voltametrie

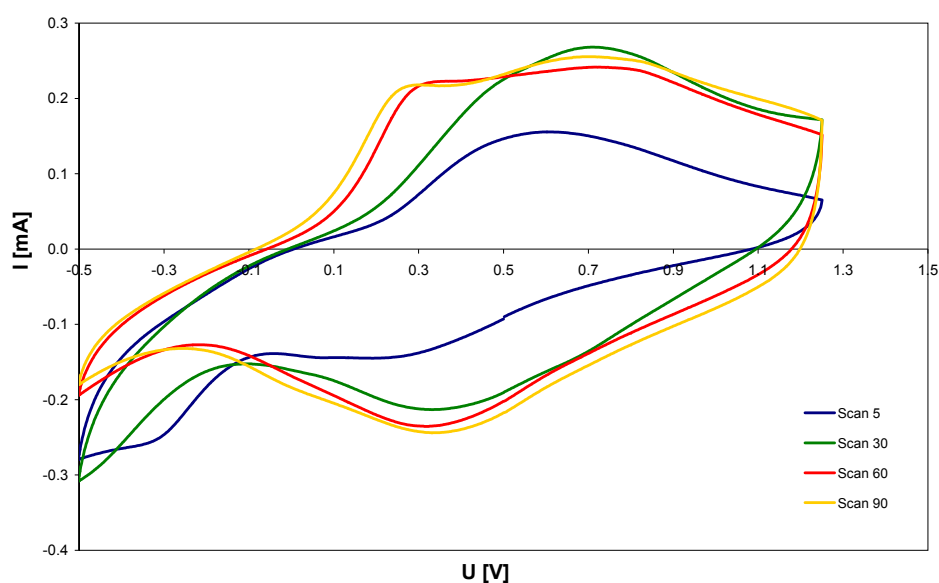
Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Z toho vyplývá, že základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost posuvu potenciálu.

Měření opět probíhalo ve spektrální komoře. Na sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 a platinovou protielektrodu ponořené do 0,5M $NaClO_4$, bylo přiložené napětí, které nebylo konstantní, ale měnilo se s rychlostí $2,136 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ v rozsahu 1,5V až -0,5V.

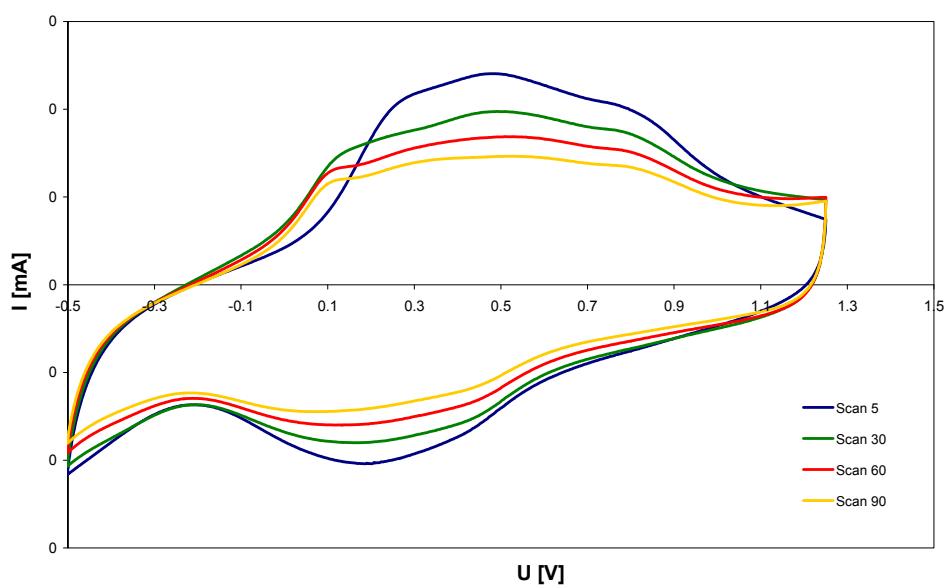
Referenční elektroda byla opět použita Cd/Cd^+ .

Při klesání napětí klesá i proud v elektrolytu do záporných hodnot, čímž se začne zabarvovat sklíčko s funkční vrstvou. Po klesnutí hodnoty napětí na -0,5V začne napětí opět stoupat. Se stoupajícím napětím stoupá i proud. Jakmile proud začne nabývat kladné hodnoty, sklíčko se začne odbarvovat. Průhlednost sklíček je závislá na okamžité hodnotě stejnosměrného proudu v elektrolytu. Na sklíčka s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací i bez, bylo provedeno 100 cyklů. Jednotlivé cykly se nazývají scany.

Na obr.27 a 28 jsou znázorněné voltamogramy z 5. 30.60 a 90 scanu.



Obr. 27 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 s dotací Na iontu v poměru 1:2 při pokojové teplotě



Obr. 28 Sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 v poměru 1:2 při pokojové teplotě

Na obr. 27 je voltamogram sklíčka s funkční vrstvou V_2O_5 dotací Na iontu v poměru 1:2 při pokojové teplotě. Plocha křivky 5. scanu byla nejmenší a křivky 90. scanu zase největší. Jde vidět, že při 60. a 90. scanu jsou si křivky podobné.

Na obr. 28 (sklíčko bez dotace) můžeme pozorovat pravý opak. Při 5. scanu je plocha křivka naopak největší a při 90. scanu zase nejmenší. Což může být způsobeno degradací vrstvy při tak velkém počtu cyklů. Zbytek grafů viz příloha C.

9. Závěr:

Sklíčka s tenkou transparentní vodivou vrstvou FTO a elektrochromní funkční vrstvou V_2O_5 nanesenou metodou dip-coating v různých poměrech roztoku V_2O_5 s destilovanou vodou (3:0, 3:2, 3:4 a 1:2) byli ponechány po 1hodinu v peci při teplotách 60°, 120° a 200°C a při pokojové teplotě. Celkem bylo připraveno 16 sklíček s funkční elektrochromní vrstvou V_2O_5 a jeden vzorek v poměru 1:2 s dotací Na iontu, který byl připraven při pokojové teplotě. Následně byla zkoumána závislost elektrochromních a optických vlastností sklíček s funkční vrstvou na teplotě vypalování při různých poměrech. První měření spekter probíhalo ve spektrometru, sklíčko s funkční vrstvou a platinová protielektroda byli ponořeny v 0,5M roztoku $NaClO_4$. Jako referenční elektroda byla použita Cd/Cd^{+} . Měření probíhalo přiložením záporného napětí na sklíčko s funkční vrstvou V_2O_5 a kladné napětí na protielektrodu. Vyhodnocené grafy viz příloha A.

V druhém měření “přepínání” se nepřetržitě měnila hodnota napětí. Optická propustnost byla měřena se vzorkovacím časem 2 sekundy. Nejlepší propustnost byla u skel s vypalovací teplotou 60°C. Vyhodnocené grafy viz příloha B.

V poslední části měření se měřila cyklická volumetrie, která patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Při porovnávání vzorků s dotací a bez dotace bylo zjištěno, že plochy křivky s dotací se vzrůstajícím počtem cyklů se zvětšovali a naopak bez dotace se zmenšovali. Vyhodnocené grafy viz příloha C.

Vůbec nejhorší optické vlastnosti vykazovali neředěné vzorky. Důsledkem mohla být příliš velká tloušťka funkční vrstvy. A vzorky s dotací Na vykazovali výrazně horší optické vlastnosti než vzorky bez dotace.

- **Seznam použitých symbolů a značek:**

Symbol	Jednotka	Popis
UV	nm	Ultrafialové [<i>ultraviolet</i>] záření
VIS	nm	Viditelné záření
NIR	μm	Blízké infračervené záření
M ⁺		Kladný iont
H ⁺		Vodíkový kationt (proton)
e ⁻		Elektron
γ	S/m	Měrná vodivost
q	-	Relativní obsazení ionty
WO ₃		Oxid wolframový
V ₂ O ₅		Oxid vanadičný
MoO ₃		Oxid molybdenový
TiO ₂		Oxid titaničitý
NiO _x		Oxid niklu
IrO _x		Oxid iridia
RhO _x		Oxid rhodia
H ₂ SO ₄		Kyselina sírová
LiClO ₄		Chloristan lithný
PC		Propylen karbonát
KFe[(CN) ₆]		Ferokyanid železitý
Nb ₂ O ₅		Oxid niobičný
Pt		Platina
Sn		Cín
Au		Zlato
ITO		Transparentní elektronový vodič
SnCl ₂ · 2H ₂ O		Chlorid cínatý
NH ₄ F		Fluorid amonný
KOH		Hydroxid draselný
H ₂ O ₂		Peroxid vodíku
SnO ₂		Oxid cíničitý
SbCl ₃		Chlorid antimonitý
CH ₃ OH		Methanol
Ce ₂ (SO ₄) ₃		Síran ceritý čistý
Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O		Cerium sulfuricum puriss
Na		Sodík
NaCl		Chlorid sodný
EDMA		Ethylene glykol dimethacrylate
SA		Superacryl

• Použitá literatura

- [1] VONDRÁK, J, SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Časopis Světlo* [online]. 2004 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <http://www.automa.cz/svetlo/2004/sv020446.htm>.
- [2] JUŘICA, M. *Elektrochromismus*. [s.l.], 1997. 40-60 s. FEI VUT Brno. Diplomová práce.
- [3] VONDRÁK, J, BLUDSKÁ, J. Elektrochromismus. In *Chemické listy*. [s.l.] : [s.n.], 1991. s. 63-68
- [4] NOVÁČEK, J. *Příprava tenkovrstvých elektrod pro elektrochromní prvky*. [s.l.], 2000. 47 s. FEI VUT Brno. Diplomová práce.
- [5] KOVAŘÍK, M. *Využití elektrochromního jevu*. [s.l.], 1998. 40-60 s. FEI VUT Brno. Diplomová práce.
- [6] BAHGAT, A.A., IBRAHIM, F.A., EL-DESOKY, M.M. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide. *Thin Solid Film*. 2005, vol. 489, p. 68-73. ISSN 0040-6090.
- [7] KREJZA, O. *Vodivost gelových elektrolytů obsahujících vybrané soli*. [s.l.], 2003. 40-60 s. FEKT VUT Brno. Diplomová práce.
- [8] LIBRA, M. *Časopis Elektro* [online]. 2003 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <http://www.automa.cz/elektro/2003/el070310.htm>.
- [9] ABUŠINOV, A. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2001 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <http://www.mmspektrum.com/index.php?m=11&sub=5&rel=0111&idcl=011107&od=20>.
- [10] BURŠÍK, J. *Vrstvy hexagonálních feritů typu magnetoflumbit ($BaFe_{12}O_{19}$) připravené metodou sol-gel*. [s.l.], 1996. ÚACH AV ČR Praha. Dizertační práce.
- [11] KAZELLE, J. Výrobní procesy III. In *Skriptum VUT v Brně*. [s.l.] : [s.n.], 1988.
- [12] MACALÍK, M. *Elektrody pro elektrochromní prvky*. [s.l.], 2003. 45 s. FEKT VUT Brno. Diplomová práce.
- [13] VONDRÁK, J, BLUDSKÁ, J. Elektrochemické zobrazovače. In *Sdělovací technika*. [s.l.] : [s.n.], 1984.

- **Přílohy**

Přílohy viz, přiložené CD