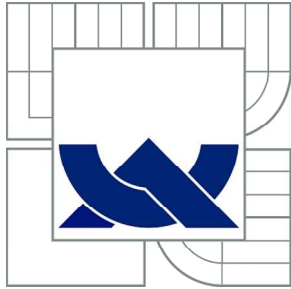


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

VYUŽITÍ FOTOVOLTAICKÉHO JEVU V KOMBINACI S ELEKTROCHROMISMEM

UTILIZATION OF FOTOVOLTAIC EFFECT IN COMBINATION WITH ELECTROCHROMISM

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

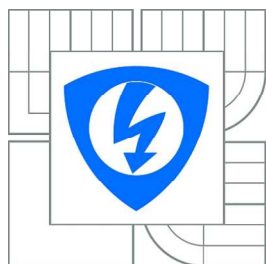
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Radek Šeda

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Ivan Jakubis

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor

ELEKTROTECHNICKÁ VÝROBA A MANAGEMENT

Student: Bc. Radek Šeda
Ročník: 2

ID: 156476

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Využití fotovoltaického jevu v kombinaci s elektrochromismem

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou elektrochromismu a fotovoltaického jevu. Nastudujte materiály pro přípravu elektrochromního prvku. Vytvořte aktivní elektrodu pro elektrochromní prvek pomocí elektrodepozice. Porovnejte tradiční (WO₃) a speciální (TiO₂) materiály pro aktivní elektrochromní tenkou vrstvu. Navrhněte zapojení fotovoltaického článku s elektrochromním prvkem a simulujte provoz pomocí Vámi vybraného software. Výsledky práce vyhodnoťte.

DOPORUCENÁ LITERATURA:

Podle pokynu vedoucího diplomové práce.

Termín zadání: 10. 2. 2014

Termín odevzdání: 29. 5. 2014

Vedoucí práce: Ing. Ivan Jakubis

KONZULTANTI DIPLOMOVÉ PRÁCE:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PREDESDA OBOROVÉ RADY

UPOZORNENÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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 trestně právních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Předkládaná práce se zabývá přípravami aktivních elektrochromních vrstev oxidu titaničitého, oxidu wolframu a simulací propojení elektrochromní struktury s fotovoltaickým článkem. Pomocí elektrodepozice byly na skleněných substrátech ITO vytvořeny aktivní vrstvy, u kterých byly následně zkoumány jejich interkalační vlastnosti. V této práci jsem se pokusil navrhnout propojení elektrochromního prvku s fotovoltaickým článkem. Funkčnost navrženého propojení jsem potom ověřil pomocí softwarového prostředí MATLAB Simulink.

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektrochromismus, fotovoltaika, tenké vrstvy, elektrodepozice, oxid wolframu, oxid titaničitý, MATLAB Simulink

ABSTRACT

This thesis deals with the preparations of titanium and tungsten dioxide active electrochromic layers and simulation of link between electrochromic structures and photovoltaic cell. By means of electrodeposition, the active layers were made on the glass substrates ITO. These layers were subsequently analyzed, namely their intercalation properties. In this thesis, I tried to design the link between the electrochromic element and the photovoltaic cell. After this, functionality of this link was verified by software environment MATLAB Simulink.

KEYWORDS

Electrochromism, photovoltaics, thinlayers, electrodeposition, tungsten oxide, titanium dioxide, MATLAB Simulink

Bibliografická citace mé práce:

ŠEDA, R. *Využití fotovoltického jevu v kombinaci s elektrochromismem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 78 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Ivan Jakubis.

PROHLÁŠENÍ

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. 2014

.....
(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ivanovi Jakubisovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

Obsah

1	Úvod.....	- 9 -
2	Elektrochromismus.....	- 10 -
2.1	Chromismus	- 10 -
2.2	Úvod do Elektrochromismu	- 10 -
2.3	Elektrochromní prvek.....	- 11 -
2.3.1	Transparentní vrstva.....	- 12 -
2.3.2	Elektrochromní vrstva.....	- 12 -
2.3.3	Protielektroda	- 12 -
2.3.4	Elektrolyt.....	- 13 -
2.4	Elektrochromní proces	- 13 -
2.5	Zabarvení elektrochromního prvku.....	- 14 -
2.6	Elektrochromní materiály.....	- 15 -
2.6.1	Anorganické katodické sloučeniny	- 15 -
2.6.2	Anorganické anodické sloučeniny	- 17 -
2.6.3	Organické polymerní sloučeniny	- 17 -
2.7	Materiály pro elektrolyty.....	- 17 -
2.7.1	Tuhé elektrolyty	- 18 -
2.7.2	Gelové elektrolyty.....	- 18 -
2.7.3	Tekuté elektrolyty	- 18 -
2.8	Transparentní elektronově vodivé vrstvy.....	- 18 -
3	Fotovoltaika	- 20 -
3.1	Historie.....	- 20 -
3.2	Interakce záření s polovodičem.....	- 21 -
3.3	Princip fotovoltaického článku	- 22 -
3.4	Účinnost fotovoltaických článků.....	- 23 -
3.5	Náhradní schéma fotovoltaického článku	- 24 -
3.6	Činitel plnění (Fill Factor) FF	- 25 -
3.7	Vlastnosti fotovoltaické přeměny	- 25 -
3.8	Konstrukce fotovoltaických článků.....	- 26 -
3.8.1	Články z monokrystalického křemíku.....	- 26 -
3.8.2	Články z polykrystalického křemíku.....	- 27 -
3.8.3	Články z amorfního křemíku (též tenkovrstvé solární články)	- 27 -
3.9	Generace solárních článků	- 28 -
3.9.1	Solární články první generace.....	- 28 -

3.9.2	Solární články druhé generace	- 28 -
3.9.3	Třetí generace solárních článků.....	- 29 -
4	Tenkové vrstvy	- 31 -
4.1	Chemické metody	- 31 -
4.1.1	Elektrodepozice.....	- 31 -
4.1.2	Metoda sol-gel.....	- 32 -
4.1.3	Spin coating.....	- 32 -
4.1.4	Dip - coating.....	- 33 -
4.1.5	Spray-coating	- 33 -
4.2	Fyzikální metody.....	- 34 -
4.2.1	Vakuové naprašování.....	- 34 -
4.2.2	Magnetronové naprašování	- 34 -
5	Cyklická voltametrie.....	- 36 -
6	QCM (křemenné mikrováhy).....	- 38 -
7	Příprava tenkých vrstev WO₃ a TiO₂.....	- 39 -
7.1	Příprava aktivní vrstvy WO ₃	- 39 -
7.1.1	Vytvoření roztoků pro depozici vrstvy WO ₃	- 39 -
7.1.2	Depozice vrstvy WO ₃ z jednotlivých roztoků na skleněný substrát.....	- 41 -
7.1.3	Příprava elektrolytu LiClO ₄	- 43 -
7.1.4	Interkalace iontů a deinterkalace iontů Li ⁺ do aktivní vrstvy WO ₃	- 43 -
7.1.5	Voltametrie vzorku.....	- 44 -
7.1.6	Měření optické propustnosti.....	- 46 -
7.1.7	Analýza aktivní vrstvy WO ₃	- 47 -
7.2	Příprava aktivní vrstvy TiO ₂	- 49 -
7.2.1	Příprava elektrochromní vrstvy TiO ₂	- 49 -
7.2.2	Příprava zinkového amalgámu	- 49 -
7.2.3	Příprava roztoku pro depozici TiO ₂	- 49 -
7.2.4	Depozice při 2g CH ₃ COOH na 20 ml H ₂ O	- 50 -
7.2.5	Depozice při 8,6g CH ₃ COOH na 20 ml H ₂ O	- 51 -
8	Propojení FV článku s elektrochromním prvkem	- 54 -
8.1	Návrh obvodu pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku.....	- 54 -
8.2	Výsledné zapojení obvodu pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku	- 56 -
8.3	Popis hlavních částí ovládacího obvodu	- 57 -
8.3.1	Detektor růstu vstupního signálu (Detect increase)	- 57 -
8.3.2	Detektor poklesu vstupního signálu (Detect decrease)	- 58 -
8.3.3	Převodník proud/napětí (Gain).....	- 59 -

8.3.4	Proudová odečítačka	- 59 -
8.3.5	Sample and hold obvod.....	- 60 -
8.3.6	Monostabilní klopný obvod	- 61 -
8.3.7	Ovládání vstupního signálu S/H.....	- 62 -
8.3.8	Ovládání výstupu S/H	- 64 -
8.4	Celkový popis obvodu pro ovládání elektrochromního prvku.....	- 66 -
8.4.1	Různé příklady proudových průběhů z výstupu FV článku	- 69 -
9	Závěr	- 71 -
	Použitá literatura	- 74 -
	Seznam obrázků	- 76 -

Použité symboly a zkratky

Symbol	Jednotka	Popis
C_f	-	Citlivostní faktor
E	eV	Energie elektromagnetického záření
E_c	eV	Energie vodivostního pásu
E_{GAP}, E_G	eV	Šířka zakázaného pásu
E_{SL}	$W.m^{-2}$	Energie slunečního záření
E_v	eV	Energie valenčního pásu
f	Hz	Frekvence elektromagnetického záření
h	-	Planckova konstanta
I	A	Elektrický proud
I_{SC}, I_k	A	Proud na krátko
J	$A.m^{-2}$	Proudová hustota
J_0	$A.m^{-2}$	Saturační proudová hustota diody
K	$V.A^{-1}$	Převodní konstanta převodníku I/U
k_B	-	Boltzmanova konstanta
m	kg	Hmotnost
P	W	Elektrický výkon
q	C	Elementární elektrický náboj
R	Ω	Elektrický odpor
R_p	Ω	Paralelní elektrický odpor
R_s	Ω	Sériový elektrický odpor
T	K	Termodynamická teplota
t	s	Čas
U, V	V	Elektrické napětí
U_0	V	Napětí naprázdno
Δf	Hz	Rozdíl frekvence
Δm	kg	Přírůstek hmotnosti
T_o	%	Optická propustnost
η	%	Energetická účinnost

Zkratka	Popis
Cd	Kadmium
CE	Pomocná elektroda
CV	Cyklická voltametrie
EC	Elektrochromní prvek
FF	Činitel plnění
FV	Fotovoltaický článek
H_2O_2	Peroxid vodíku
ITO	Indium Tin Oxide
Li^+	Kationt lithia
LVS	Linear sweep voltametry
Pt	Platina
QCM	Quartz crystal microbalance (křemené krystalové mikrováhy)
RE	Reference electrode (referenční elektroda)
S/H	Sample/Hold
S_i	Křemík
TiO_2	Oxid titaničitý
WE	Working electrode (pracovní elektroda)
WO_3	Oxid wolframový

1 Úvod

Elektrochromismus byl před několika desetiletími poprvé pozorován S. K. Debem na vrstvě WO_3 . Od jeho objevení již uběhla řada let. Za tuto dobu se elektrochromismus uplatnil například při konstrukci inteligentních oken, elektronicky řízených zpětných zrcátek v automobilismu, v informačních panelech či vojenství.

To samé platí pro fotovoltaické články, které byly rovněž vynalezeny před několika desetiletími. Fotovoltaické články doznaly řady změn, jejich výrobní technologie také značně pokročily a povýšily je tak do běžného komerčního využití. Dnešní fotovoltaické články jsou nejčastěji vyrobené z křemíku, který může nabývat nejrůznějších podob a účinnost přeměny solární energie na elektrickou energii se pohybuje v rozmezí 4 – 30%. Fotovoltaické články mohou v dnešní době sloužit například jako zdroje kapesních kalkulaček a drobné elektroniky. Při sdružení do solárních modulů nacházejí své uplatnění od domácích střešních instalací až po výkonné solární elektrárny.

Spojením elektrochromního prvku s fotovoltaickým článkem může vzniknout nový systém inteligentních oken, který je ovládán sluneční energií a který je nezávislý na stavu vnější energetické sítě.

2 Elektrochromismus

2.1 Chromismus

Chromismus je děj, při kterém dochází k vratné nebo nevratné změně barvy chemických látek. Jako změnu barvy si můžeme představit např. změnu barevného odstínu z bílé na černou, bezbarvé na barevnou formu nebo jednoho barevného odstínu na druhý. Jevy doprovázející barevnou změnu jsou klasifikovány na základě podnětu, který tuto změnu vyvolává. Chromismus můžeme klasifikovat a pojmenovat na základě podnětu, který zapříčiňuje změnu barvy [1] (Tab. 2.1).

Typ chromismu	Podnět	Oblast aplikace
Fotochromismus	Světlo, UV spektrum	Oční čočky, bezpečnostní tisky, kosmetika, vypínače, senzory
Termochromismus	Teplota	Indikátory teploty, termometry,
Elektrochromismus	Elektrický proud, napětí	Okna, zrcadla, displeje
Solvatochromismus	Polarita rozpouštědla	Analýza, senzory, monitoring polymeru a polymerizace
Halochromismus	Změna pH	Jednoduché indikátory pH,
Tribochromismus	Tření, stlačení	Indikátory kluzných vlastností třecích ploch, analyzátoary
Piezochromismus	Změna mechanického tlaku	Oblast komerčního uplatnění se zatím hledá

Tab. 2.1: Typy barevných změn (chromismů) a jejich aplikace [1]

2.2 Úvod do Elektrochromismu

Elektrochromismus byl objeven v roce 1969 Dr. S. K. Deb, když zjistil elektrochromní vlastnosti vrstvy WO_3 . Elektrochromismus můžeme definovat jako vratnou změnu optických vlastností použitých materiálů, která je vyvolána působením elektrického napětí. Podstatou procesu je vkládání iontů [2]. Optické vlastnosti látek jsou potom závislé na druhu a počtu vkládaných iontů. Pomocí elektrochromismu a jeho vlastností je možné měnit buď: transmitanci (propustnost), reflektanci (odrazivost) nebo změnu barevného kontrastu. Výhodou tohoto jevu je technologická jednoduchost, relativně nízké náklady na výrobu a možnost pokrytí velkých ploch [3] [4].

Po roce 1960 byla barevná reakce elektroaktivních látek využita ke konstrukci barevných displejů. V poslední dekádě minulého století také pro inteligentní zatmívající se okna (Smart Window) a u elektronicky řízených zpětných zrcátek do aut, kde se dá jejich optická propustnost měnit až o 60%. V současné době se elektrochromismu nejvíce užívá

v automobilovém průmyslu u elektricky spínaných zpětných zrcátek proti oslňování řidiče nebo jako kontrola teploty v glazovacích pecích [1] [2].



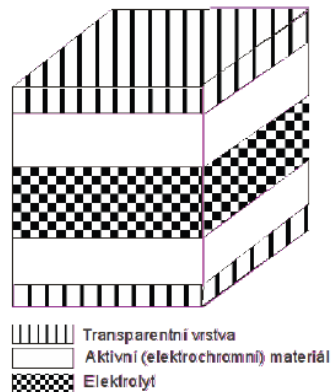
Obr. 2.1: Inteligentní okno

Elektrochromní procesy řadíme do podskupiny procesů interkalačních. 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) přítomnost barevných center, které zajišťují optickou absorpci ve viditelné části světla,
- c) krystalografická struktura umožňující elektrochemickou interkalaci atomů nebo iontů hosta do hostitele [3].

2.3 Elektrochromní prvek

Elektrochromní prvek je tvořen několika vrstvami (obvykle 5) nad sebou tzv. „sandwich“ s různými vlastnostmi. Dvě vrstvy jsou transparentní (elektronová vodivost), další dvě aktivní (elektrochromní vrstva a protielektroda) a poslední vrstvou je elektrolyt (iontová vodivost) (Obr. 2.2).



Obr. 2.2: Ukázka struktury elektrochromního prvku [5]

2.3.1 Transparentní vrstva

Na transparentní vrstvu se v podstatě kladou hlavní 3 nároky:

- a) vysoká elektronová vodivost,
- b) vysoká propustnost světla v rozsahu vlnových délek 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 je přiváděno vnější napětí a jejím úkolem je rovnoměrné rozložení potenciálu po celé ploše. Zároveň se buď stává zdrojem pro inzerce elektronů do aktivní vrstvy nebo naopak základnou pro odebrání elektronů z aktivní vrstvy [3] [4].

2.3.2 Elektrochromní vrstva

Jedná se 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 polarity 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 [3] [4].

2.3.3 Protielektroda

Jde se o vrstvu zachycující ionty, umožňující po odstranění vnějšího elektrického pole vyrovnání potenciálu uvnitř elektrochromního prvku. Jedná se o materiál stejných vlastností, jako elektrochromní vrstva. V mnoha případech funguje protielektroda, jako elektrochromní

materiál. Obecně však materiál protielektrody nemusí při procesech inzerce a deionizace měnit svou světelnou propustnost nebo barevný kontrast [3] [4].

2.3.4 Elektrolyt

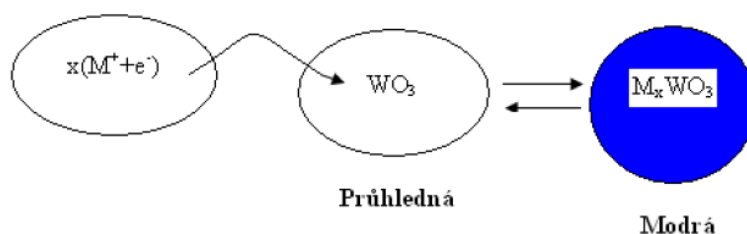
Je vrstva mající iontovou vodivost a slouží především jako:

- zdroj iontů pro jejich inzerce do aktivní vrstvy,
- základna pro jejich odebrání.

Elektrolyty používané v elektrochromních prvcích musí umožňovat rychlý přenos iontů mezi aktivními vrstvami tedy mezi elektrochemickou vrstvou a vrstvou opačnou. Musí mít poměrně vysokou vodivost (vyšší jak 10^{-12} S/cm při pokojové teplotě), dobrou světelnou propustnost a mechanickou odolnost [3] [4].

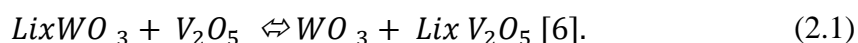
2.4 Elektrochromní proces

Podstatou elektrochromismu je, že látka může vlivem změny svého složení měnit svojí světelnou propustnost nebo svůj barevný kontrast. Při elektrochemickém ději na základě interkalačního procesu dochází ke změně chemického složení látky vlivem inzerce atomů nebo molekul, aniž bychom měnili její krystalografickou strukturu. Tento děj je možné popsat pomocí následujícího obrázku.



Obr. 2.3: Reakce vrstvy WO_3 při inzerce iontů [4]

Obrázek 2.3 nám ilustruje, že elektrochromní vrstva WO_3 je před započatím elektrochemického děje průhledná. Po inzerce iontů do WO_3 vzniká látka s novým chemickým složením a vrstva WO_3 zmodrá. Tento děj je možné popsat následující chemickou rovnicí.

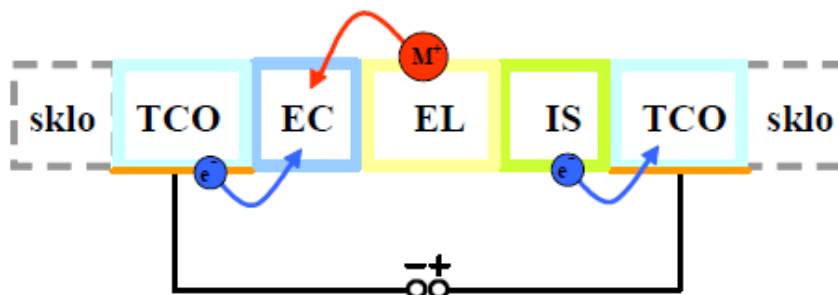


kde M odpovídá protonu nebo iontům alkalických kovů H^+ , Li^+ , Na^+ ,..., $0 < x < 1$).

Zajistíme-li pro elektrochromní vrstvu zdroj elektronů a iontů, je možné tuto vrstvu opakovaně zabarvovat a odbarvovat [3] [4] [6].

2.5 Zabarvení elektrochromního prvku

Proces zabarvení elektrochromního prvku je naznačen na obrázku 2.4.

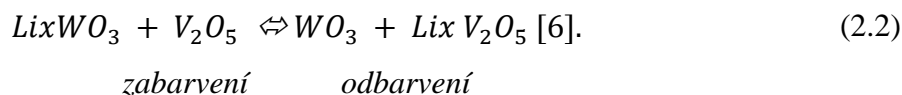


Obr. 2.4: Princip elektrochromního procesu při použití katodických sloučenin [6]

Přivedením záporného napětí na transparentní elektrodu (TCO) s elektronovou vodivostí vzniká v této vrstvě přebytek záporného náboje a elektrony jsou z ní vylučovány do aktivní elektrochromní vrstvy (EC). Zároveň jsou z elektrolytu přitahovány do elektrochromní vrstvy kladné ionty obsažené v elektrolytu (EL). Následkem injekce iontů do elektrochromní vrstvy dochází k přechodu na jinou energetickou hladinu a tím ke „zabarvení“. U kladné elektrody jsou z pasivní elektrochromní vrstvy (IS) vyloučeny elektrony.

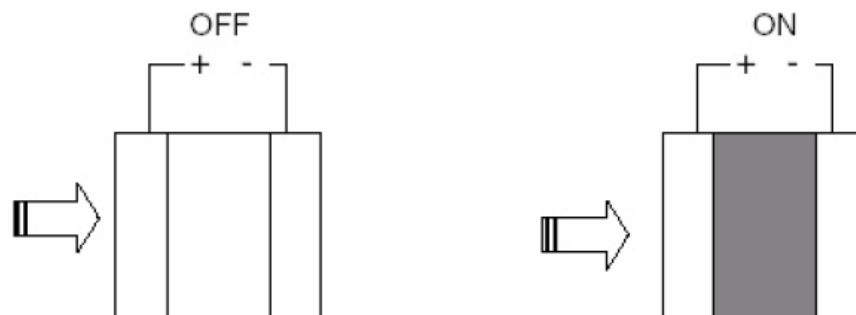
Po odstranění vnějšího napětí jsou tedy jednotlivé potenciály mezi vrstvami vyrovnány a nedochází mezi nimi k žádné výměně nábojů. Elektrochromní zařízení zůstává zbarvené až do chvíle, než na něj přivedeme vnější napětí opačné polarity. Přivedením napětí opačné polarity se z elektrochromní vrstvy začnou 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 zabarvení, jenž je pojmenován „proces odbarvení“.

Reakce v zařízení založeném na elektrochromních vrstvách WO_3 a V_2O_5 podle konstrukce na Obr. 2.4 může být popsána následovně:



Výše popsaný proces zabarvení a odbarvení platí pro katodické elektrochromní materiály. Při použití anodických materiálů je proces zabarvení a odbarvení podobný, ale s tím rozdílem, že je elektrochromní prvek opačně polarizován a procesy probíhají s opačně nabitými ionty.

Použijeme- li barevný elektrolyt, jsou dva komplementární elektrochromy rozpuštěny v elektrolytu mezi transparentními elektrodami. Jedna z elektrod se barví za oxidace, druhá elektroda při redukci a následně se zabarvuje elektrolyt. Elektrolyt zůstává zabarvený, zatímco jím prochází proud, a bezbarvý jakmile je náboj odstraněn [1].



Obr. 2.5: Zabarvení elektrolytu

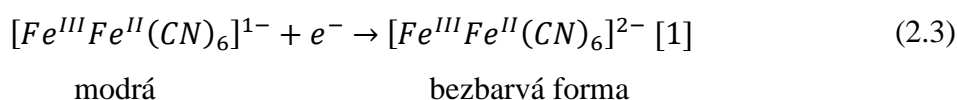
2.6 Elektrochromní materiály

Současné známé elektrochromní materiály mohou být organické nebo anorganické a mít jak pevné tak kapalné skupenství. Materiály vykazující elektrochromismus je možné rozdělit do následujících tří skupin:

- a) anorganické katodické sloučeniny,
- b) anorganické anodické sloučeniny,
- c) organické a polymerní sloučeniny.

2.6.1 Anorganické katodické sloučeniny

Jsou to materiály, u nichž je elektrochromní zabarvení způsobeno inzercí iontů (redukční proces). Jedná se o oxidy wolframu, vanadu, molybdenu a titanu (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , a TiO_2) a směsné oxidy těchto kovů. Do skupiny anorganických katodických sloučenin patří také např. pruská modř - ferokyanid železitodraselný $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$. Pruskou modř lze také použít zároveň s WO_3 . Anorganické katodické sloučeniny nalézají využití v inteligentních oknech, v teplotní regulaci satelitů, v elektrochromním papíru a displeji [1] [3] [4].



- **Titan**

Je šedý až stříbřitě bílý lehký kov, poměrně hojně zastoupený v zemské kůře. Je poměrně tvrdý a mimořádně odolný proti korozi. Jeho výrazně většímu technologickému

uplatnění brání doposud vysoká cena výroby čistého kovu. Hlavní uplatnění nalézá jako složka různých slitin a protikorozních ochranných vrstev, ve formě chemických sloučenin slouží často jako složka barevných pigmentů. Titan byl objeven roku 1791 anglickým chemikem Williamem Gregorem.

Na vzduchu je titan stálý, s fluorem reaguje při 150°C, s ostatními nekovy až za mnohem vyšších teplot. Titan má značný sklon k tvorbě komplexních sloučenin. V přírodě se titan vyskytuje značně rozptýlen, bývá obsažen téměř v každé půdě. Průměrný obsah titanu v zemské kůře činí 0,61 %, jedná se o desátý nejrozšířenější prvek. Nejdůležitější rudy titanu jsou ilmenit FeTiO_3 , rutil (anatas, brookit) TiO_2 , perovskit CaTiO_3 a titanit CaTiSiO_5 . Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z roztaveného chloridu TiCl_4 redukcí hořčíkem nebo sodíkem (Krollův proces výroby titanu) nebo aluminotermicky.

Titan se používá zejména jako přísada do speciálních slitin. Příklad titanu podstatným způsobem ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti. Slitiny titanu nalézají rozsáhlé využití zejména ve zbrojní výrobě. Oxid titaničitý TiO_2 (titanová běloba) je důležitým pigmentem a plnivem.

• Wolfram

Je šedý až stříbřitě bílý, velmi těžký a mimořádně obtížně tavitelný kov. Hlavní uplatnění nalézá jako složka různých slitin, v čisté formě se s ním běžně setkáváme jako s materiálem pro výrobu žárovkových vláken. Wolfram byl objeven roku 1781 švédským chemikem Wilhelmem Scheelem.

Wolfram je na Zemi poměrně vzácný, jeho obsah se odhaduje na 1,5–34 mg/kg v zemské kůře. I v mořské vodě se wolfram nachází pouze v koncentraci 0,0001 mg/l. Ve vesmíru připadá jeden atom wolframu na 300 miliard atomů vodíku. Hlavními minerály wolframu v přírodě jsou wolframit – wolframan železno-manganatý (Fe, MnWO_4) (přechodný člen řady ferberit FeWO_4 hübneritové MnWO_4); wolframan vápenatý, scheelit CaWO_4 a stolzit, wolframan olovnatý, PbWO_4 .

Při metalurgické výrobě wolframu se obvykle nejprve mechanicky separují těžké frakce rudy a výsledný koncentrát se taví s hydroxidem sodným (NaOH). Tavenina se louží vodou, do níž přechází vzniklý wolframan sodný, Na_2WO_4 . Okyselením tohoto roztoku vypadá sraženina hydratovaného oxidu wolframového WO_3 .

Praktické použití wolframu se odvozuje od jeho vysoké hustoty a obtížné tavitelnosti. Běžně se s ním setkáváme jako s materiálem pro výrobu žárovkových vláken. Ve slitinách se

přídavek wolframu projeví především zvýšením tvrdosti a mechanické i tepelné odolnosti. Dále díky své vysoké hustotě slouží jako materiál penetračních projektilů (penetrátorů). Pseudoslitiny wolframu (s niklem, železem a kobaltem, obsah wolframu 91–96 hm. %) vyrobené práškovou metalurgií se využívají kvůli své dobré schopnosti odstínit rentgenové záření a záření gama jako materiál pro radiační stínění např. v kobaltových ozařovačích používaných k ozařování zhoubných nádorů.

2.6.2 Anorganické anodické sloučeniny

U těchto sloučenin se elektrochromismus projevuje při extrakci iontů z anorganické anodické sloučeniny (oxidační proces). Mezi anodicky aktivní sloučeniny patří oxidy irídia, rhódia, niklu, a kobaltu (IrO_2 , RhO_2 , NiO , CoO_2), jejichž složení výrazně ovlivňuje schopnost přijímat inzerované částice, kterými jsou anionty OH^- , F^- , CN^- , ale též H^+ , případně H^+/OH^- . [3] [4] [5].

2.6.3 Organické polymerní sloučeniny

Elektrochromismus byl také pozorován v organických a polymerních sloučeninách. Organické sloučeniny využitelné v elektrochromních zobrazovačích je lutéciumftalocyanin, který je v redukovaném stavu zelený a po oxidaci červený a n-heptylviologen, kterého bezbarvá oxidovaná forma se v průběhu redukce mění na charakteristickou světle fialovou barvu.

Další skupinu elektrochromních materiálů tvoří některé elektricky vodivé polymerní látky vznikající anodickou oxidací monomeru na inertních kovových podložkách. Jsou to látky typu polyanilin, polypyrol a polythiofen a jim příbuzné sloučeniny. Při anodické oxidaci se do struktury polymeru zabudují anionty z elektrolytu, kterým je nejčastěji roztok chloristanu litného ve vhodném rozpouštědle. Tak vzniká inzerční sloučenina s vysokou vodivostí děrového typu, která je intenzívně zabarvená. Chloristanové anionty se z ní odstraní katodickou polarizací a její zabarvení se výrazně změní. Také tento proces je vratný [3] [4].

2.7 Materiály pro elektrolyty

Na elektrolyty pro elektrochromní prvky jsou kladeny tři základní požadavky: dobrá světelná propustnost, vysoká mechanická odolnost a dobrá elektrická vodivost, aby mohlo docházet k rychlému přemístování iontů mezi jednotlivými vrstvami. Elektrolyty můžeme rozdělit do tří základních skupin [4] [3]:

- 1) tuhé,
- 2) gelové,
- 3) tekuté.

2.7.1 Tuhé elektrolyty

Tuhé elektrolyty jsou pevné anorganické elektrolyty vykazující dobrou iontovou vodivost při pokojové teplotě, jsou-li nanášené jako tlusté vrstvy. Nanášet je jako tenké vrstvy je velice technologicky náročné pro svojí nízkou stabilitu při nanášení ve vlhkých podmínkách. Pro elektrochromní prvky je možné používat izolační nebo dielektrické vrstvy s dostatečnou porézností pro vstřebávání vody ze vzdušné vlhkosti. Je-li mezi dvěma elektrodami napětí vyšší než 1,3 V může se voda rozdělit na ionty H^+ a OH^- , které slouží jako nosiče náboje.

Dříve se používaly keramické materiály $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (označován též jako $\beta-Al_2O_3$ –beta alumina) vedoucí na Na ionty. Tento materiál však vyžadoval teplotu vyšší než je pokojová, proto se nakonec od jeho používání upustilo. Další skupinou jsou vrstvy s ionty Li^+ , jako Li_3N , $LiAlF_4$, Li_2WO_4 a další [3] [4].

2.7.2 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. Tyto elektrolyty jsou v současné době nejpoužívanější [3] [4].

2.7.3 Tekuté elektrolyty

Tekuté elektrolyty se nikdy ve větší míře nepoužívaly, protože u nich nastává problém s utěšňováním a zajištěním stability v elektrochromním prvku. Jsou to např. sloučeniny $LiClO_4$ (chloristan lítný), $NaClO_4$ (chloristan sodný) anebo vodné roztoky H_2SO_4 [4].

2.8 Transparentní elektronově vodivé vrstvy

Jedná se o tenké vodivé vrstvy s dobrou propustností viditelného světla. Vrstvy jsou nejčastěji nanášeny na skleněný substrát vakuovým napařováním, napařováním nebo metodou spray-coating.

Pro transparentní se nejčastěji používá sloučenina oxidu cínu a india, pro kterou se vžila a ve všech literaturách se používá zkratka ITO (Indium-Tin Oxide $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), která je nejčastěji nanášena vakuovým napařováním nebo napařováním. K transparentním a elektricky vodivým vrstvám se řadí tenké vrstvy typu ZnO, SnO_2 , In_2O_3 , popř. se vrstvy dopují různými příměsmi pro zlepšení elektrických a optických vlastností, např. ZnO:Al, ZnO:In, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Te}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [3] [7].

3 Fotovoltaika

3.1 Historie

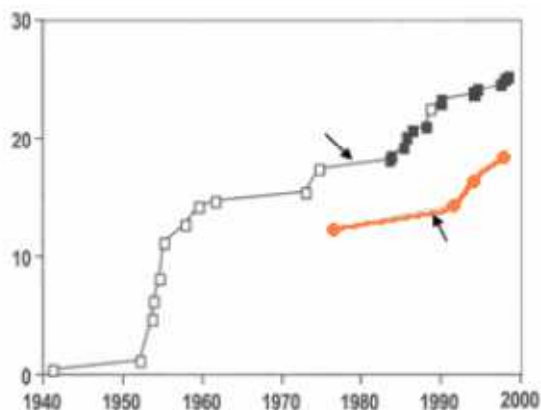
Slovo fotovoltaika vzniklo spojením řeckého slova φώς [phos] = světlo a jména italského fyzika Alessandra Volty. Objev fotovoltaického jevu je přisuzován Alexandru Edmondu Becquerelovi, který jej objevil při svých pokusech s 2 kovovými elektrodami umístěnými v elektro vodném roztoku tak, že při osvětlení zařízení vzrostlo na elektrodách napětí. V roce 1877 byl objeven fotovoltaický efekt na selenu (W. G. Adams a R. E. Day) a kolem roku 1883 byl vyroben první selenový článek s tenkou vrstvou zlata. V roce 1904 jej fyzikálně popsal Albert Einstein a v roce 1921 mu byla za práce pro rozvoj teoretické fyziky, zejména za objev zákona fotoelektrického efektu udělena Nobelova cena. Již v roce 1916 pak další držitel této ceny Robert Millikan experimentálně potvrdil platnost principu fotovoltaického jevu. Za vynálezce křemíkového solárního článku bývá označován Američan Russel Ohl (1941). První skutečný fotovoltaický článek s 6% účinností byla destička vyrobená z krystalického křemíku dopovaného arzenem o ploše asi 2 cm², ve které vytvořili bórem PN přechod v roce 1954 v Bellových laboratořích (G. L. Pearson, Daryl Chapin, Calvin Fuller). Patent na “převaděč solární energie” dostali však 5. března 1954.



Obr. 3.1: Jeden z prvních fotovoltaických systémů [8]

Dalšího rozmachu dosáhla fotovoltaika až v šedesátých letech v okamžiku, kdy Sovětský svaz v roce 1957 úspěšně vypustil Sputnik a šokoval Ameriku. Pro připravovanou americkou družici Vanguard I byl potřeba zdroj energie a v hektickém tempu byly vybrány solární články, které pak po sedm let napájely jeden z jejích vysílačů (druhý vysílač, napájený chemickou baterií, umklkl po 20 dnech). Dalším důležitým mezníkem pro rozvoj fotovoltaiky a zejména výzkumu a vývoje v této oblasti byla celosvětová ropná krize v roce 1973.

Od poloviny sedmdesátých let jsou fotovoltaické články využívány rovněž pro civilní aplikace jako na síti nezávislý zdroj energie. Odtud vzniká potřeba hromadně vyráběných levných fotovoltaických článků, které mohou být ekonomicky konkurenceschopné vůči ostatním zdrojům energie. Postupně také roste jejich účinnost (Obr 3.2) a mění se jejich konstrukce [8] [9] [10] [11].



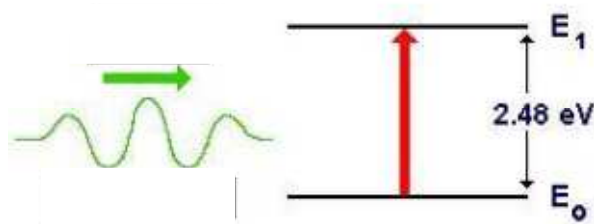
Obr. 3.2: Vývoj účinnosti fotovoltaických článků [11]

3.2 Interakce záření s polovodičem

Fotoelektrický jev vychází z předpokladu, že světlo se v prostoru šíří po určitých kvantech. Tato kvanta byla pojmenována jako fotony a jejich energie je dána součinem Planckovy konstanty h a frekvencí záření.

$$E = h f \quad (3.1)$$

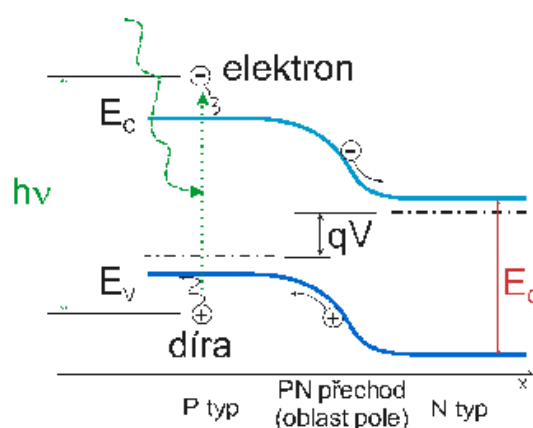
Dojde-li k interakci fotonů s polovodičovým materiálem, je tato energie fotonů předávána nosičům náboje. Pokud je energie fotonů větší než šířka zakázaného pásu polovodiče, dochází k excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu. Vznikají tak páry – elektron díra [12].



Obr. 3.3: Interakce záření s polovodičem [13]

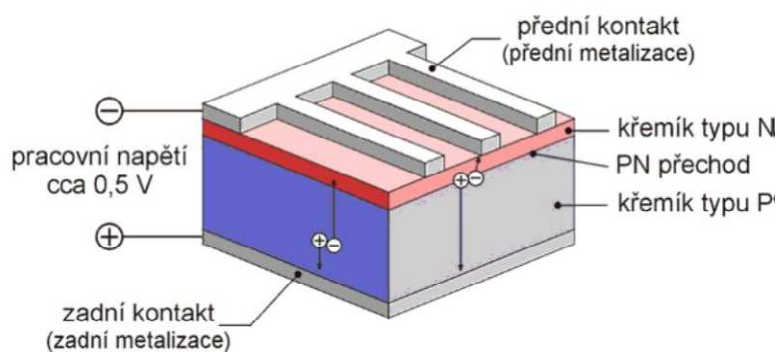
3.3 Princip fotovoltaického článku

Současné fotovoltaické články se skládají z části mající elektronovou (materiál typu N, např. křemík s příměsí fosforu) a části mající děrovou vodivost (materiál typu P, např. křemík s příměsí boru), které na svém rozhraní vytvářejí P-N přechod. Dopadají-li na přechod fotony, jejichž energie je větší než E_{Gap}^1 (pro křemík je 1,1 eV), vygenerují pár elektron - díra. Zbylá energie se přeměňuje v teplo (tuto energii je možné použít u termofotovoltaického článku). Na P-N přechodu dochází k oddělení elektronů a děr a na kontaktech se tak objeví napětí [9] [11].



Obr. 3.4: Pásový diagram P-N přechodu [9]

Fotovoltaický článek se tedy můžeme představit jako velkoplošnou polovodičovou diodu.



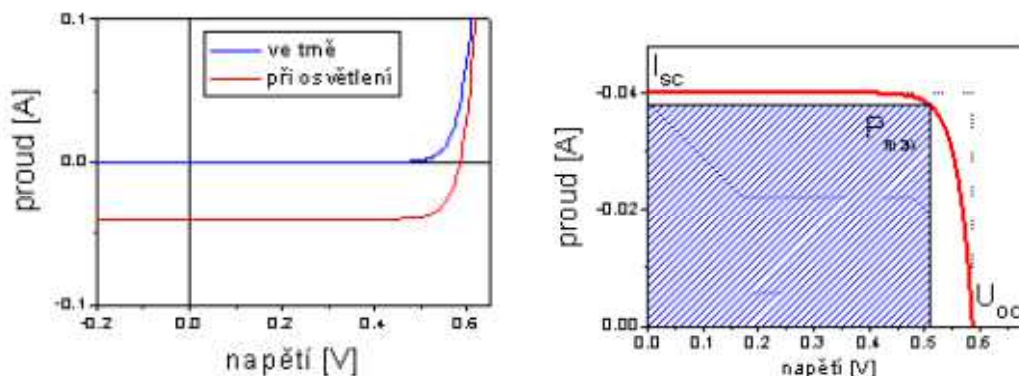
Obr. 3.5: Základní uspořádání fotovoltaického článku [8]

Je-li mezi horní a dolní kontakt přivedeno napětí, je proud dán diodovou Shockleyho rovnicí,

$$J = J_0 \cdot \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right) \quad (3.2)$$

¹ E_{Gap} je energetický rozdíl mezi vrcholem valenčního pásu a spodkem kondukčního pásu polovodiče.[5]

kde J_0 je saturační proudová hustota diody, e je elementární náboj, U je přiložené napětí, k_B je Boltzmanova konstanta a T je teplota. Není-li článek osvětlen, prochází obvodem pouze malý zbytkový proud. Pokud je článek osvětlen, přidá se k tomuto proudu fotogenerovaný proud I_L , který posune volt-ampérovou charakteristiku tak, jak je ukázáno v obr. 3.6 [8].

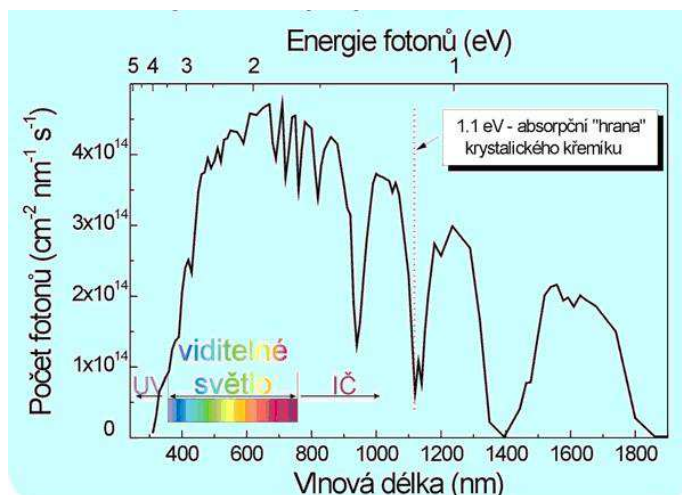


Obr. 3.6: VA charakteristika fotodiody [8]

Fotodioda se chová jako zdroj energie pouze ve svém čtvrtém kvadrantu VA charakteristiky, jak je vyobrazeno na obrázku 5 b), kde U_{oc} představuje napětí na prázdný článek, jehož velikost je pro křemíkové články rovna 0,5 V a I_{sc} proud na krátko, jehož velikost obvykle bývá přibližně 30 mA/cm^2 . Takový článek by však nebylo možné použít pro fotovoltaické systémy, jelikož jeho napětí je nízké. Proto je více článků propojeno sériově a tím získáme napětí, které je již použitelné v různých typech fotovoltaických systémů. Standardně jsou používány sestavy pro jmenovité provozní napětí 12 V nebo 24 V. Takto vytvořené sestavy článků v sériovém nebo i sériovo-paralelním řazení jsou hermeticky uzavřeny ve struktuře krycích materiálů výsledného solárního panelu [8] [9].

3.4 Účinnost fotovoltaických článků

Nedůležitějším parametrem solárních článků je jejich energetická účinnost η . Pro komerčně používané křemíkové solární články bývá většinou 15 %. Nízká energetická účinnost je zapříčiněna tím, že ve spektru slunečního záření jsou zastoupeny elektrony s různou vlnovou délkou (Obr. 3.7). Na elektrickou energii jsou přeměněny pouze ty, jejichž energie je větší než E_{GAP} .

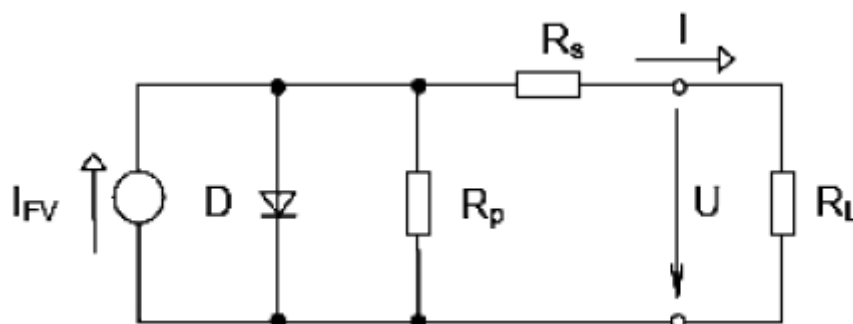


Obr. 3.7: Spektrum slunečního záření [9]

Zvýšení energetické účinnosti fotovoltaického článku je možné dosáhnout použitím polovodičů s větší šířkou zakázaného pásu, jakými jsou např. Galium Arsenid (GaAs), Indium Fosfid (InP), a Kadmium Telurid, které mají šířku zakázaného pásu okolo 1,5 eV. První dva jsou však pro výrobu komerčních článků drahé a třetí je nepoužitelný pro svou toxicitu. Proto se v současné době zkoumají články více přechodové, u nichž je možné dosáhnout energetické účinnosti až 30% [9] [10].

3.5 Náhradní schéma fotovoltaického článku

Na Obr. 3.8 je znázorněno náhradní schéma fotovoltaického článku.



Obr. 3.8: Náhradní schéma fotovoltaického článku [14]

Proud I tekoucí do zatěžovacího odporu je možné popsat následující rovnicí,

$$I = I_{FV} - I_D \left\{ \exp \left(\frac{U + I \cdot R_S}{k \cdot T} \right) - 1 \right\} - \frac{U + I R_S}{R_p} \quad (3.3)$$

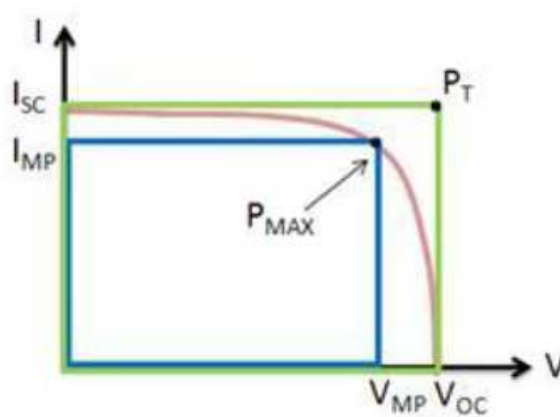
kde I_{FV} je generovaný proud, I_D je proud diody, k je Boltzmannova konstanta, U je

napětí, T je teplota, R_S je sériový parazitní odpor a R_P je paralelní parazitní odpor (svodový odpor) odpor [15].

3.6 Činitel plnění (Fill Factor) FF

Činitel plnění je další důležitou charakteristikou fotovoltaického článku, který je možný definovat jako podíl plochy obdélníku o stranách U_{mp} a I_{mp} a obdélníka o stranách U_{oc} a I_{sc} naznačených na obrázku 3.9. Jedná se tedy o poměr maximálního výkonu ideálního fotovoltaického článku a maximálního výkonu reálného fotovoltaického článku.

$$FF = \frac{U_{mp} \cdot I_{mp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3.4)$$



Obr. 3.9: VA charakteristika ideálního a skutečného FV článku [13]

Faktor plnění FF je dobrým měřítkem kvality článku a pro krystalické články dosahuje hodnot asi 0,7 [8].

3.7 Vlastnosti fotovoltaické přeměny

Fotovoltaická přeměna světelné energie na elektrickou probíhá bez mechanických pohyblivých dílů, takže na rozdíl od motorů a generátorů odpadá opotřebení a ztráty třením a také mazání a údržba. Ve srovnání s jinými technologiemi přeměny energie má výroba elektřiny pomocí solárních článků rozhodující přednosti:

- solární články nepotřebují žádnou pohonnou látku,
- solární články nemají žádné opotřebení,
- solární články je možno sestavovat do solárních fotovoltaických modulů libovolné velikosti,
- solární články nevytvářejí žádné znečištění, žádný hluk, žádné zplodiny a žádný zápach,

- solární články neuvolňují při výrobě elektřiny žádný CO₂ [9].

Z těchto důvodů je fotovoltaika pokládána za metodu výroby elektřiny, která je nejpříznivější pro životní prostředí. Má také svoje nevýhody:

- nezajištění pravidelnosti dodávek energie,
- potřeba relativně velké plochy v zástavbě k získání stejného výkonu jako klasické zdroje (elektrárny),
- velká energetická náročnost výroby solárních článků,
- především jejich velká výrobní cena [9].

3.8 Konstrukce fotovoltaických článků

Nejpoužívanějším materiálem pro výrobu komerčních fotovoltaických článků je křemík. Nejčastěji se používá, protože je to prvek, jehož množství je téměř neomezené (téměř 1/3 zemské kůry je tvořena oxidem křemičitým SiO₂), není toxický a nemá nepříznivý vliv na životní prostředí. Ve fotovoltaice je křemík využíván jako amorfni, monokrystalický, polykrystalický a mikrokrystalický (zatím pouze pro laboratorní účely). Jeho výhodou je jeho schopnost absorbovat téměř celé spektrum viditelného světla a také technologické procesy jeho výroby jsou dostatečně rozvinuté. V praxi se však pro výrobu solárních článků využívá odpadového křemíku z polovodičového průmyslu. Dalšími materiály ve fotovoltaice jsou Arsenid (GaAs), Indium Fosfid (InP), a Kadmium Telurid, tyto materiály však uplatnění v komerčních fotovoltaických člancích zatím nenašly kvůli jejím vysokým výrobním nákladům. Články z těchto prvků našly zatím uplatnění pouze pro laboratorní účely [10] [15].

3.8.1 Články z monokrystalického křemíku

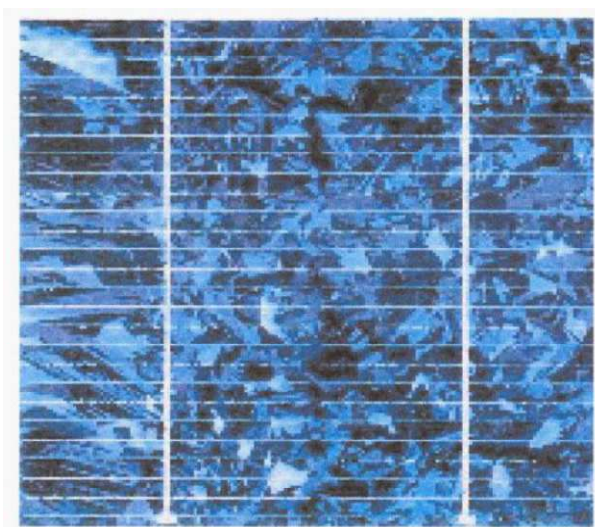
Monokrystalické články se vyrábějí z destiček tvořených monokrystalem křemíku (skládají se z jediného krystalu s pravidelnou mřížkou). Monokrystalický křemík se nejčastěji vyrábí Czochralského metodou tažením monokrystalu z taveniny. Na konci procesu je získán válec (ingot o průměru 125 až 300 mm). Křemík je ořezán na tvar hranolu a následně rozřezán pomocí speciální drátové pily na destičky o tloušťce 200 až 360 μm. U monokrystalických článků se materiál podílí z 50 % na ceně solárního panelu. V současné době se u nich dá dosáhnout účinnosti přeměny energie až 24 % (v laboratorních člancích), v praxi 14 - 17 % [10].



Obr. 3.10: FV článek z monokrystalického křemíku [10]

3.8.2 Články z polykrystalického křemíku

Polykrystalické solární články se vyrábějí z polykrystalického křemíku. Polykrystalický křemík je tvořen mnoha krystaly s různou prostorovou orientací. Polykrystalický křemík se vyrábí Siemensovou metodou. Polykrystalický článek je možné považovat za paralelní spojení mnoha monokrystalických solárních článků. Tyto články jsou sice lacinější, ale za cenu nižší energetické účinnosti (10 až 14 %), jenž klesá s dobou použití více než u článků z monokrystalického křemíku [10].



Obr. 3.11: FV z polykrystalického křemíku [10]

3.8.3 Články z amorfního křemíku (též tenkovrstvé solární články)

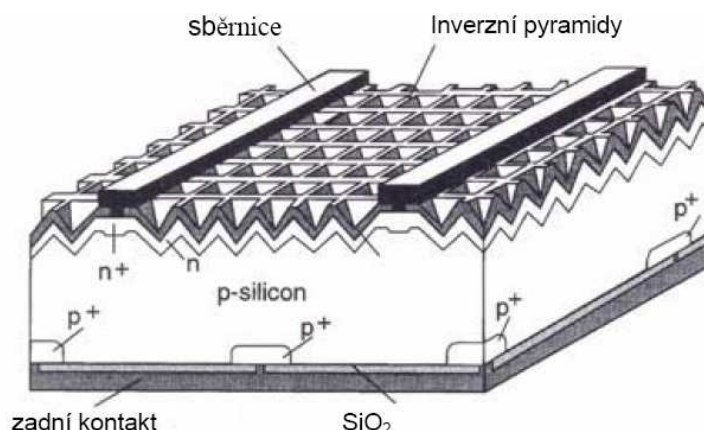
Amorfní solární články (*a-Si:H*) jsou vyrobeny z amorfního křemíku. Amorfní křemík je takové skupenství křemíku, kde jsou atomy uspořádány náhodile. Články se vyrábí tím způsobem, že je na skleněný substrát napařen křemík. Nekrystalická forma byla poprvé použita v roce 1974. Články z amorfního křemíku jsou nejvíce rozšířené v oblasti malých výkonů (kapesní kalkulačky), s výhodou se používají v systémech zabudovaných do budov místo prosklených ploch. Při výrobě nejsou jednotlivé články vyráběny jednotlivě jako u

krystalických, ale vytváří se celé moduly najednou. V praxi dosahují energetické účinnosti okolo 2 – 7 % v laboratořích až 10 %. Nevýhodou článků je jejich nedostatečná dlouhodobá stabilita, která je podstatně menší než u ostatních typů [10].

3.9 Generace solárních článků

3.9.1 Solární články první generace

Solární články první generace jsou v současné době nejrozšířenějšími solárními články (téměř 90% trhu), které se komerčně začaly prodávat koncem sedmdesátých let. Základem těchto článků jsou křemíkové destičky s velkoplošnými PN přechody. V sériové výrobě se dosahuje poměrně vysoké účinnosti přeměny a to 14 až 19 %, speciální struktury až 24 %. Jejich výroba je relativně drahá především z důvodu drahého vstupního materiálu, kterým je krystalický křemík. I přes značné náklady na jejich výrobu budou ještě s největší pravděpodobností v několika dalších letech na trhu dominovat. Články první generace jsou nejvíce používány v současných fotovoltaických elektrárnách [9] [16].

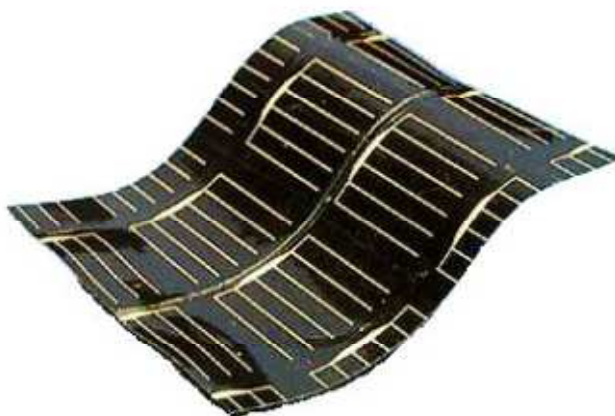


Obr. 3.12: Struktura PERL s minimální odrazivostí

3.9.2 Solární články druhé generace

Podnětem pro rozvoj solárních článků druhé generace bylo co nejvíce minimalizovat výrobní náklady základního materiálu, kterým je křemík. Články druhé generace využívají stokrát až tisíckrát tenčí absorbující polovodičovou vrstvu. Články jsou vyráběny na bázi tenkovrstvých technologií – *thin film*. Základními představiteli článků druhé generace jsou články z amorfního a mikrokřemíkového křemíku. Využívá se též případně silicon-germania, či silicon-karbidu, ale také tzv. směsné polovodiče z materiálů jako Cu, In, Ga, S, Se, označované obecně jako CIS struktury. U těchto článků byla dosažena značná úspora výchozího materiálu a značné snížení výrobních nákladů oproti článkům první generace. Jejich účinnost je však podstatně nižší (u sériově vyráběných článků nedosahuje ani 10%).

Výhodou tenkovrstvých článků je možnost volby substrátu, na který se tenkovrstvé struktury deponují. V případě použití flexibilních materiálů (organické, kovové či textilní folie) i značně širší aplikační sféra. Články druhé generace se komerčně začaly prodávat v polovině osmdesátých let [9] [15].



Obr. 3.13: Pružný FV článek druhé generace [14]

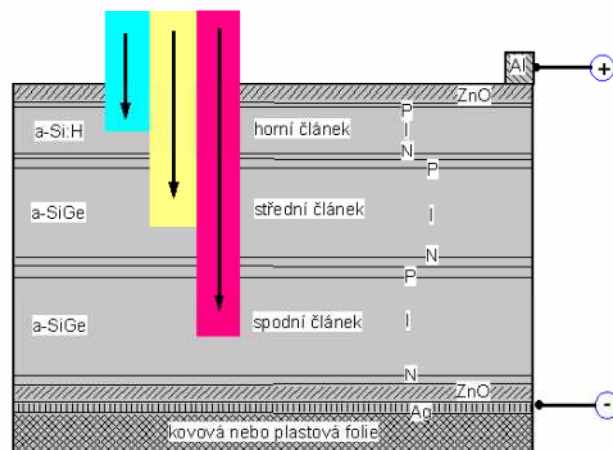
3.9.3 Třetí generace solárních článků

Účelem vývoje těchto článků je co nejvíce maximalizovat počet absorbovaných fotonů a následně generace páru elektron-díra (proudový zisk), ale i maximalizace využití energie dopadajících fotonů (napěťový zisk). Mezi články třetí generace řadíme:

- tandemové tenkovrstvé články,
- články s vícenásobnými pásy,
- články, které by využívaly "horké" nosiče náboje pro generaci více párů elektronů a děr,
- termofotovoltaická přeměna, kde absorbér je současně i radiátorem vyzařujícím selektivně na jedné vlnové délce, která je optimální pro navazující FV článek,
- termofotonická přeměna, kde absorbér je nahrazen elektroluminiscencí,
- články využívají kvantových jevů v kvantových tečkách nebo kvantových jamách,
- prostorově strukturované články vznikající samo organizací při růstu aktivní vrstvy,
- organické články [15].

Zatím jediným komerčním příkladem dobře fungujících článků třetí generace (přímo navazujících na fotovoltaické články druhé generace) jsou vícevrstvé struktury (dvojvrstvé – tzv. tandemy a trojvrstvé články), z nichž každá substruktura (p-i-n) absorbuje určitou část spektra a maximalizuje se tak energetická využitelnost fotonů. Příkladem tandemového

solárního článku je struktura skládající se z p-i-n přechodu amorfního (hydrogenovaného) křemíku (a-Si:H) a p-i-n přechodu mikrokrystalického (hydrogenovaného) křemíku ($\mu\text{-Si:H}$). Amorfní křemík má vysokou absorpci v oblasti modré, zelené a žluté části spektra, mikrokrystalický křemík pak dobře absorbuje i v oblasti červené a infračervené. Mikrokrystalický křemík může být nahrazen i „slitinou“ křemíku s germániem a dle zvoleného poměru obou materiálů se dají upravovat i jejich optické (či elektrické) vlastnosti. Těchto materiálů se např. využívá komerčně právě pro trojvrstvé solární články, kde dva spodní články jsou vyrobeny s různou koncentrací Si a Ge. Základní podmínkou pro dobrou funkci vícevrstevných článků je, aby každý z článků generoval stejný proud. V opačném případě pak ten horší (příp. nejhorší) z článků limituje a celkově snižuje dosažitelnou účinnost. [9]



Obr. 3.14: Tandemový FV článek

4 Tenké vrstvy

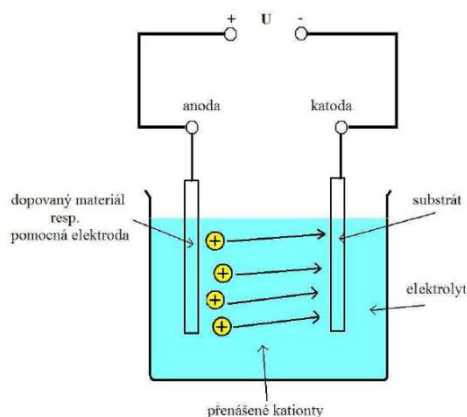
Jsou vrstvy, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí desítek nanometrů až jednotek mikrometrů, které jsou vytvořeny na základním materiálu (substrát). V tenkých vrstvách dochází ke změnám fyzikálního chování ve srovnání s objemovým materiálem. Důvodem je vliv velmi malých rozměrů. Svůj vliv na změnu fyzikálních vlastností má i samotná depoziční technologie, která často probíhá při termodynamicky nerovnovážných podmínkách a iniciuje vznik metastabilních fází. Tenkých vrstev se využívá v elektrotechnickém průmyslu, optice, strojírenství, energetice, atd. V elektrochromismu jsou pomocí metod tenkých vrstev nanášeny transparentní a aktivní vrstvy sendvičové struktury elektrochromního prvku. Tenké vrstvy je možné nanášet pomocí:

- a) chemické metody nanášení,
- b) fyzikální metody nanášení.

4.1 Chemické metody

4.1.1 Elektrodepozice

Pod pojmem elektrodepozice se rozumí elektrochemické nanášení povlaků různých materiálů (kovů, oxidů kovů a další). Elektrody jsou ponořeny do roztoku elektrolytu obsahujícího jednu nebo více solí daného kovu. Na anodě dochází k oxidaci kovu, který ve formě iontu přechází do roztoku. Na katodě je tento iont redukován v podobě kovového povlaku. Zdrojem materiálu povlaku může být anoda, která se při procesu rozpouští (oxidace kovu a uvolnění iontů do roztoku), anebo se používá anoda, která se při procesu nerozpouští, ale poté musí být do elektrolytu doplňovány ionty redukující se na katodě.



Obr: 4.1: Chemické deponování tenkých vrstev [3]

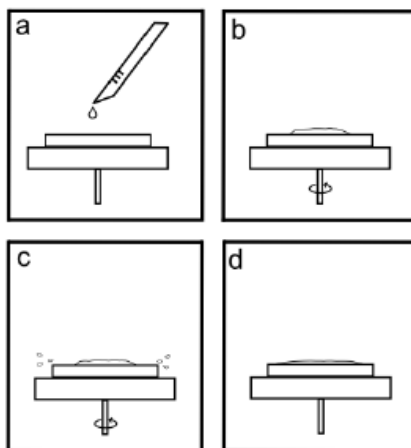
Anoda je připojena ke kladnému pólu a katoda k zápornému pólu (viz. Obr 4.1.). Mezi elektrodami prochází elektrický proud, jehož proudová hustota výrazně ovlivňuje rychlost depozice, adhezi a kvalitu deponování. Může kolísat na povrchu deponovaného substrátu, takže vně na povrchu bude vyšší proudová hustota, než ve vnitřku povrchu. Čím je proudová hustota vyšší, tím rychleji je materiál deponován. Pokud proudová hustota dosáhne příliš vysoké hodnoty, bude rychlost deponování příliš velká, dochází ke zhoršení adheze a kvality deponování. Elektrodepozice mění chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti substrátu [3] [17].

4.1.2 Metoda sol-gel

Sol – gel metody jsou používány pro přípravu hlavně anorganických oxidických materiálů a dále pro syntézu organicko-anorganických kompozitních materiálů, které lze jinými metodami získat velmi obtížně. Tyto metody jsou založeny na přípravě koloidní suspenze (solu), která je převedena na viskózní gel a následně na pevný materiál. Tato metoda má mnoho výhod, díky kterým byla využívána dříve, než byly objasněny její základní principy [18].

4.1.3 Spin coating

Při spin coating je nanesen roztok deponované látky ve vhodném těkavém rozpouštědle na rotující substrát (typicky kolem 3000 otáček za minutu). Díky odstředivému zrychlení je roztok rozptýlen k okraji substrátu a zanechá za sebou tenkou vrstvu. Během rozlévání roztoku po rotujícím substrátu dochází k odpaření a odstředění rozpouštědla. Tloušťka takto vytvořené vrstvy je především závislá na frekvenci otáček substrátu, viskositou a koncentrací roztoku [18].

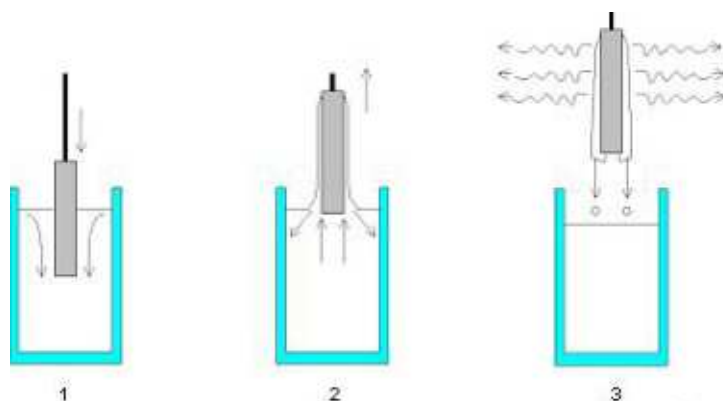


Obr. 4.2: Metoda spin-coating [18]

4.1.4 Dip - coating

Nanášení tenké vrstvy je založeno na namáčení substrátu v roztoku deponované látky. Nanášení tenké vrstvy probíhá ve třech krocích(viz. obr. 4.3):

- 1) ponoření do roztoku deponované látky,
- 2) vytahování substrátu z roztoku konstantní rychlostí za definované teploty a atmosférických podmínek,
- 3) odpaření rozpouštědla z povrchu substrátu.



Obr. 4.3: Metoda dip-coating [18]

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 [18].

4.1.5 Spray-coating

Metodu spray-coating můžeme rozdělit na:

- 1) studené nástřiky,
- 2) termické nástřiky.

4.1.5.1 Studené nástřiky

Při tomto způsobu nanášení tenkých vrstev jsou urychlovány práškové částice nebo roztok deponovaného materiálu tlakovým plynným médiem v trysce a rozstříkány proti povlakovanému povrchu. Jako hnací médium je využito vzduchu při vysokém tlaku a povlakování probíhá při pokojové teplotě. Touto technologií jsou nanášeny povlaky z mědi a hliníku. Proud částic musí dosáhnout rychlosti vedoucí k plastické deformaci částic deponovaného materiálu při kontaktu s povrchem substrátu a k jejich mechanickému ukotvení na povrchu [18].

4.1.5.2 Termické nástřiky

U této metody nanášení tenkých vrstev je sprejován materiál v ohřátém nebo roztaveném stavu na povlakovaný povrch. Příprava silnějších vrstev (od 20 mikrometrů až po několik milimetrů) umožňuje nanášení kovů, slitin, plastů, keramiky nebo kompozitních materiálů [18].

4.2 Fyzikální metody

4.2.1 Vakuové naprašování

Při klasickém naprašování je terč z vodivého materiálu umístěn ve vakuové komoře a je přiveden na vysoký záporný potenciál řádově tisíce voltů. Do komory se přes jehlový ventil připouští pracovní plyn (obvykle argon) a tlak se udržuje na hodnotě řádově jednotky pascalu. Před terčem se zapálí doutnavý výboj, přičemž kladné ionty bombardují záporný terč a záporné elektrony dopadají na uzemněnou kostru komory. Těžké ionty svým dopadem rozprašují terč a rozprašené atomy se usazují na vnitřních površích. Substráty se umísťují před terč, tenká vrstva tedy vzniká především na nich. Pro zajištění lepší homogenity vrstvy se mohou substráty pohybovat, např. rotovat [7].

4.2.2 Magnetronové naprašování

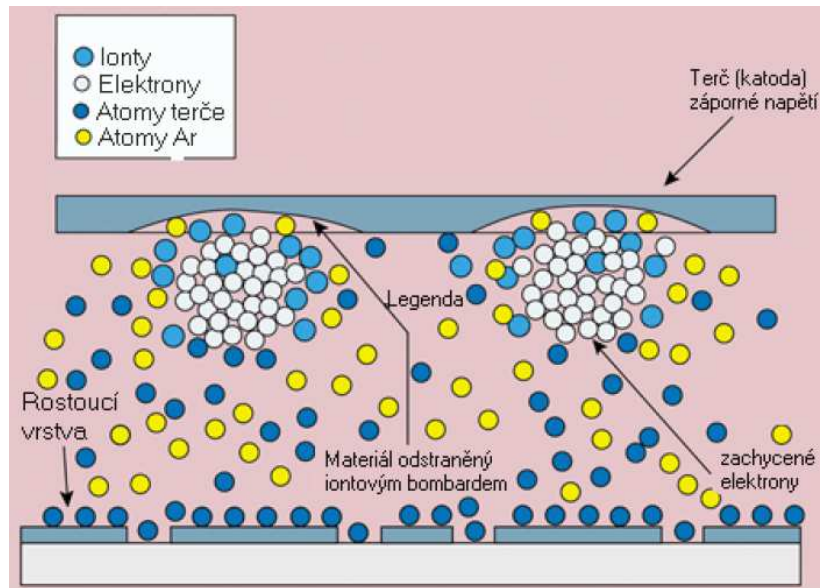
Magnetronové naprašování je zdokonalená technologie klasického naprašování. Před terčem je vytvořeno magnetické pole definovaného tvaru elektromagnetem nebo permanentními magnety. Takové zařízení se nazývá magnetron. Elektrony, které při klasickém naprašování unikají z prostoru před terčem, se v tomto případě v důsledku Lorentzovy síly musí pohybovat po šroubovici podél siločar. Tak se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti terče, prodlužuje se i doba jejich setrvání v oblasti výboje a zvyšuje se pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu. To umožňuje udržet výboj při nižším tlaku (řádově desítky pascalu) i při nižším napětí (řádově stovky voltů). Zejména nižší tlak se pozitivně projevuje ve větší čistotě vytvářených vrstev.

Jestliže se spolu s pracovním plynem připouští do vakuové komory reaktivní příměs, např. kyslík, dusík apod., je možné vytvářet oxidy, nitridy atd. rozprašovaného materiálu. V tom případě jde o reaktivní magnetronové naprašování.

U nevodivých terčů na povrchu postupně vzniká elektrický náboj, který zabraňuje dalšímu bombardování. Použije-li se střídavý vysokofrekvenční signál, lze rozprašovat i tyto nevodivé materiály, např. různé keramiky. V tom případě se během jedné půlperrody

rozprašuje terč a během druhé půlperiody opačná polarita vede k neutralizaci nahromaděného náboje dopadajících iontů a opět je možný proces bombardování při následné změně polarity elektrického pole.

Hlavními výhodami naprašování je jednoduchá depozice i z těžkovitelných materiálů. Ve vytvářené vrstvě se zachovává složení slitinového terče ve stejném poměru jednotlivých složek a je možná homogenní depozice vrstev i na větších plochách [7].



Obr. 4.4: Magnetronové naprašování [19]

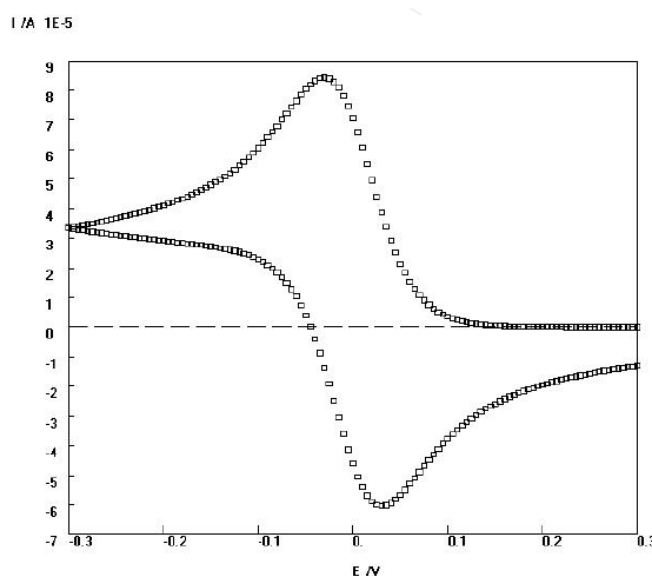
5 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při CV je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem: potenciál je lineárně zvyšován od počátečního k zlomovému potenciálu, což je tzv. dopředný scan a poté je snižován ke konečnému potenciálu. Počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem, dopředný a zpětný pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů. Pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, hovoříme o LVS technice (linear sweep voltametry). Rychlost, s jakou je potenciál měněn, určuje časové okno experimentu.

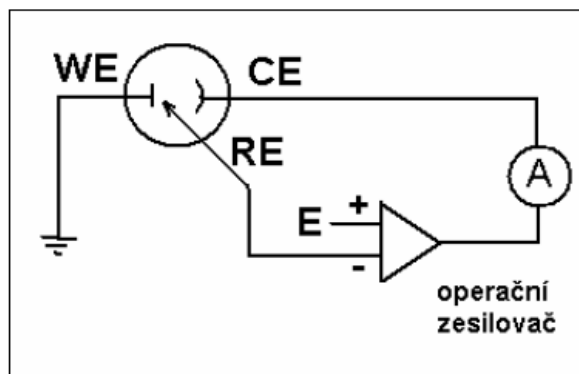
Výsledkem CV experimentu je závislost proudu protékajícího na vloženém napětí (viz. obr.5.1), tj. voltagram. Moderní přístroje pro měření voltagramů (potenciostaty, obr. 5.2) používají tříelektrodové zapojení. Proto je pro provedení experimentu zapotřebí tři elektrod:

- pracovní (working) – např. skelný uhlík, uhlíkové vlákno, Pt, Au, Hg,
- referenční (reference) – kalomelová argentochloridová,
- pomocná (auxiliary) – zpravidla Pt drátek či plíšek.

Potenciostat nutí procházet mezi pracovní elektrodou a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl dodržen požadovaný potenciálový program [20].



Obr. 5.1: Příklad voltagramu [21]



Obr. 5.2: Potenciostat [21]

6 QCM (křemenné mikrováhy)

Je velmi přesná metoda vážení, která ke své funkci využívá AT-štěpný krystal a Sauberiovu rovnici (6.1), popisující závislost frekvence střídavého proudu procházejícího piezoelektrickým krystalem, na hmotnosti látek na něm uložených:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (6.1)$$

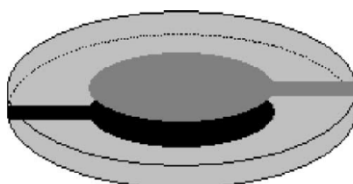
kde

Δf – je sledovaná změna frekvence v Hz

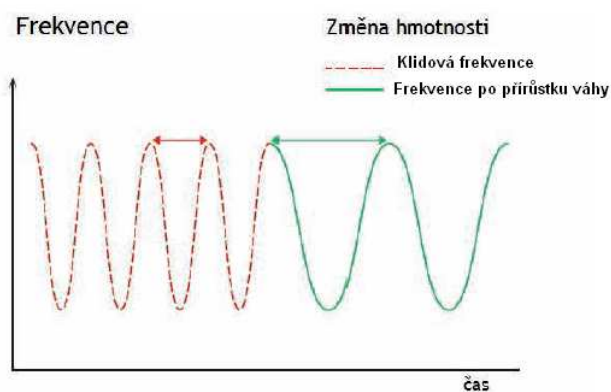
C_f – citlivostní faktor použitého krystalu

Δm – je přírůstek hmotnosti na povrchu krystalu v g/cm^2

Základem měření QCM je AT štěpný krystal, připojený ke zdroji střídavého napětí pomocí dvou elektrod (Obr 6.1). Elektrody bývají nečastěji pokryté zlatem nebo platinou. Krystal kmitá na své vlastní rezonanční frekvenci. Jestliže jsou na povrchu kovových elektrod adsorbovány molekuly, zvýší se jeho hmotnost a sníží se frekvence střídavého proudu (Obr 6.2). Tuto změnu je možné měřit a pomocí Sauberiovy rovnice vypočítat změnu hmotnosti. Tato metoda je velice citlivá a je možné pomocí ní měřit hmotnosti v řádech nanogramů [22] [23].



Obr. 6.1: Typický krystalový rezonátor používaný pro měření [22].



Obr. 6.2: Princip QCM [23]

7 Příprava tenkých vrstev WO₃ a TiO₂

Příprava tenkých vrstev probíhala v laboratořích Ústavu elektrotechnologie VUT v Brně, kde jsem pokusil vytvořit aktivní elektrochromní vrstvy WO₃ a TiO₂ pomocí elektrodepozice z tekutých roztoků.

7.1 Příprava aktivní vrstvy WO₃

7.1.1 Vytvoření roztoků pro depozici vrstvy WO₃

Pro vytvoření roztoků, ze kterých byla následně na ITO sklo nadeponována aktivní vrstva WO₃ vrstvy, jsem celkově použil tři postupy. Z těchto postupů, následně vznikly 3 vzorky nadeponovaných vrstev WO₃.

7.1.1.1 Příprava roztoku pro vzorek 1

Pro zhotovení roztoku 1. vzorku jsem použil následující postup: nejdříve jsem smíchal 6 ml peroxidu vodíku (H₂O₂, 30%) s 20 ml destilované vody. Následně jsem odvážil na laboratorních vahách 1,84 g práškového wolframu. Navážené množství wolframu jsem nechal rozpustit v roztoku peroxidu vodíku a vody při pokojové teplotě. Wolfram se v roztoku rozpouštěl přibližně 5 hodin. Následně jsem roztok přefiltroval filtračním papírem a přidal jsem 20 ml etanolu v poměru 1:1. Vzniklý roztok jsem míchal 15 minut za stálé pokojové teploty. Na konci procesu byl výsledný roztok bezbarvý (viz obr. 7.1). Takto připravený roztok jsem použil k depozici na ITO sklo.

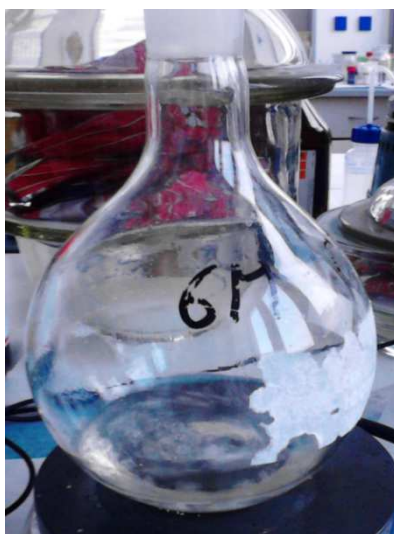


Obr. 7.1: Výsledný vzorek 1

7.1.1.2 Příprava roztoku pro vzorek 2

Pro zhotovení roztoku 2. vzorku jsem použil následující postup: nejdříve jsem smíchal 40 ml peroxidu vodíku (H₂O₂, 30 %) s 4 ml destilované vody. Roztok byl vložen do lednice

za stálého míchání (pomocí magnetu). Následně jsem do roztoku postupně přidal 6,5 g wolframového prášku. Roztok jsem vložil do lednice z toho důvodu, aby proces rozpouštění wolframu probíhal při nízké teplotě (0- 10°C). Přibližně po 15 až 20 minutách započala izotermická reakce doprovázená syčením. Po skončení izotermické reakce jsem roztok přefiltroval a přidal 40 ml 99 % kyseliny octové. Následně jsem roztok refluxoval po dobu 2 hodin při konstantní pokojové teplotě. Následně jsem do roztoku přimíchal 40 ml etanolu v poměru 1:1 a roztok jsem nechal 15 minut promíchat. Na konci procesu byl opět roztok bezbarvý (viz. Obr. 7.2). Takto připravený vzorek roztoku jsem použil k depozici na ITO sklo.



Obr. 7.2: Výsledný vzorek 2

7.1.1.3 Příprava roztoku pro vzorek 3

Pro zhotovení roztoku 3. vzorku jsem použil následující postup: Nejdříve jsem smíchal 40 ml peroxidu vodíku (H_2O_2 , 30%) s 4 ml destilované vody. Roztok byl vložen do lednice za stálého míchání (pomocí magnetu). Následně jsem do roztoku postupně přidal 6,5 g wolframového prášku. Míchání roztoku v lednici trvalo 24 hodin. Roztok jsem umístil do lednice, aby proces rozpouštění wolframu probíhal při nízké teplotě (0 - 10°C). Přibližně po 15 až 20 minutách započala izotermická reakce doprovázená syčením. Po uplynutí 24 hodin jsem roztok vyjmul z lednice, wolframový prášek byl úplně rozpuštěný, roztok byl průzračný a bezbarvý. Následně jsem roztok přefiltroval filtračním papírem a přidal 40 ml 99 % kyseliny octové. Kyselina octová je ideální přísada, díky nízkému obsahu uhlíku a pro své dobré vypalovací vlastnosti a chemickou kompatibilitu. Následně jsem roztok refluxoval při teplotě 55°C po dobu 6 hodin, aby se rozložily zbytky peroxidu vodíku a preacetylátu peroxowolframové kyseliny. Po uplynutí této doby byl roztok světle-žlutý a jeho obsah byl přibližně 80 ml. Následně jsem do roztoku přidal etanol (80 ml, 96 %) v poměru 1 : 1. Etanol

roztoku dává výbornou adhezivitu. Pokud by byl etanol přidán v poměru 1 : 2 či 2 : 1, výsledná elektrochromní vrstva by vykazovala velmi slabé optické (zabarvovací) vlastnosti (dokonce i při depozičním čase 1 h). Následně jsem promíchal roztok při teplotě 50°C po dobu 15 minut. Výsledný roztok se skládal ze dvou oddělených složek. Jedna složka u dna kádinky měla sytě žlutou barvu a druhá složka byla světle žlutá (viz. Obr. 7.3). Takto připravený roztok jsem použil k depozici na ITO sklo. Výsledný roztok je nutné skladovat v lednici (< 10°C) a jeho trvanlivost je přibližně 10 dní. Po uplynutí této doby roztok vykazuje slabou adhezivitu. Takto připravený vzorek roztoku jsem použil k depozici na ITO sklo.

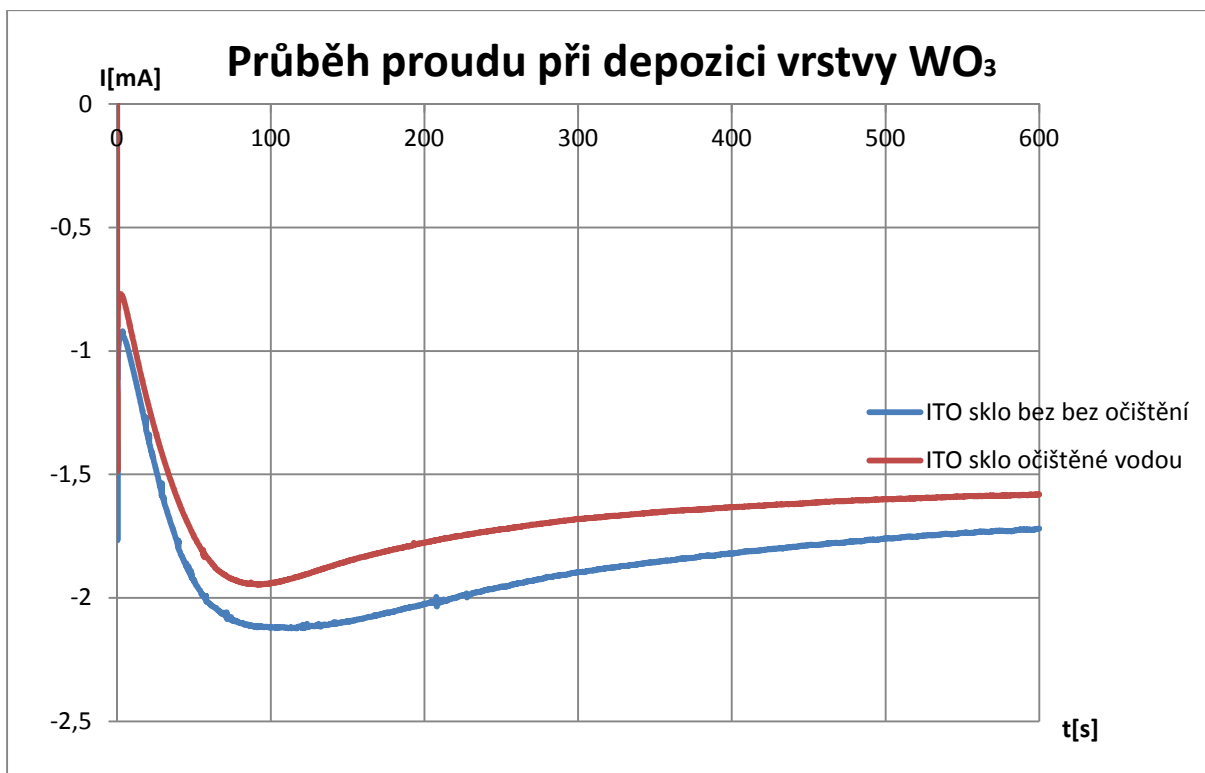


Obr. 7.3: Výsledný vzorek 3

7.1.2 Depozice vrstvy WO₃ z jednotlivých roztoků na skleněný substrát

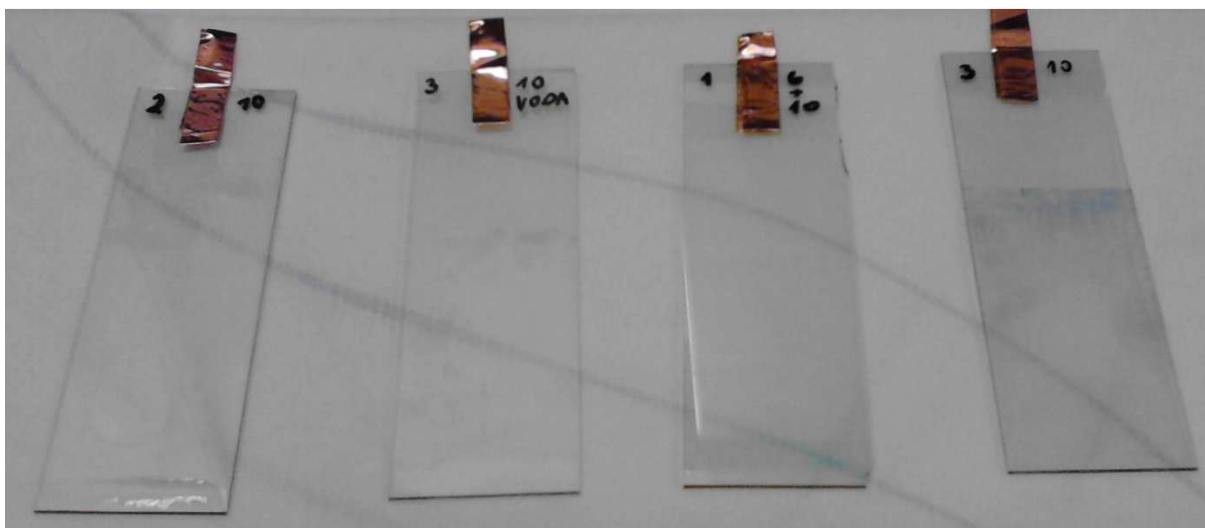
Jednotlivé vzorky byly deponovány na ITO, na kterém byla nadeponována tenká průhledná transparentní vodivá vrstva s měrnou rezistivitou 30 Ω/cm². Pro depozici WO₃ na ITO sklo jsem použil metodu elektrodepozice. Elektrodepozice jednotlivých vzorků z roztoků 1, 2 a 3 byla provedena pomocí potenciostatu μAutolab. Jako referenční elektroda byla použita Ag/AgCl elektroda, protielektrodou byl platinový plech, depoziční potenciál pracovní elektrody tvořené FTO vrstvou byl $U_{dep} = -0,45$ V proti referenční elektrodě při pokojové teplotě. Doba depozice aktivní vrstvy na ITO sklo byla 10 minut.

Na obrázku 7.4 je zobrazen časový průběh proudu procházející elektrolytem při depozici WO₃ vrstvy na ITO sklo. Průběhy jsou vyobrazeny pouze pro vzorek 3, u zbývajících dvou vzorků proud v elektrolytu dosahoval až hodnoty 20 mA. Při vytváření vzorku 3 bylo jedno sklo očištěno destilovanou vodou a druhé bylo ponecháno ve výchozím stavu.



Obr. 7.4: Průběhy proudů při depozici vzorku 3

Na obrázku 7.5 jsou potom vyfocena jednotlivá ITO skla s nadeponovanými vrstvami WO₃. Nejlépe je vidět nadeponovaná WO₃ vrstva u vzorku 3 bez očištění vodou, zatímco u vzorku 1 a 2 není vidět téměř žádná nadeponovaná vrstva WO₃, což potvrdily následujícími pokusy interkalace iontů do nadeponovaných vrstev.



Obr. 7.5: ITO skla s nadeponovanými aktivními vrstvami

7.1.3 Příprava elektrolytu LiClO_4

Pro ověření funkčnosti nadeponovaných elektrochromních vrstev byl zhotoven elektrolyt z práškového lithium perchlorátu ClLiO_4 a tekutého propylen carbonátu PC. Lithium perchlorát v množství 4,255 g což odpovídá množství 0,5 mol, byl rozpuštěn v 80 ml propylen karbonátu. Míšení probíhalo za pomoci magnetické míchačky do té doby, dokud se všechno ClLiO_4 nerozpustil v PC.

7.1.4 Interkalace iontů a deinterkalace iontů Li^+ do aktivní vrstvy WO_3

Pro ověření elektrochromních vlastností jednotlivých nadeponovaných vzorových vrstev byl použit elektrolyt LiClO_4 a potenciostat $\mu\text{Autolab}$. Potenciály byly definovány přístrojem $\mu\text{Autolab}$ pomocí referenční elektrody Cd/Cd_2+ . Jako protielektroda byl použit platinový plech. Mezní hodnoty polarizace pracovní elektrody se vzorkem byly -0,5 V pro interkalaci a 1,5 V pro deinterkalaci Li^+ iontů (obr. 7.6). U ITO skel pokrytých ze vzorků 1 a 2 se po interkalaci iontů Li^+ neobjevilo žádné zbarvení tenké vrstvy na ITO sklu. K zbarvení nedošlo pravděpodobně kvůli tomu, že na sklech nebyla nadeponována žádná nebo dostatečná vrstva WO_3 díky vysokému proudu procházejícího elektrolytem při depozici vrstvy WO_3 .

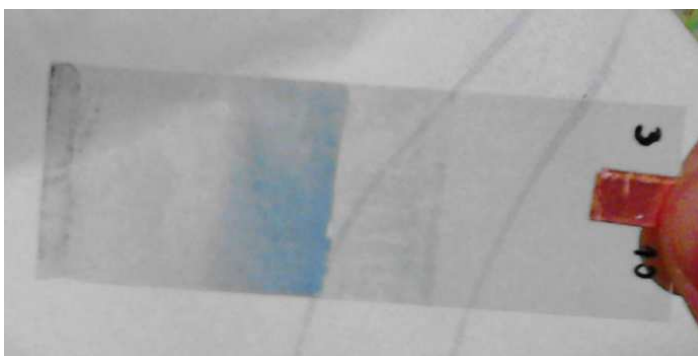
Skla, která byla pokryta ze vzorku 3, se po interkalaci iontů Li^+ zbarvila do modra, a tak vykazovala elektrochromní vlastnosti. Na ITO skle, které bylo před depozicí očištěno destilovanou vodou, se neobjevilo souvislé zbarvení aktivní vrstvy, ale pouze modré mapy. Naopak na skle, které nebylo před depozicí tenké vrstvy očištěno vodou, se objevilo souvislé modré zbarvení aktivní vrstvy (obr. 7.6).



Obr. 7.6: Interkalace iontů Li^+ do aktivní vrstvy



Obr. 7.7: Zabarvení aktivní vrstvy u vzorku 3 neočištěného vodou



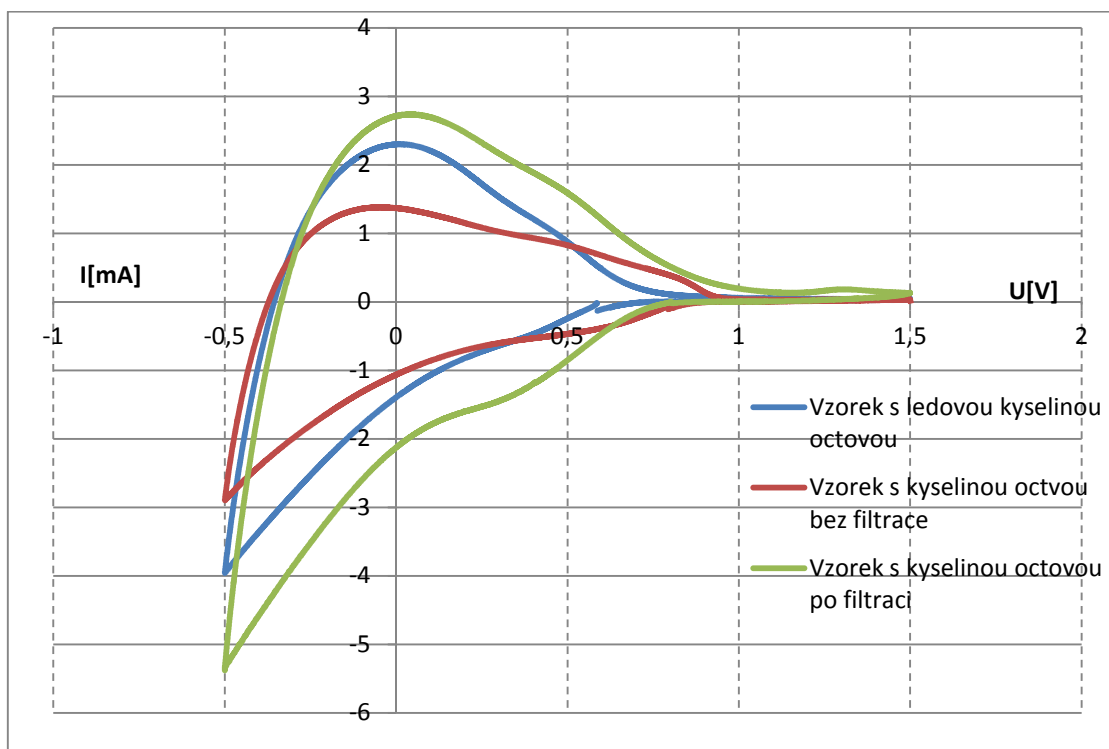
Obr. 7.8: Částečně odbarvená aktivní elektrochromní vrstva

Na základě výše uvedených skutečností byly zhotoveny další 3 vzorky s aktivní vrstvou WO_3 podle postupu použitého u vzorku 3. Pouze s tím rozdílem, že u jednoho vzorku byla použita ledová kyselina octová při vytváření depozičního roztoku, u druhého vzorku byl roztok ze vzorku 3 a přefiltrován pomocí filtračního papíru. Poslední vzorek byl zhotoven z nezměněného roztoku vzorku 3. Všechny tři nové vzorky byly poté podrobeny cyklické voltametii a byla u nich měřena optická propustnost při deseti cyklech.

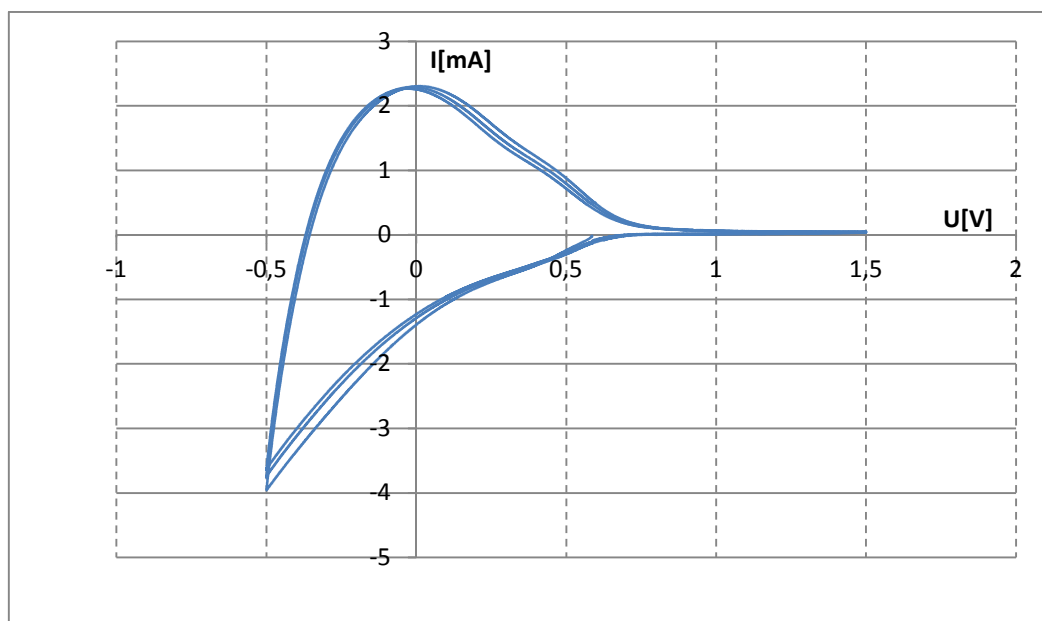
7.1.5 Voltametrie vzorku

Při cyklické voltametii byla měněna hodnota napětí od $-0,5 \text{ V}$ do $+1,5 \text{ V}$. Při voltametii dochází k postupnému odbarvování a zabarvování aktivní vrstvy. Měření začalo přivedením napětí $+0,8 \text{ V}$, které se měnilo až na hodnotu $-0,5 \text{ V}$. Změnou polarit napětí se změnila i polarita stejnosměrného proudu, díky tomu se začal zabarvovat skleněný substrát. Po vystoupení hodnoty napětí na $-0,5 \text{ V}$, napětí začne opět klesat k nule. S klesajícím napětím klesá i proud. Když proud začne nabývat kladné hodnoty, začne se skleněný substrát odbarvovat. Průhlednost substrátu je závislá na okamžité hodnotě stejnosměrného proudu v elektrolytu. Jakmile napětí stoupne až na $+1,5 \text{ V}$, jeho hodnota začne opět klesat až na hodnotu $+0,8 \text{ V}$. V této chvíli by měl být substrát nejvíce transparentní a odbarvený [3].

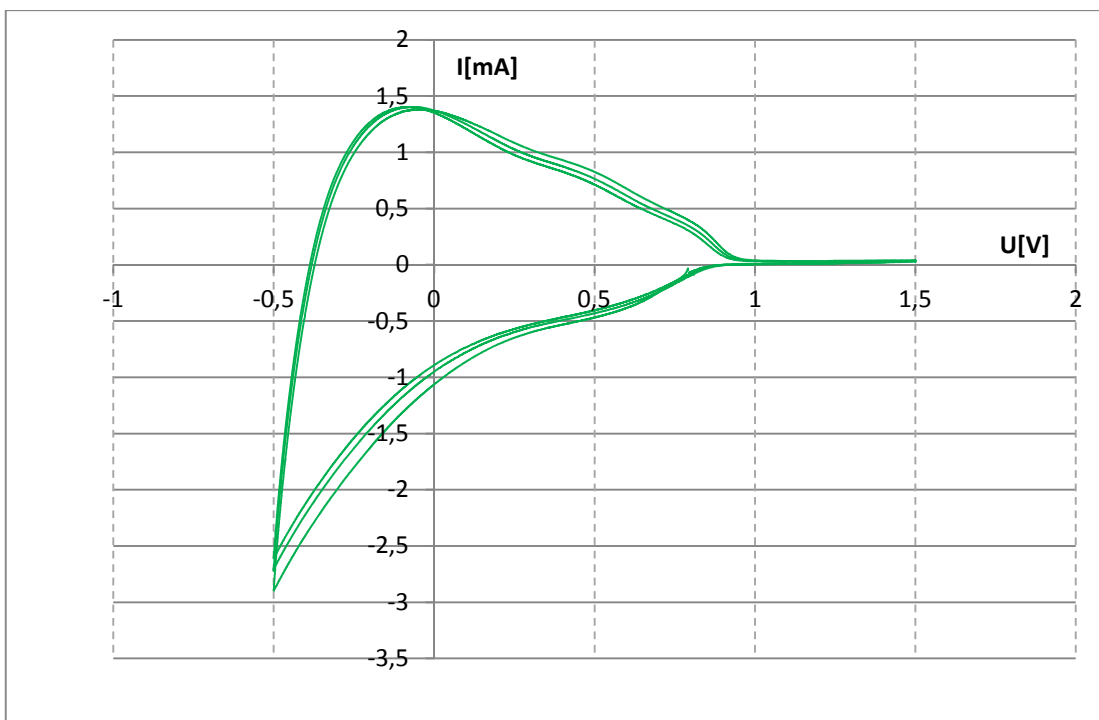
Měřením metodou cyklické voltametrie byl získán typický průběh voltametrické křivky pro elektrochromní vrstvu WO_3 (Obr. 7.9).



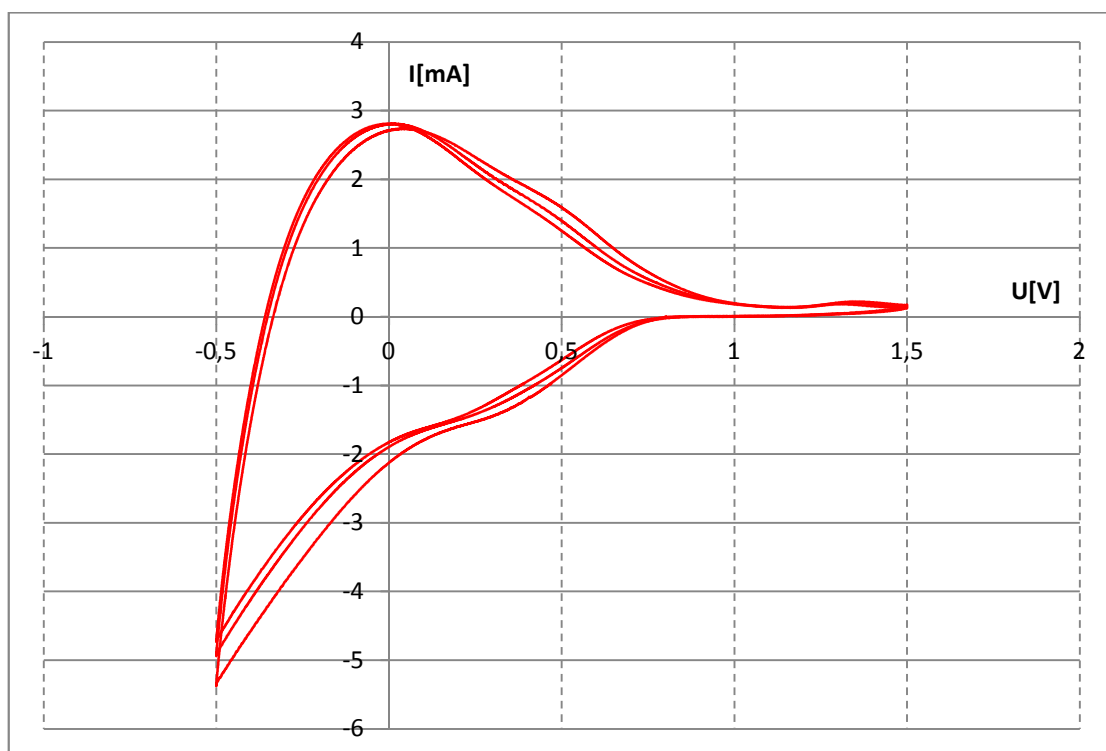
Obr. 7.9: Znárodnění voltagramu pro všechny 3 nové vzorky



Obr. 7.10: Voltagram pro 3 cykly pro vzorek z ledové kyselinou octovou



Obr. 7.11: Voltagram pro vzorek z kyseliny octové bez filtrace pro 3 cykly

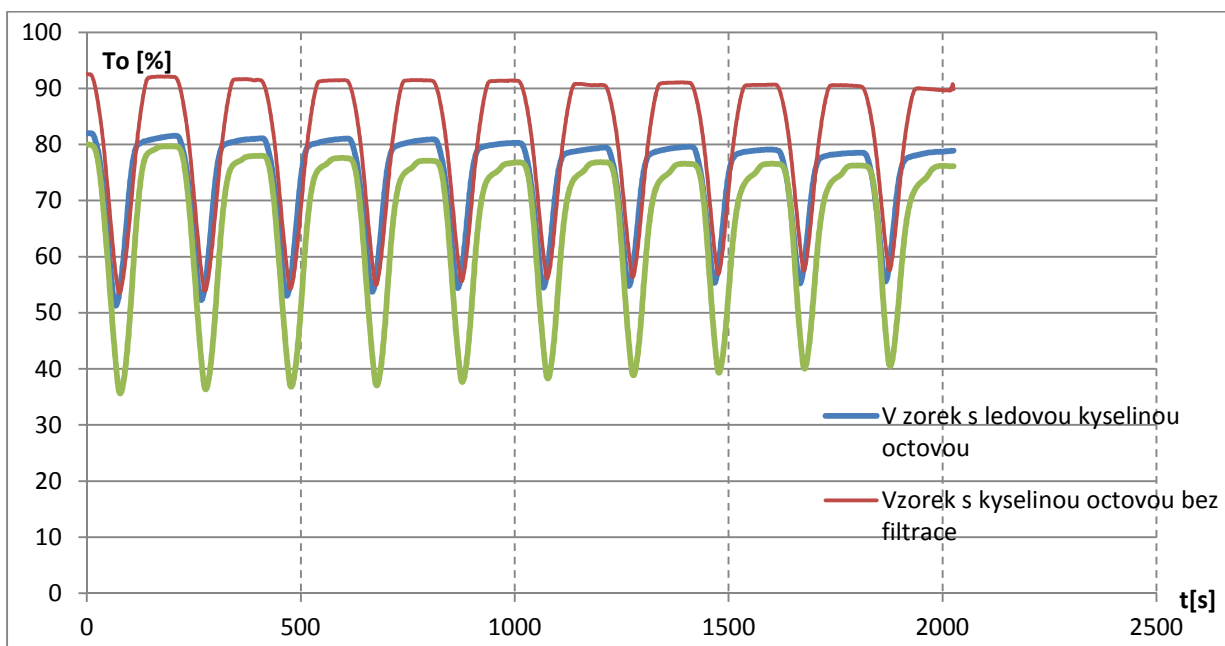


Obr. 7.12: Voltagram pro vzorek z kyseliny octové po filtraci pro 3 cykly

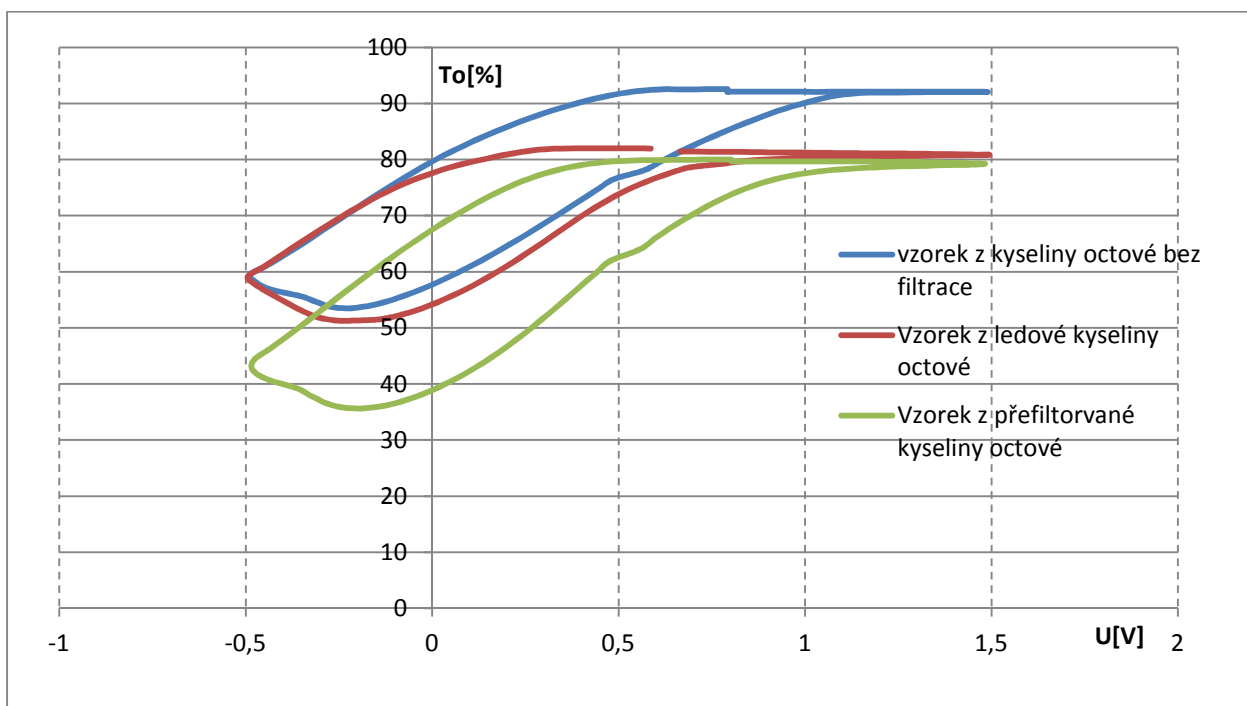
7.1.6 Měření optické propustnosti

Optické vlastnosti byly měřeny spektrofotometrem UNICAM Helios δ na vlnové délce 550 nm. Ve spektrofotometru byla umístěna k tomuto účelu navržená a vyrobená měřicí cela s

elektrolytem a elektrodami, měření optických a elektrochemických vlastností tedy probíhalo současně.



Obr. 7.13: Závislost optické propustnosti jednotlivých vzorků na čase



Obr. 7.14: Závislost optické propustnosti jednotlivých vzorků na napětí

7.1.7 Analýza aktivní vrstvy WO_3

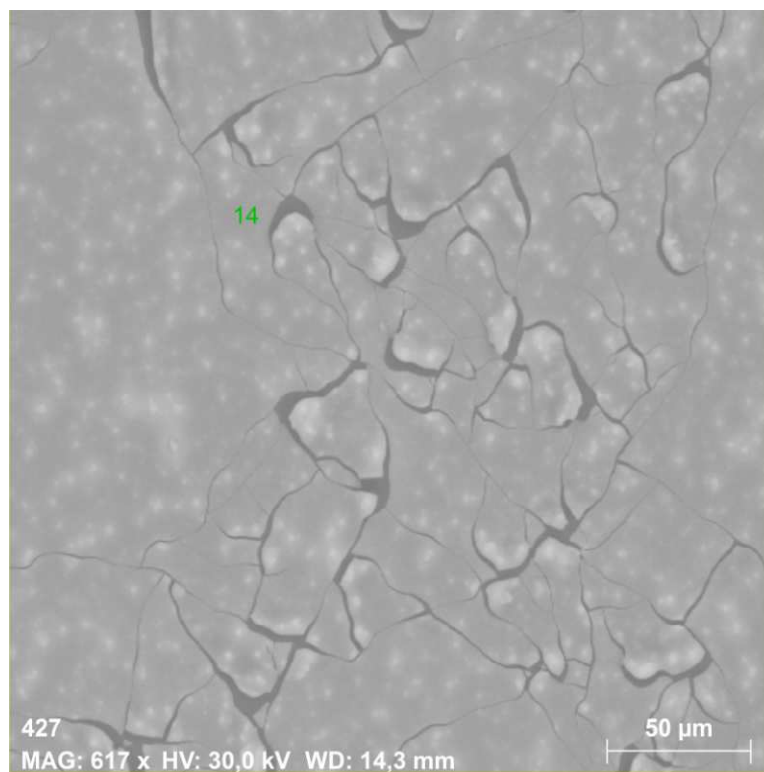
Pro analýzu aktivní vrstvy WO_3 byl použit elektronový mikroskop. Elektronovým mikroskopem byl analyzován 3. vzorek zhotovený z ledové kyseliny octové. V následující tabulce (tab. 7.1) je potom uvedeno zastoupení jednotlivých prvků v nadeponované aktivní

vrstvě WO_3 . Na následujících obrázcích je potom snímek mnohonásobně zvětšeného povrchu aktivní vrstvy a plošné rozložení jednotlivých chemických prvků obsažených v aktivní vrstvě.

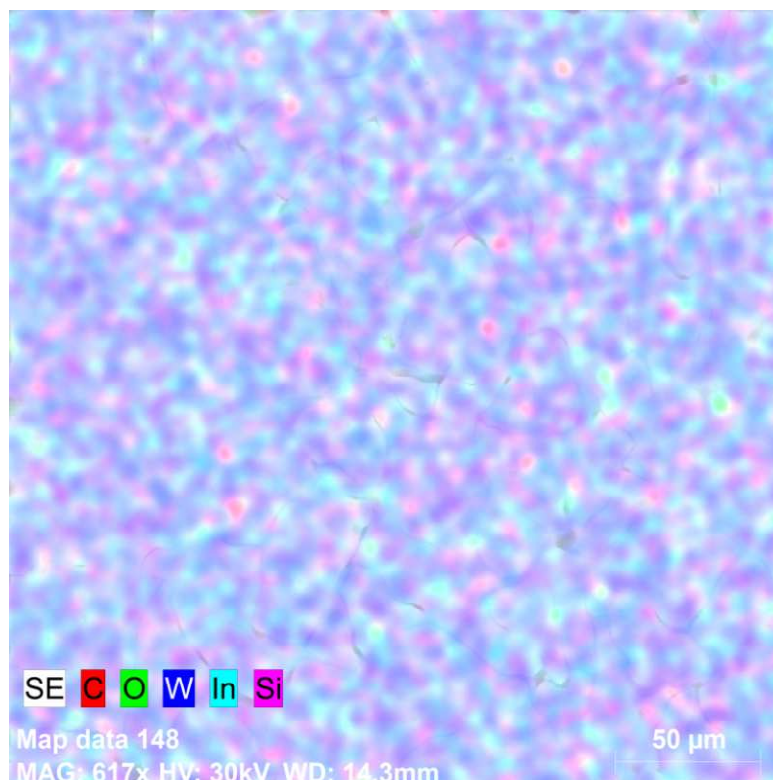
Spectrum: 14

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	31,99	65,76	9,28
Indium	49	L-series	24,40	6,99	1,75
Silicon	14	K-series	8,83	10,34	0,97
Tungsten	74	L-series	30,61	5,48	1,78
Carbon	6	K-series	4,18	11,44	1,87
Total:			100,00	100,00	

Tab. 7.1: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků v aktivní vrstvě WO_3



Obr. 7.15: Mnohonásobně zvětšený povrch aktivní vrstvy



Obr. 7.16: Plošné rozložení jednotlivých chemických prvků

7.2 Příprava aktivní vrstvy TiO₂

7.2.1 Příprava elektrochromní vrstvy TiO₂

Další vrstva, která vykazuje elektrochromní chování, je vrstva TiO₂. Vrstvu TiO₂ jsem se pokusil nanést z roztoku TiCl₃. Pro její depozici na ITO skla byla opět použita elektrodepozice a pro nalezení optimálního depozičního potenciálu jsem použil metodu QCM vah.

7.2.2 Příprava zinkového amalgámu

Před započatím depozice bylo nutné připravit zinkový amalgám, přes který byl překapáván roztok TiCl₃, ze kterého jsem následně vytvářel vrstvu aktivní TiO₂.

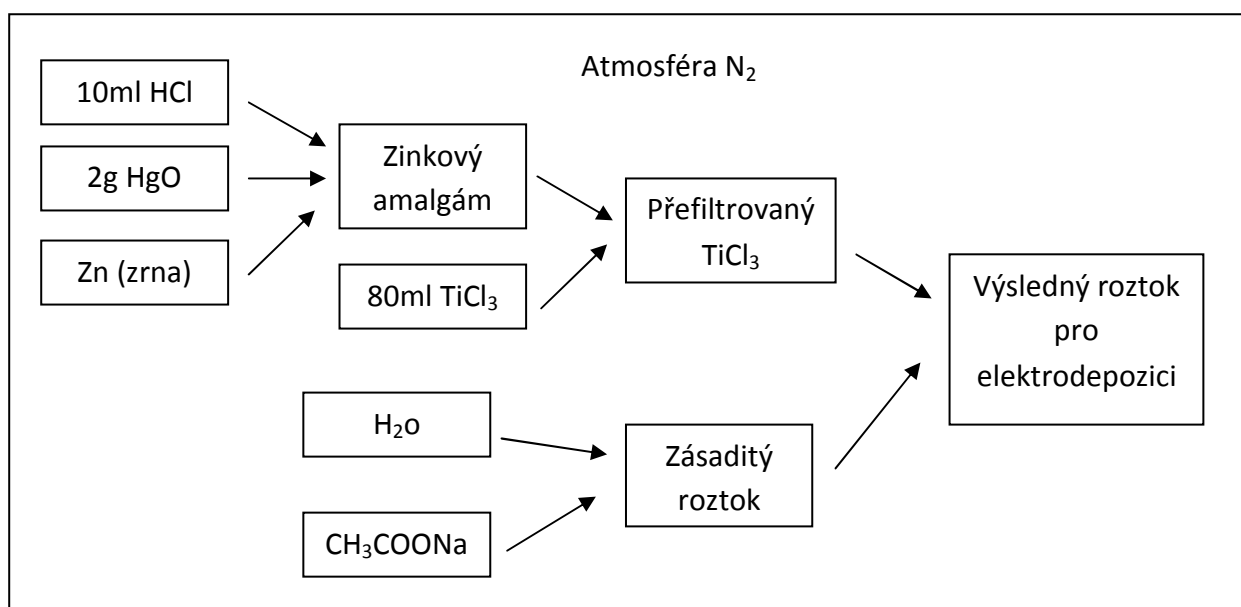
Zinkový amalgám jsem připravil tak, že jsem nejdříve v kádince rozmíchal 10 ml HCl, následně jsem do ní přisypal zrna Zn a na závěr jsem přidal 2 g HgO. Na zrnech Zn se posléze vytvořila šedivá vrstva zinkového amalgámu.

7.2.3 Příprava roztoku pro depozici TiO₂

Roztok, ze kterého byla deponována vrstva TiO₂, jsem připravil následujícím způsobem: nejdříve jsem do rozdělovací nálevky nalil 80 ml TiCl₃, následně jsem nechal

roztok TiCl_3 překapat přes zinkový amalgám a přefiltroval filtračním papírem. Jelikož je roztok TiCl_3 dosti kyselý (velikost jeho PH je téměř rovna nule), bylo nutné do něj přimíchat zásadu, která jeho PH zvýší na hodnotu alespoň větší než je 2,5. Jako zásadu jsem použil octan sodný (CH_3COOH) smíchaný s vodou (nejdříve v poměru 2 g CH_3COOH na 20 ml H_2O a následně v poměru 8,6 g CH_3COOH na 20 ml H_2O), který jsem posléze přimíchal do TiCl_3 . Výsledný roztok byl následně použit k nadeponování vrstvy TiO_2 .

Jelikož TiCl_3 velmi reaguje se vzduchem, což může negativně ovlivnit výsledky pokusu, byla depozice aktivní vrstvy TiO_2 vrstvy a příprava jednotlivých roztoků provedena v ochranné dusíkové atmosféře.



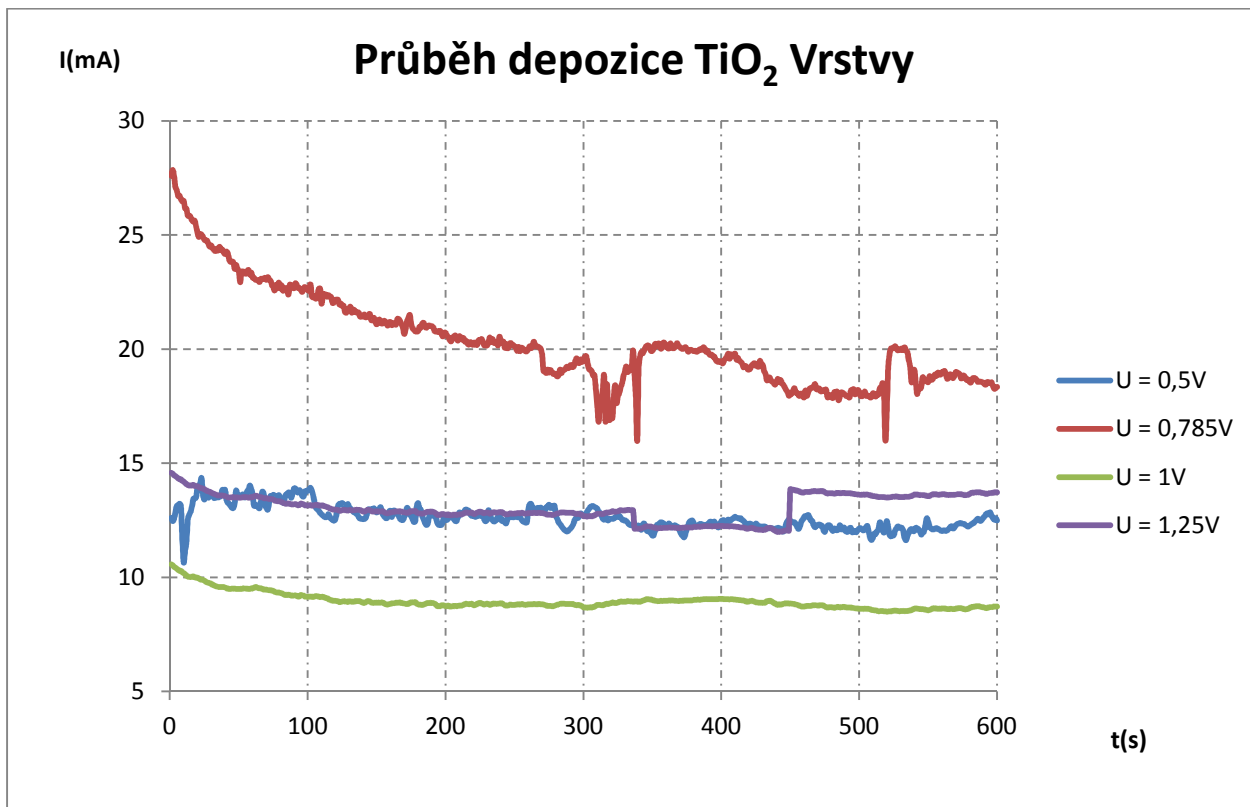
Obr. 7.17: Příprava roztoku pro depozici TiO_2 vrstvy

7.2.4 Depozice při 2 g CH_3COOH na 20 ml H_2O

Při depozici jsem nejdříve do roztoku TiCl_3 přimíchal 2 g CH_3COOH na 20 ml H_2O a následně jsem pomocí lakmusového papírku změřil PH výsledného roztoku. Po změření se PH roztoku pohybovalo okolo 0. Proto jsem znovu rozpustil stejné množství octanu sodného a opět jsem ho přidal do roztoku určeného k depozici. Tento krok jsem zopakoval ještě jednou a změřil jsem PH roztoku. I když jsem přimíchal značné množství vody a octanu, hodnota PH depozičního roztoku nepřesáhla hodnotu 1. I přes tuto skutečnost jsem přistoupil k depozici depozici aktivní elektrochromní vrstvy TiO_2 .

Pro depozici aktivní vrstvy jsem opět použil potenciostat $\mu\text{Autolab}$ s Ag/AgCl referenční elektrodou, protielektrodou tvořenou platinovým plíškem a pracovní elektrodou tvořenou ITO sklem. Jednotlivé depozice postupně probíhaly při napětích 0,5 V, 0,75 V, 1 V

a 1,25 V za stálého míchání magnetickou míchačkou výsledného depozičního roztoku po dobu 10 minut.



Obr. 7.18: Průběhy depozičních proudů při různých potenciálech

Z jednotlivých průběhů je zřejmé, že proudy protékající roztokem při jednotlivých depozičních napětích dosahují daleko vyšších hodnot ve srovnání s průběhy pro vrstvu WO₃, což může mít za následek, že na ITO sklo nemusí být nadeponována žádná aktivní vrstva TiO₂.

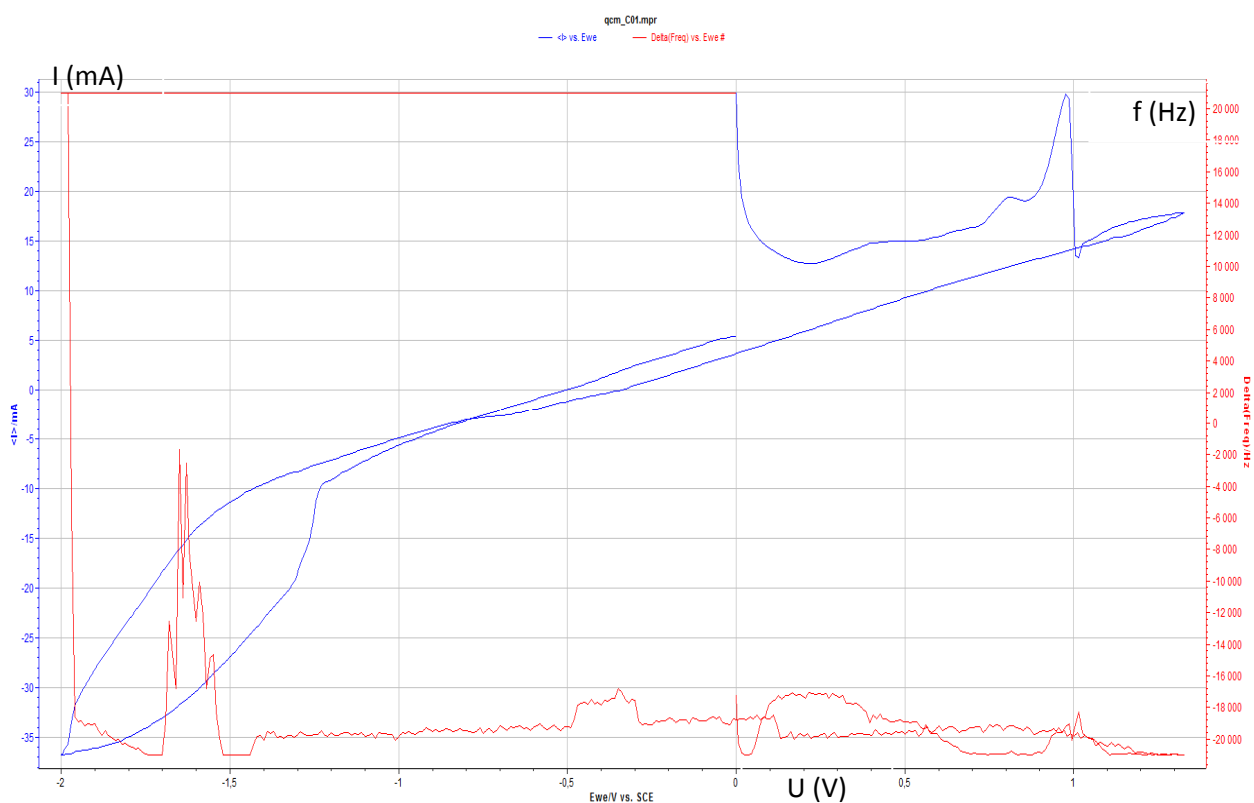
Tato skutečnost se při následné zkoušce interkalace iontů Li⁺ do aktivní vrstvy potvrdila. Interkalace iontů Li⁺ byla provedena stejně jako u aktivní vrstvy WO₃ z elektrolytu LiClO₄ a pomocí potenciostatu μAutolab. Referenční elektrodou bylo Cd/Cd₂₊, jako protielektroda byl použit platinový plech a pracovní elektrodu tvořilo ITO sklo. Po interkalaci nedošlo k žádnému zabarvení ITO skla a ani k žádným optickým změnám na povrchu ITO skla. Interkalaci jsem provedl pro potenciál 1V.

7.2.5 Depozice při 8,6 g CH₃COOH na 20 ml H₂O

Jelikož se v předchozí depozici nepodařilo na ITO sklo nadeponovat vrstvu TiO₂, bylo za účelem zvýšení PH deponovacího roztoku zvětšeno množství octanu sodného na 8,6 g na 20 ml vody. Opět jsem postupně toto množství přidával do 80 ml roztoku TiCl₃ (celkově 3x). I přes přidání značného množství vodného roztoku octanu sodného se opět PH výsledného

depozičního roztoku po změření lakmusovým papírkem pohybovalo okolo jedné. I přes tuto skutečnost jsem opět zkusil z výsledného roztoku nadeponovat na ITO sklo aktivní elektrochromní vrstvu TiO_2 .

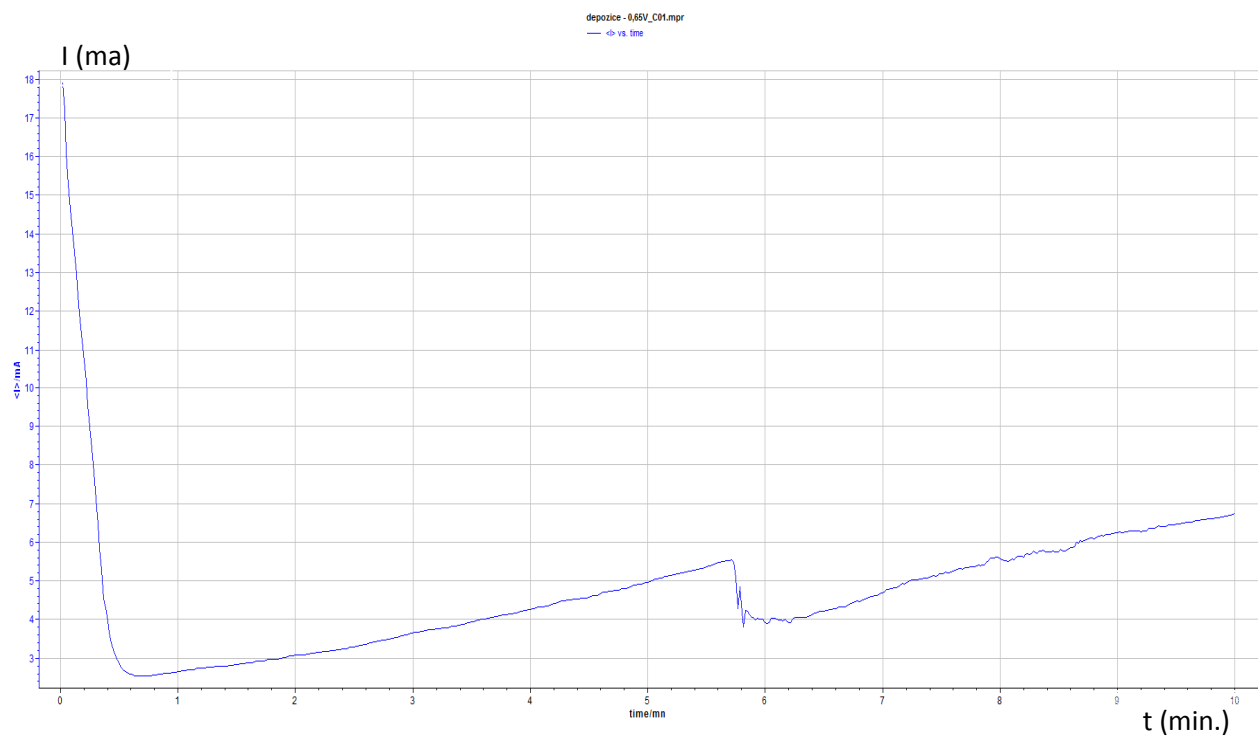
Před depozicí jsem nejdříve pro výsledný depoziční roztok provedl cyklickou voltametrii v rozmezí potenciálů od -2 V do 2 V. A za pomoci QCM vah jsem stanovil hodnotu optimálního depozičního potenciálu. Při QCM analýze byla jako pracovní elektroda použit krystalový rezonátor, na který se postupně při různých hodnotách potenciálu deponoval materiál.



Obr. 7.19: Průběh QCM

Z provedené QCM analýzy je zřejmé, že největší přírůstek rezonanční frekvence krystalu je při napětí okolo 0,65 V, tedy při tomto potenciálu se na pracovní elektrodu deponuje nejvíce materiálu.

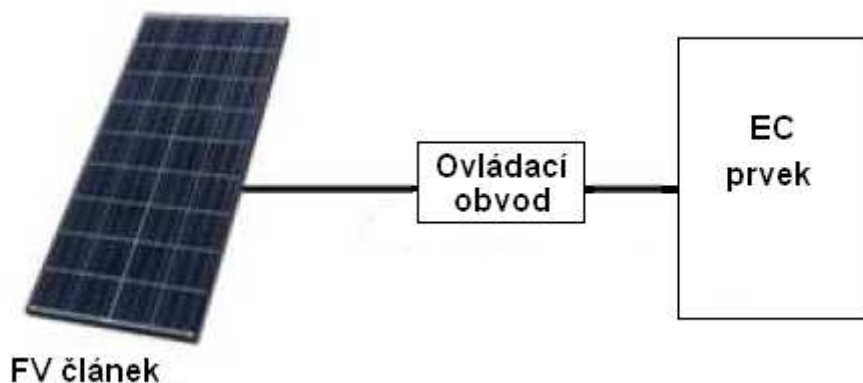
Toto napětí jsem zvolil jako depoziční potenciál a následně jsem provedl elektrodepozici vrstvy TiO_2 z výsledného roztoku. Depozice probíhala po dobu deseti minut za stálého míchání roztoku pomocí magnetické míchačky.



Obr. 7.20: Průběh proudu při depozičním napětí 0,65V

Z naměřené depoziční charakteristiky je zřejmé, že velikost depozičního proudu je při tomto depozičním potenciálu značně nižší oproti předchozím průběhům. Po uplynutí depoziční doby jsem opět přistoupil k ověření vlastností nadeponované elektrochromní vrstvy interkalací iontů Li^+ z elektrolytu. Interkalaci iontu Li do aktivní vrstvy jsem provedl při potenciálu 1V. U nadeponované vrstvy se opět elektrochromní chování nepotvrdilo.

8 Propojení FV článku s elektrochromním prvkem

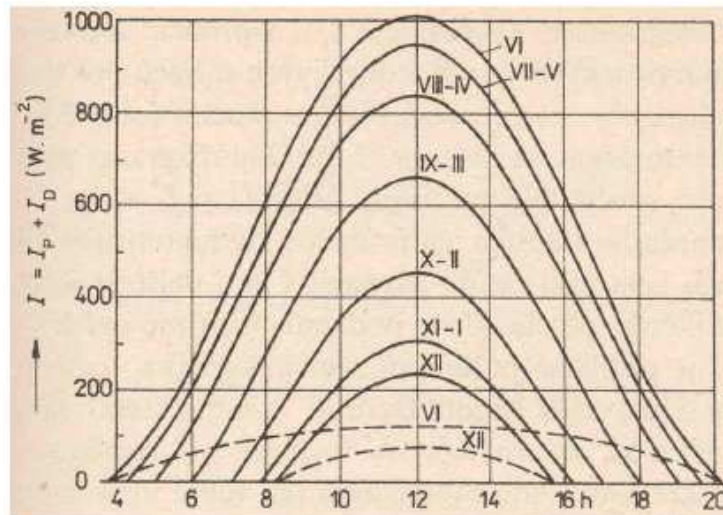


Obr. 8.1: Propojení FV článku s elektrochromním prvkem

Výsledné propojení FV článku s elektrochromním prvkem se skládá z fotovoltaiického článku, ovládacího obvodu a elektrochromního prvku. Úkolem fotovoltaiického článku je generovat proud úměrný osvětlení FV článku. Tento proud je potom v ovládacím obvodu konvertován na napětí, které potom zabarvuje a odbarvuje elektrochromní prvek. Z průběhů cyklické volumetrie pro aktivní vrstvu WO_3 je zřejmé, že proudy tekoucí do aktivní vrstvy se pohybují v řádech miliampér při napěťovém rozmezí -0,5 V až 1,2 V. Z této skutečnosti plyne, že pro funkčnost našeho systému není zapotřebí velkého solárního panelu, ale pouhé křemíkové solární destičky např. o rozměrech 12 x 12 cm, jejíž výstupní výkon se pohybuje v řádech wattů.

8.1 Návrh obvodu pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku

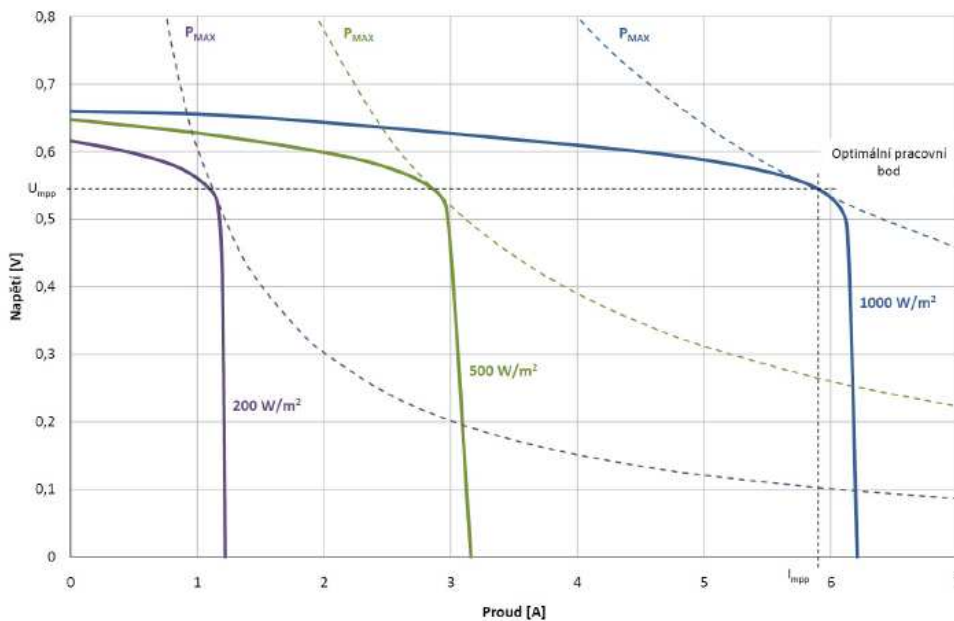
Při návrhu obvodu jsem nejdříve vycházel z denního diagramu pro intenzitu slunečního záření pro jednotlivé měsíce v roce.



Obr. 8.2: Denní diagram intenzity světelného záření pro jednotlivé měsíce v roce [24]

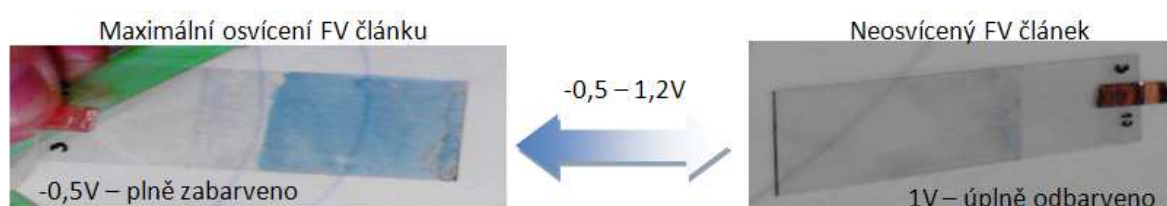
Z diagramu je zřejmé, že největších intenzit záření dosahuje slunce v šestém měsíci kalendářního roku. Tuto křivku jsem tedy zvolil jako referenční. V tomto měsíci dosahuje maximální intenzita slunečního záření hodnoty až 1000 Wm^{-2} , při této hodnotě bude tedy elektrochromní prvek maximálně zbarven. Dále jsem z této křivky stanovil hodnotu intenzity záření, při které je aktivován ovládací obvod. Tuto hodnotu jsem zvolil na 200 Wm^{-2} . [24]

Na obrázku 8.3 je zobrazena V-A charakteristika článku, který jsem zvolil pro návrh ovládacího obvodu v závislosti na intenzitě dopadajícího světelného záření. Ovládací obvod je navržený tak, že pracovní bod solárního článku leží v optimálním pracovním bodě, v tomto bodě dodává článek do zátěže největší výkon (viz. kapitola 3.6 Činitel plnění).



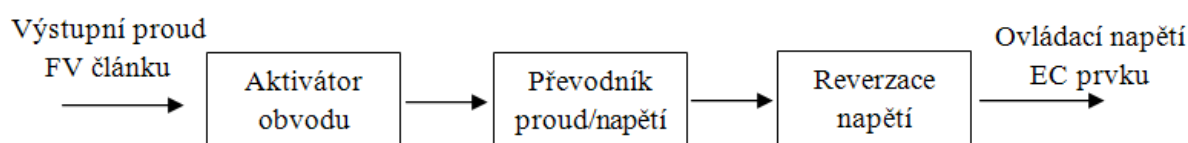
Obr. 8.3: V-A charakteristika zvolené Si destičky v závislosti na osvětlení.

Z obrázku 8.3 je zřejmé, že výstupní proud tekoucí do obvodu se v závislosti na osvětlení fotovoltaického článku mění v rozmezí 0 - 6,3A. Dále jsem uvažoval vlastnosti aktivní vrstvy a to tak, že když je na vrstvu připojené záporné napětí, jsou do vrstvy vtahovány z elektrolytu ionty Li^+ a naopak při kladném napětí jsou ionty Li^+ z aktivní vrstvy vypuzovány zpět do elektrolytu. Při napětí -0,5 V jsem uvažoval plné zbarvení aktivní vrstvy, což odpovídá maximálně osvětlenému fotovoltaickému článku $I_{\text{výst}} = 6,3 \text{ A}$ ($E_{\text{SL}} = 1000 \text{ Wm}^{-2}$) a při napětí 1,2 V úplné odbarvení aktivní vrstvy, což odpovídá neosvícenému fotovoltaickému či zastíněnému článku, kdy intenzita dopadajícího záření je menší než 200 Wm^{-2} .



Obr. 8.4: Zabarvení a odbarvení aktivní vrstvy

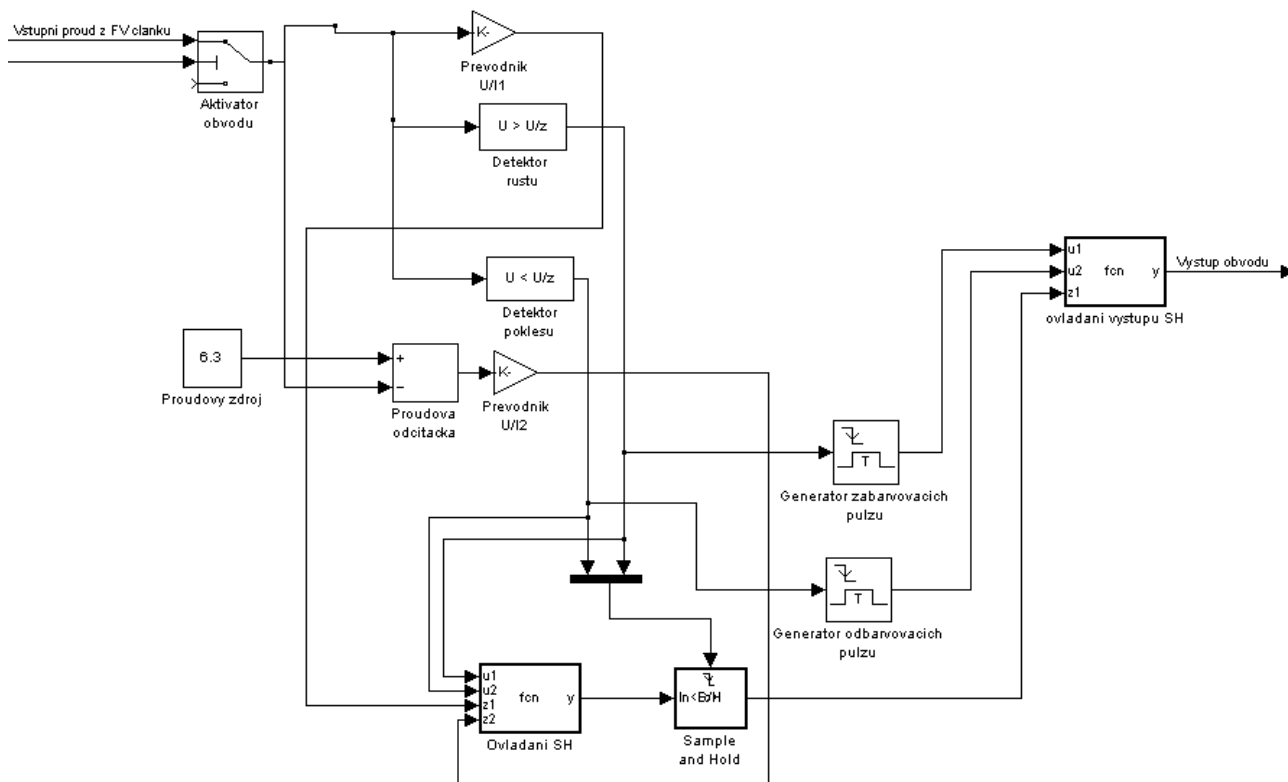
Z těchto dvou skutečností plyne, že obvod ovládající zbarvení elektrochromního prvku musí konvertovat proud na napětí a zároveň měnit polaritu (reverzovat) napětí připojeného k elektrochromnímu prvku. Výsledná koncepce obvodu pro řízení elektrochromního prvku je potom zobrazena na obrázku 8.5.



Obr. 8.5: Koncepce obvodu pro ovládání zbarvení elektrochromního prvku

8.2 Výsledné zapojení obvodu pro ovládání zbarvení elektrochromního prvku

Pro vytvoření obvodu a následnou simulaci obvodu řízení elektrochromního prvku jsem použil programové prostředí Matlab Simulink. Výsledné zapojení obvodu pro ovládání zbarvení elektrochromního prvku je potom vyobrazeno na obrázku 8.6.



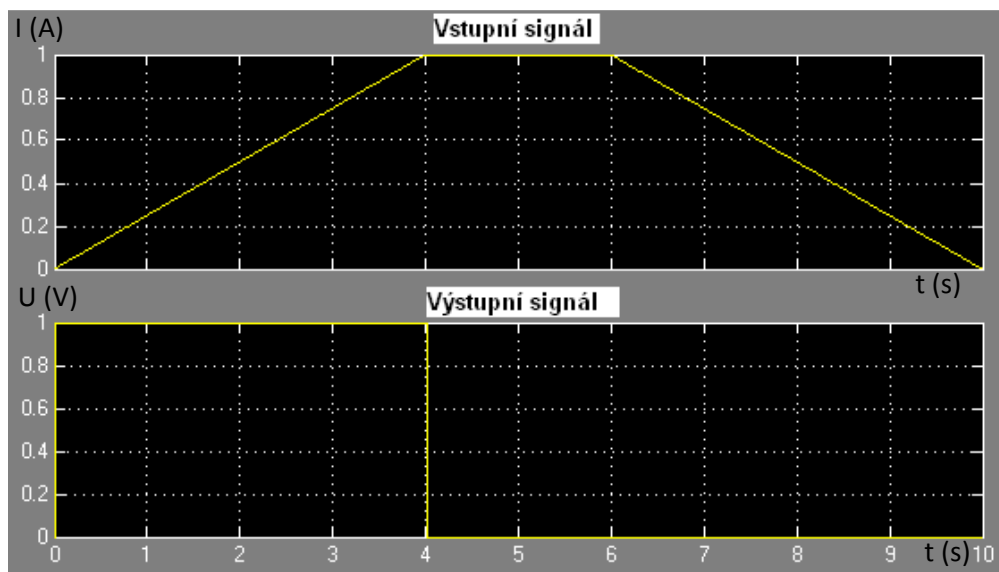
Obr. 8.6: Výsledné zapojení pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku

Obvod se celkově skládá ze dvou převodníků napětí/proud, dvou monostabilních klopných obvodů, detektoru růstu výstupního proudu FV článku, detektoru poklesu výstupního proudu FV článku, sample/hold obvodu, proudové odečítačky, zdroje konstantního proudu, dvou programovatelných logických členů a jednoho úrovní říditelného spínače sloužícího jako aktivátor obvodu.

8.3 Popis hlavních částí ovládacího obvodu

8.3.1 Detektor růstu vstupního signálu (Detect increase)

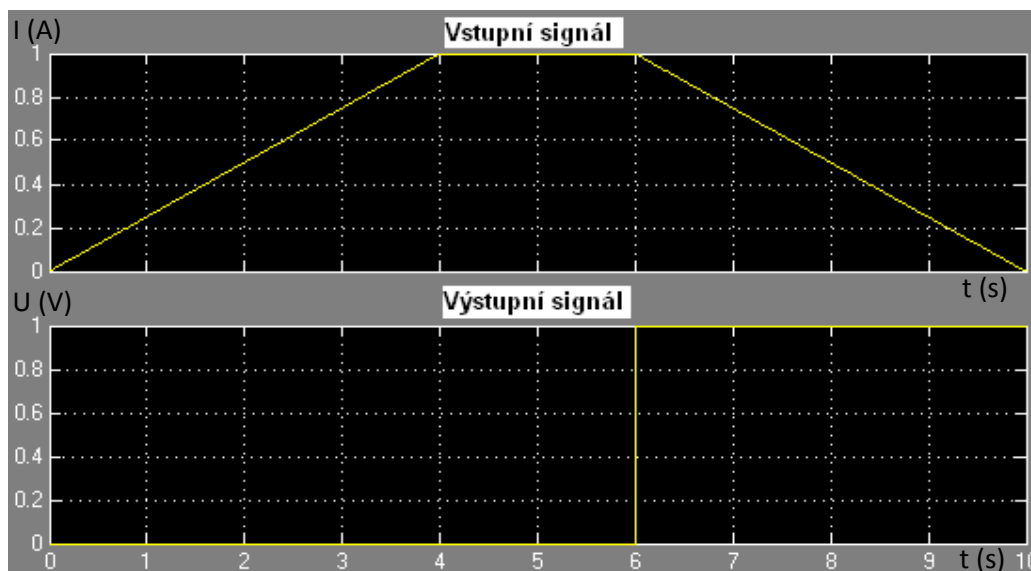
Funkce detektoru růstu je založena na tom, že je-li hodnota vstupního signálu v čase t větší než v čase $t-k$ (kde k je simulační krok), setrvává úroveň jeho výstupu logické 1, v opačném případě setrvává úroveň jeho výstupu logické 0 (Obr. 8.7). Ve výsledném ovládacím obvodu je úkolem tohoto modulu detekovat růst proudu přiváděného do obvodu z fotovoltaického článku.



Obr. 8.7: Časový signálu detektoru růstu

8.3.2 Detektor poklesu vstupního signálu (Detect decrease)

Funkce detektoru růstu je založena na tom, že je-li hodnota vstupního signálu v čase t menší než v čase $t+k$ (kde k je simulační krok), setrvává úroveň jeho výstupu logické 1, v opačném případě setrvává úroveň jeho výstupu logické 0 (Obr. 8.7). Ve výsledném ovládacím obvodu je úkolem tohoto modulu detekovat pokles proudu přiváděného do obvodu z fotovoltaického článku.



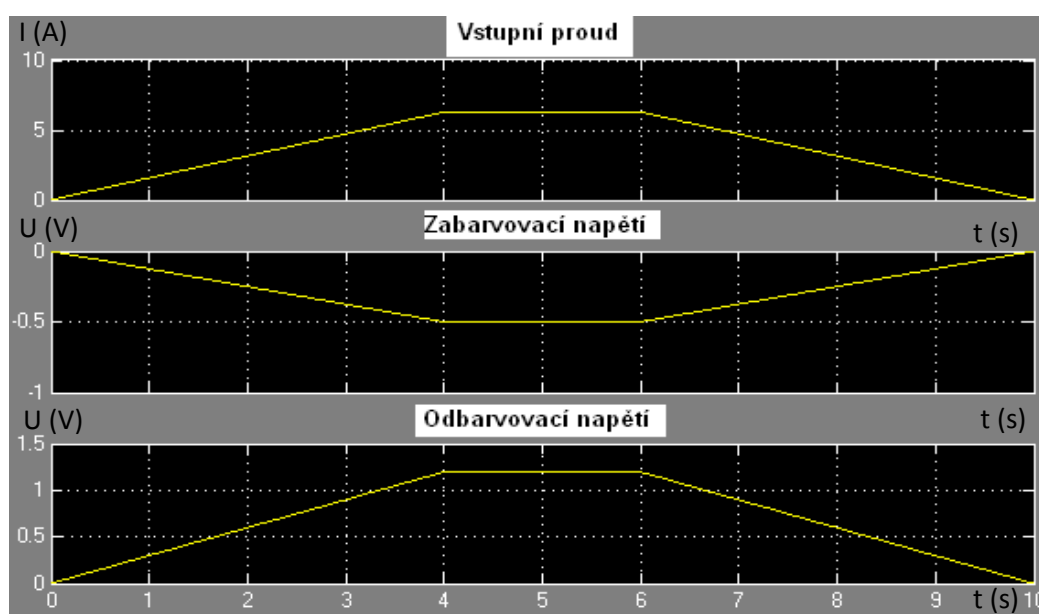
Obr. 8.8: Časový signálu detektoru poklesu

8.3.3 Převodník proud/napětí (Gain)

V zapojení jsou použity celkem dva převodníky proud/napětí. Jeden převodník je použit ve větvi obvodu sloužící pro zabarvení elektrochromního prvku a druhý je použit pro větví obvodu sloužící k odbarvení elektrochromního prvku. Oba převodníky převádějí výstupní proud na napětí, které posléze ve výsledném ovládacím obvodě slouží k ovládnání zabarvování/odbarvování elektrochromního prvku. Převodní konstanty K jednotlivých převodníků jsou na základě výše popsaných předpokladů voleny následovně:

$$K_{odbarvení} = \frac{-0,5}{6,3} = -0,0794 \text{ V/A}$$

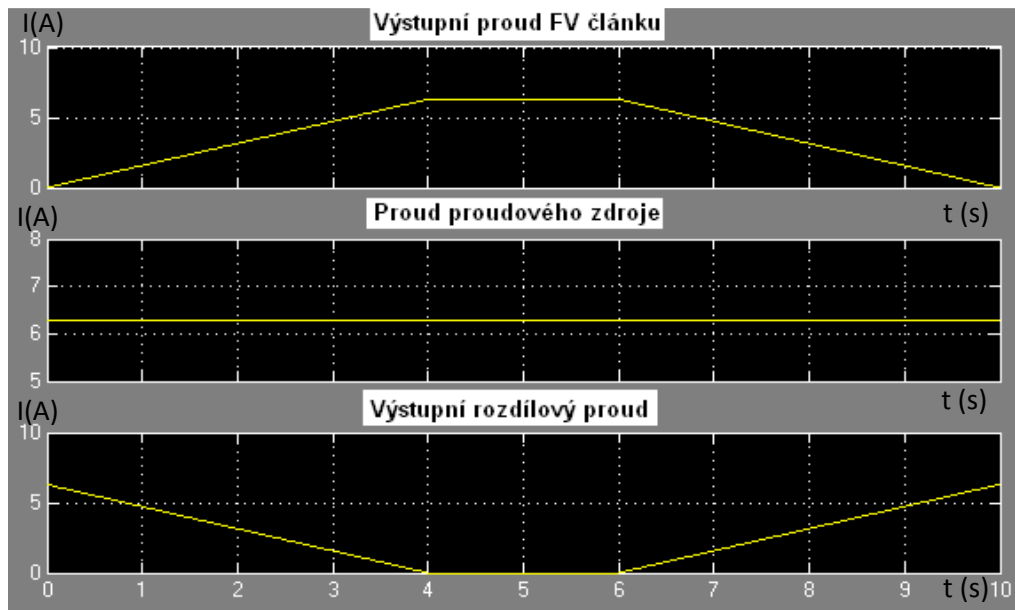
$$K_{zabarvení} = \frac{1,2}{6,3} = 0,190 \text{ V/A}$$



Obr. 8.9: Průběhy převodníků proud/napětí

8.3.4 Proudová odečítací

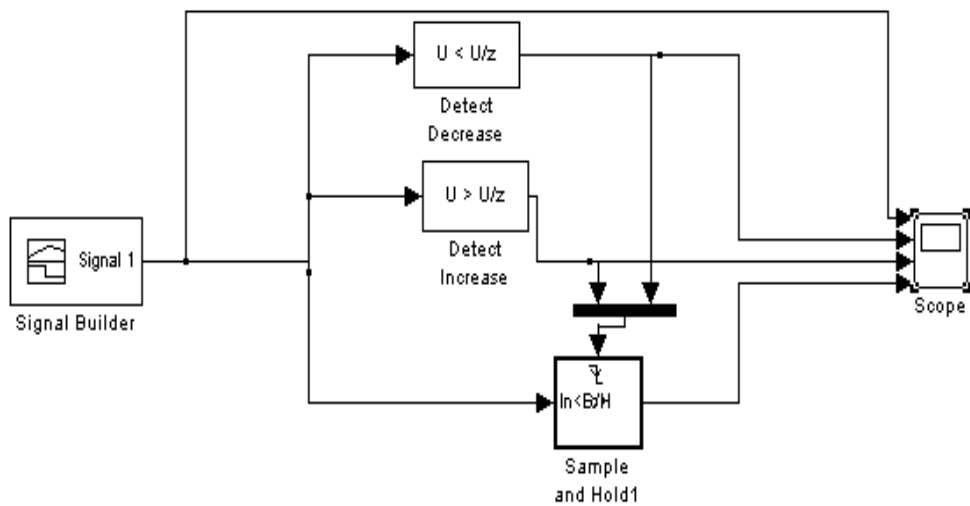
Na odečítací proudů jsou přiváděny dva vstupní proudy, kde jsou od sebe vzájemně odečteny. Ve výsledném obvodu je z proudového zdroje na vstup označený znaménkem + přiváděn proud velikosti 6,3 A, což v našem případě odpovídá maximální hodnotě proudu dodávaného z fotovoltaického článku a na vstup se znaménkem – potom proud ze zdroje konstantního proudu 6,3 A. Odečítací tedy na svém výstupu vytváří proud opačný vůči vstupnímu proudu (Obr. 8.10). Tento proud je potom přiváděn do I/U převodníku sloužícího k odbarvování elektrochromního prvku.



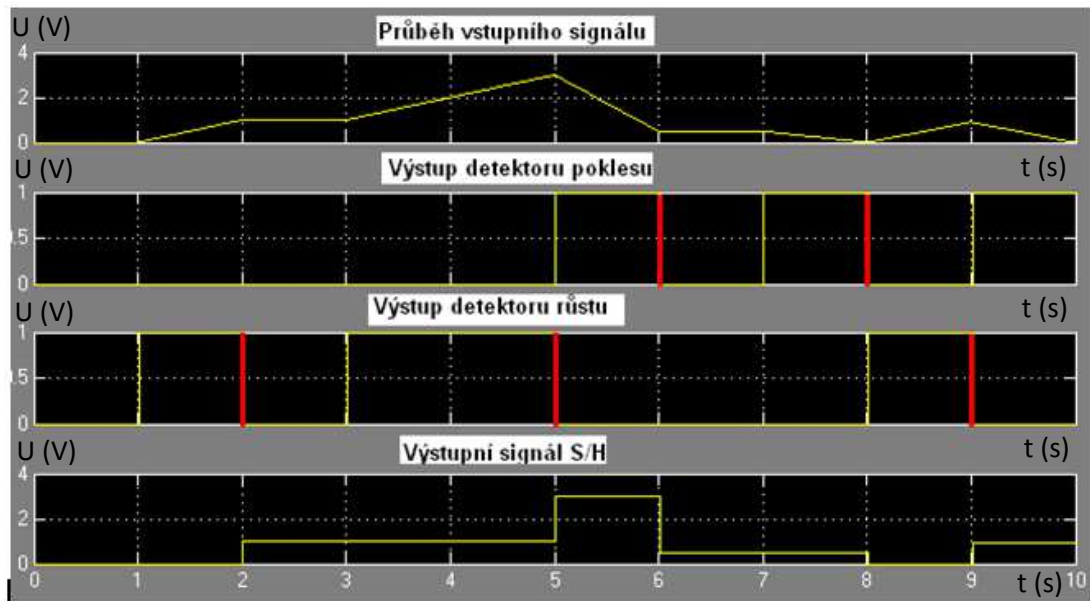
Obr. 8.10: Průběhy proudů proudové odečítačky

8.3.5 Sample and hold obvod

Funkci sample and hold obvodu je možné demonstrovat na následujícím obvodu a na výstupním průběhu signálu ze S/H obvodu. (Obr. 8.11)



Obr. 8.11: Obvod pro testování funkce S/H obvodu



Obr. 8.12: Průběhy S/H obvodu

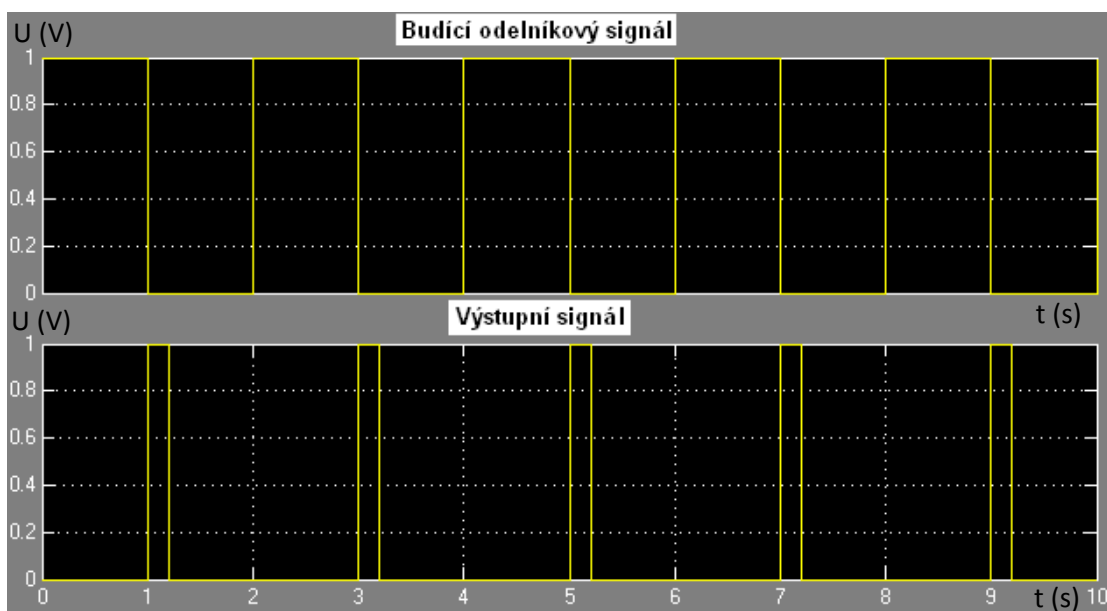
Na vstup S/H obvodu je přiváděn vstupní signál (v ovládacím obvodě se jedná o výstupy z převodníků proud/napětí). Je-li na ovládací vstup S/H obvodu přivedena sestupná hrana (v průbězích na Obr. 8.12 zvýrazněny červeně), dojde k zapamatování hodnoty vstupního signálu, která se posléze objeví na výstupu S/H obvodu. Tato hodnota se na výstupu udrží do té doby, než se na ovládací S/H objeví další sestupná hrana. Na obrázku 8.12 dále si můžeme všimnout, že pokud vstupní signál má nulovou nebo konstantní hodnotu jsou oba detektory růstu/poklesu v nečinnosti.

Činnost je možné pro náš případ popsat následovně: v čase $t = 1$ s začne velikost vstupního signálu lineárně růst, tuto změnu zachytí detektor růstu, který na výstupu do času $t = 2$ s generuje logickou 1. Od času $t = 2$ s má signál konstantní hodnotu 1,5 V a detektor růstu na to reaguje tak, že generuje logickou 0. V čase $t = 2$ s tedy dochází ke změně z logické 1 na logickou 0, tedy je generována sestupná hrana, která uloží do S/H obvodu hodnotu vstupního signálu do doby, než se na jeho ovládací se opět objeví sestupná hrana, což odpovídá času $t = 5$ s. Toto samé platí pro i detektor poklesu. Ve výsledném obvodu jsou potom z výstupního signálu tohoto S/H obvodu vytvářeny odbarvovací/zabarvovací impulzy pomocí dalších částí obvodu.

8.3.6 Monostabilní klopný obvod

Monostabilní klopný obvod je takový obvod, na který když je přiveden řídicí signál, tak setrvá po určitou dobu v logické 1. Po uplynutí této doby se opět přeplojí do původního stavu. V programovém prostředí Matlab Simulink je možné čas setrvání výstupu obvodu

v logické 1 nastavit. V našem případě je ve výsledném obvodu použitý monostabilní klopný obvod spouštěn pomocí sestupné hrany signálu přivedeného na jeho vstup (Obr. 8.13) a délka setrvání obvodu v logické 1 odpovídá času, než se ustálí přechodový jev při interkalaci/deinterkalaci iontů Li^+ do aktivní vrstvy elektrochromního prvku.

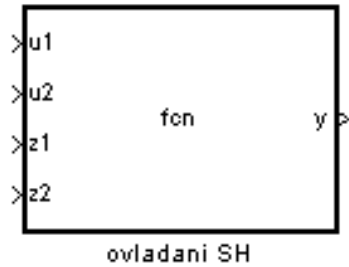


Obr. 8.13: Průběh signálů monostabilního klopného obvodu

8.3.7 Ovládání vstupního signálu S/H

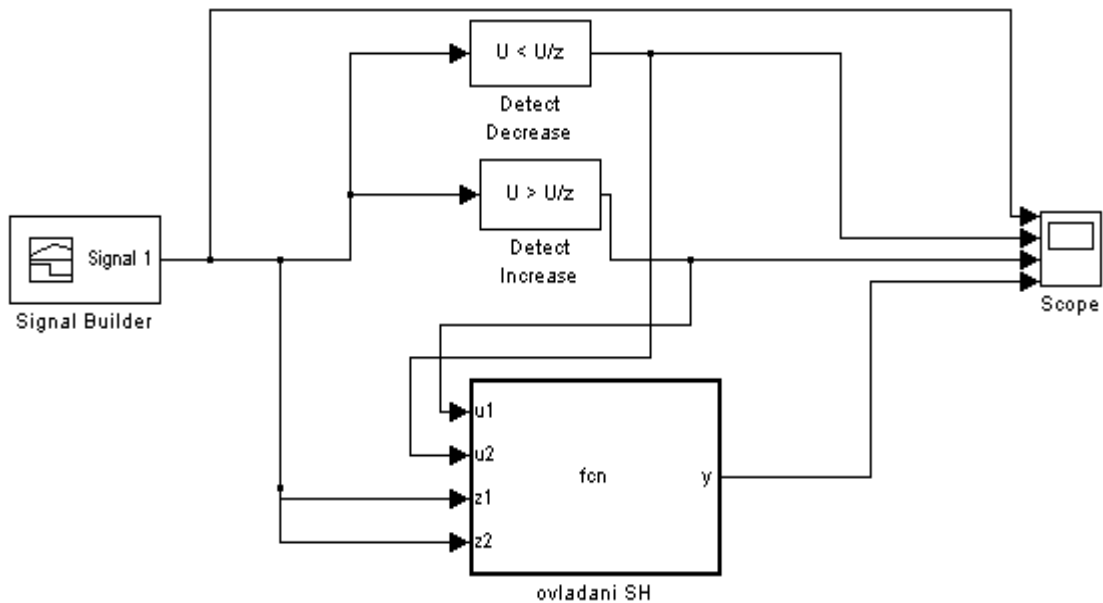
Nejpodstatnější částí ovládání obvodu pro zabarvení elektrochromního prvku je obvod pro ovládání signálu vstupujícího do S/H obvodu. V programovém prostředí Simulink jsem pro jeho ovládání použil blok Embdded Matlab Function (Obr. 8.14), do kterého jsem vložil následující zdrojový kód napsaný programem Matlab:

```
function y = fcn(u1,u2,z1,z2)
% This block supports an embeddable subs
% See the help menu for details.
if (u1== 0 && u2==0) | (u1== 0 && u2==0)
    y=0
elseif (u1==1 && u2==0)
    y=z1
elseif (u1==0 && u2==1)
    y=z2
else
    y=0
end
```



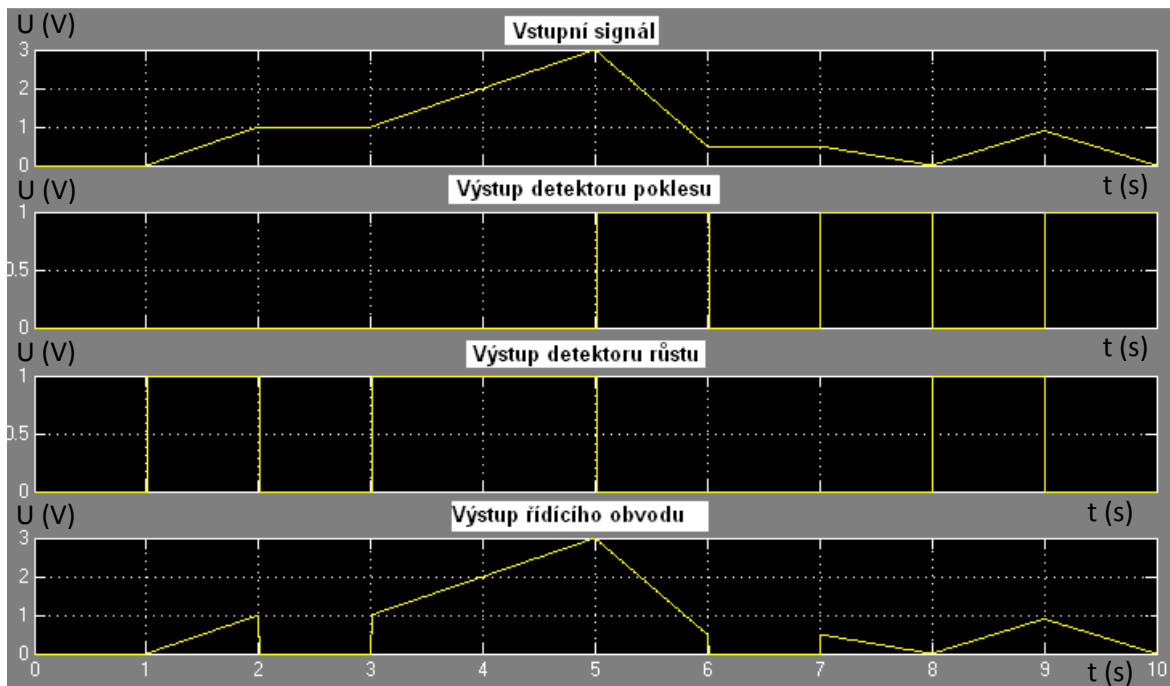
Obr. 8.14: Obvod ovládání vstupu S/H

Obvod obsahuje dva řídicí vstupy $u1$ a $u2$, dva signálové vstupy $z1$ a $z2$ a jeden signálový výstup y . Kód napsaný v programu Matlab používá příkazů pro větvení vstupní proměnné *if* a *elseif*. Funkci obvodu pro řízení vstupu S/H je možné vyzkoušet následujícím zapojením na obrázku 8.15 a následující průběhy na obrázku 8.16 potom popisují jednotlivé stavy obvodu.



Obr. 8.15: Obvod pro ověření funkce obvodu ovládání S/H

Na řídicí vstup $u1$ je připojen výstup detektoru růstu, na řídicí vstup $u2$ je připojen detektor poklesu a na signálové $z1$ a $z2$ vstupy je potom připojen externí budící zdroj. Budící zdroj je také připojen na vstupy detektorů růstu a poklesu.



Obr. 8.16: Průběhy jednotlivých vstupních a výstupních signálů

V první sekundě vstupního signálu je jeho hodnota rovna nule a detektory tak na svém výstupu generují logické 0. Je tedy splněna podmínka ve čtvrtém řádku kódu a na výstupu obvodu je tedy úroveň signálu rovna 0. Mezi první a druhou sekundou signál lineárně vzrůstá na hodnotu 1. V tomto případě detektor růstu generuje na svém výstupu logickou 1 a detektor poklesu logickou 0. Je tedy splněna podmínka v šestém řádku zdrojového kódu a na výstupu obvodu je tedy vzrůstající vstupní signál. Mezi 2 až 3 sekundou je hodnota konstantní a detektory opět generují na svém výstupu logickou 0, a tedy je opět splněna podmínka ve čtvrtém řádku zdrojového kódu a na výstupu obvodu má signál opět nulovou hodnotu. Mezi pátou a šestou sekundou začne úroveň budícího signálu klesat. Tuto skutečnost detekuje detektor poklesu a na svém výstupu generuje logickou 1. Detektor vzrůstu reaguje tak, že na svém výstupu generuje hodnotu 0. Je tedy splněna podmínka v osmém řádku zdrojového kódu a na výstupu se objevuje klesající vstupní signál.

8.3.8 Ovládání výstupu S/H

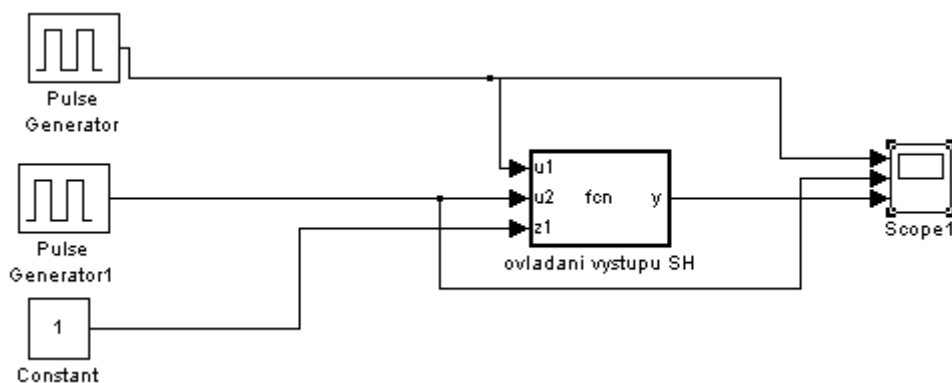
Pro ovládání výstupu S/H obvodu byl opět použit blok Embedded Matlab Function, do kterého byl vepsán následující kód:

```

function y = fcn(u1,u2,z1)
% This block supports an embeddable subset
% See the help menu for details.
if (u1== 1 && u2==0) | (u1== 0 && u2==1);
    y=z1;
else ;
y=0;
end;

```

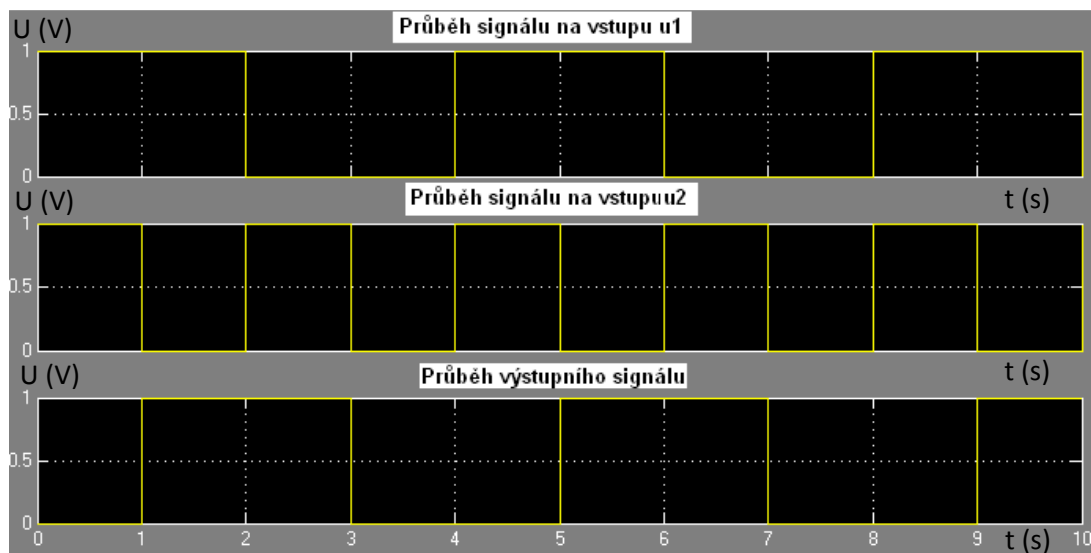
Obvod pro ovládání výstupu S/H má dva řídicí vstupy $u1$ a $u2$, jeden signálový vstup a signálový výstup. Funkčnost obvodu je možné ověřit na následujícím zapojení na obrázku 8.17.



Obr. 8.17: Obvod pro ověření funkce obvodu ovládání výstupu S/H

Na řídicí vstupy obvodu $u1$ a $u2$ jsou připojeny generátory impulzů, každý o jiné frekvenci. Na signálový vstup je potom připojen zdroj konstantní úrovně 1. Průběhy jednotlivých signálů na vstupech a na výstupu z obvodu jsou potom vyobrazeny na obrázku 8.18.

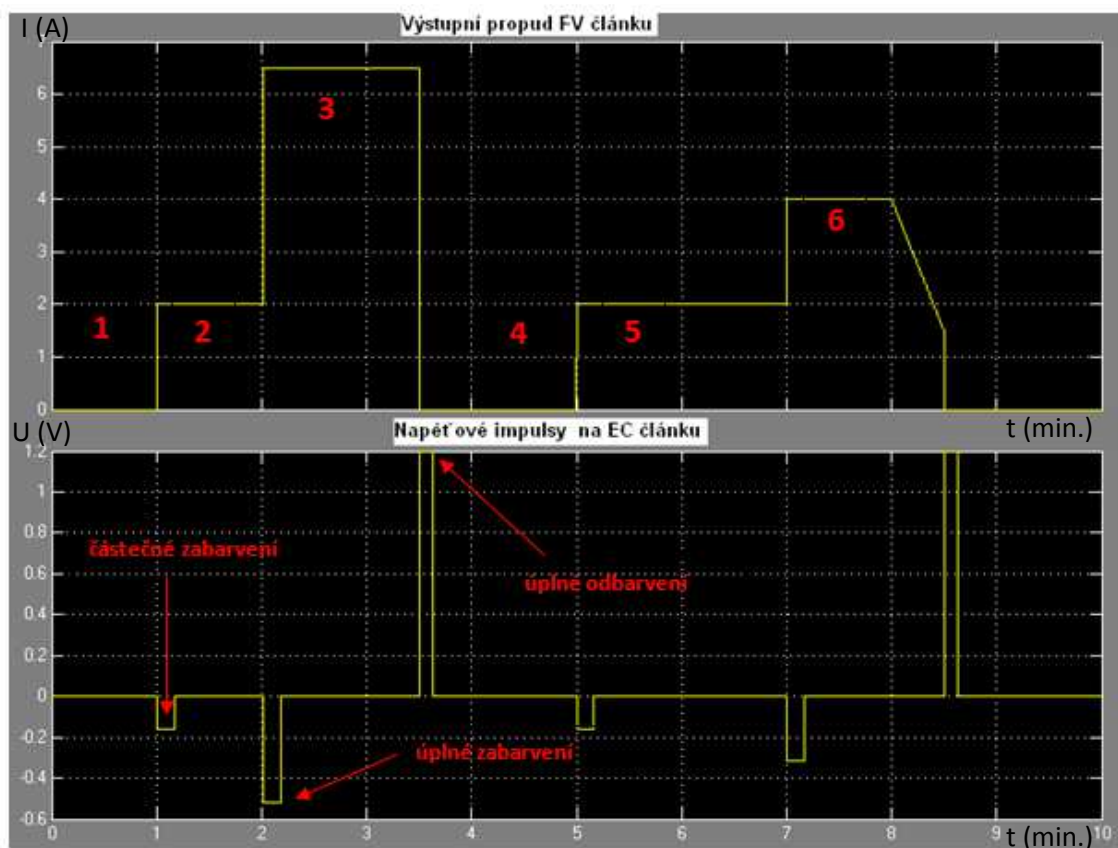
Chování obvodu bude popsáno v první periodě signálu na řídicím vstupu $u1$. V první sekundě má signál na $u1$ úroveň logické 1 a na $u2$ má signál také hodnotu odpovídající logické 1, není tedy splněna podmínka ve čtvrtém řádku zdrojového kódu obvodu a hodnota výstupního signálu je tak rovna nule (vstup je připojen k výstupu). Mezi první a druhou sekundou je hodnota signálu na $u1$ stále rovna logické 1, ale na $u2$ klesla již k logické 0. Je tedy splněna podmínka ve čtvrtém řádku a signál na výstupu obvodu má velikost 1. Mezi druhou a třetí sekundou je na $u1$ logická 0 a na $u2$ logická 1, je tedy splněna podmínka ve čtvrtém řádku a signál na výstupu obvodu má stále velikost 1. Mezi třetí a čtvrtou sekundou jsou oba signály v logické 0, není tedy splněna podmínka a hodnota výstupního signálu je rovna nule. Tento obvod se ve své podstatě chová jako omický člen NOR.



Obr. 8.18: Průběhy signálů na jednotlivých vstupech a na výstupu obvodu

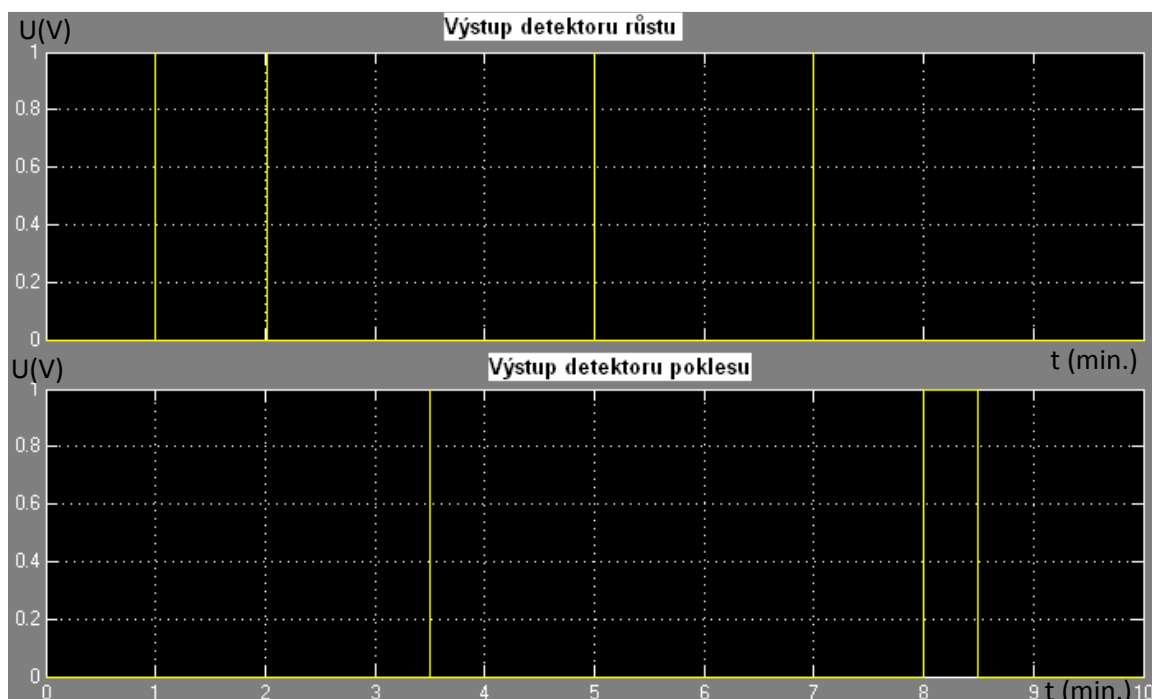
8.4 Celkový popis obvodu pro ovládání elektrochromního prvku

Doba vzorové simulace, na které je kompletně popsána funkce obvodu, je vzhledem k časové náročnosti volena na 10 minut.



Obr. 8.19: simulace skokových změn osvětlení FV článku

Výsledný obvod je aktivován pouze, dopadá-li na FV články záření o intenzitě větší než 200 Wm^{-2} , což v našem případě odpovídá výstupnímu proudu FV článku 1,2 A. Jako řídicí signály celého obvodu jsou použity signály z výstupů detektorů růstu a poklesu vstupního signálu. Tyto signály jsou posléze přiváděny do jednotlivých výše uvedených obvodů, kde jsou dále zpracovávány. Na obr. 8.19 máme příklad proudu generovaného FV článkem v rozmezí 10 minut a na obr. 8.20 potom příslušné řídicí signály z výstupů detektorů růstu a poklesu.



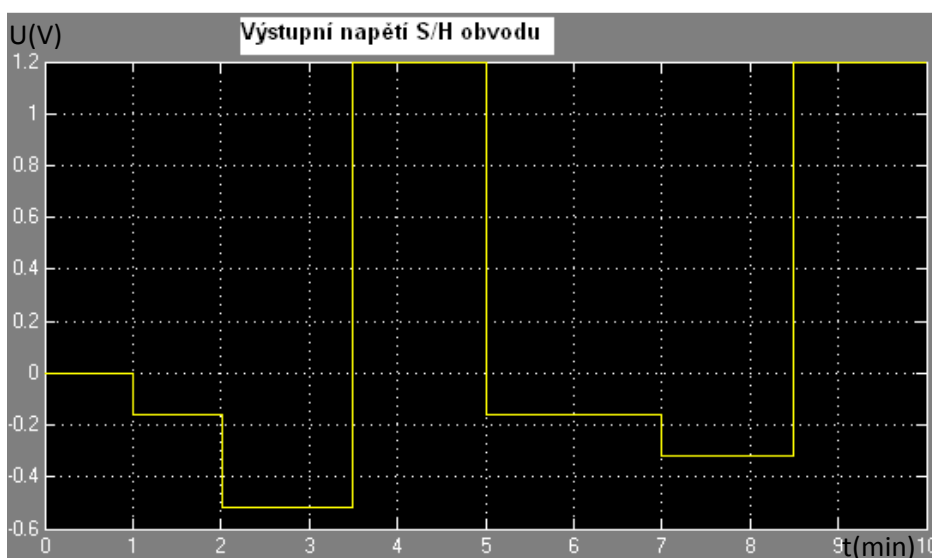
Obr. 8.20: Průběhy řídicích signálů

Výstupního proudu v prvním intervalu mezi nulou až první sekundou simulace na FV články nedopadá žádné sluneční záření a proud tekoucí do obvodu je roven nule. Není tak generován žádný řídicí signál a na aktivní vrstvu elektrochromního prvku není připojené žádné napětí. Na rozhraní 1. - 2. (v obr. 8.19 značené červenými číslicemi) intervalu dochází osvětlení článku určitou intenzitou, která vygeneruje proud o velikosti 2 A. Tato změna aktivuje detektor růstu, který generuje úzký obdélníkový signál s náběžnou (logická 1) a sestupnou hranou (návrat na logickou 0), protože změna vstupní veličiny je skoková. Detektor poklesu na tuto změnu nereaguje a na jeho výstupu je stále stav logické 0. Vygenerovaný řídicí impuls putuje na vstup S/H obvodu, ovládacího obvodu S/H a monostabilního klopného obvodu. Logická 1 aktivuje vstup $z1$ ovládacího obvodu S/H a na jeho výstupu se objeví hodnota napětí přivedená z U/I převodníku. Toto napětí následně putuje na vstup S/H obvodu. Následná sestupná hrana řídicího impulsu aktivuje S/H obvod a uloží do něj aktuální hodnotu

napětí, která v tomto případě odpovídá -0,159 V. Toto napětí je nyní na výstupu S/H obvodu (Obr. 8.21). Sestupná hrana řídicího impulsu dále aktivuje monostabilní klopný obvod, který na dobu 8 s^2 aktivuje obvod ovládání výstupu S/H a na výstupu obvodu pro ovládání elektrochromního prvku se objeví záporný impuls o délce trvání 8s a napěťové úrovni -0,159 V.

Tento impuls je následně přiveden na aktivní vrstvu a způsobí její částečné zbarvení, jelikož záporné napětí do ní interkaluje kladné ionty Li^+ z elektrolytu.

V následujícím rozhraní intervalů 2 a 3 (obr. 15) se stejný cyklus opakuje jen s tím rozdílem, že zde je již FV článek osvětlen na plnou hodnotu ($E = 100\text{ Wm}^{-2}$). Generuje tak výstupní proud o maximální velikosti 6,3 A a obvod tak na svém výstupu generuje napěťový impuls o velikosti -0,5 V a délce trvání 8 s. Dochází tak k úplnému zbarvení aktivní vrstvy.



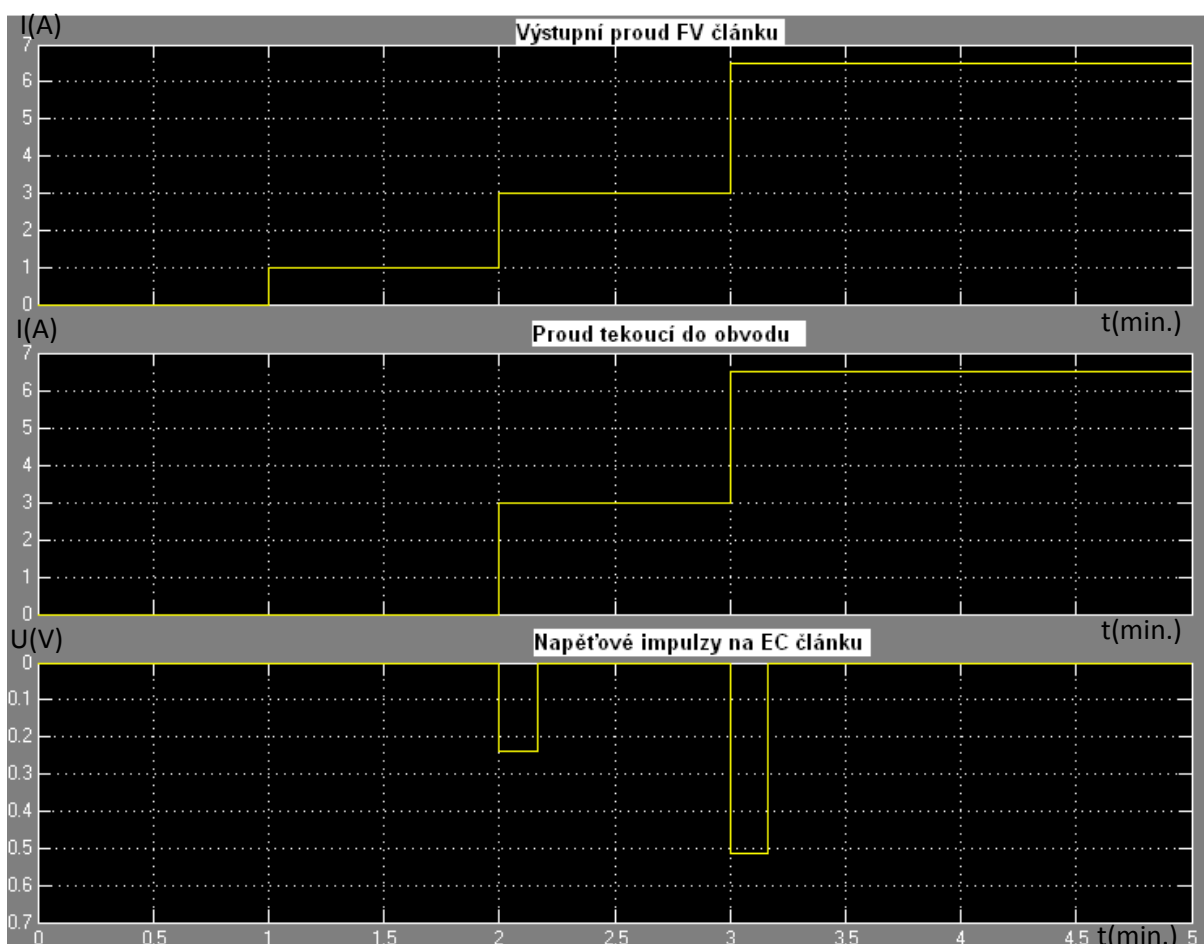
Obr. 8.21: Časová závislost průběhu výstupního napětí S/H obvodu

Na rozhraní 3. - 4. intervalu na obrázku 8.19 dochází k náhlému úplnému zastínění fotovoltaického článku. Fotovoltaický článek přestane generovat proud a výstupní proud je nyní roven 0. Tuto změnu v chování fotovoltaického článku detekuje detektor poklesu vstupního signálu a na svém výstupu aktivuje řídicí signál (Obr. 8.20). Jako v předchozím případě se jedná o úzký obdélníkový signál s náběžnou a sestupnou hranou. Náběžná hrana v tomto případě aktivuje vstup z2 obvodu pro řízení S/H obvodu. Jelikož je proud roven nule, nedochází v proudové odčítačce k žádnému odečtu proudů a na jejím výstupu bude 6,3 A. Tento proud je převeden pomocí převodníku I/U na napětí o velikosti 1,2 V, a to je posléze přivedeno na vstup S/H obvodu. Sestupná hrana řídicího signálu uloží velikost napětí do S/H

² V publikaci [25] je pro případ naší aktivní vrstvy WO_3 doba zbarvení 8s

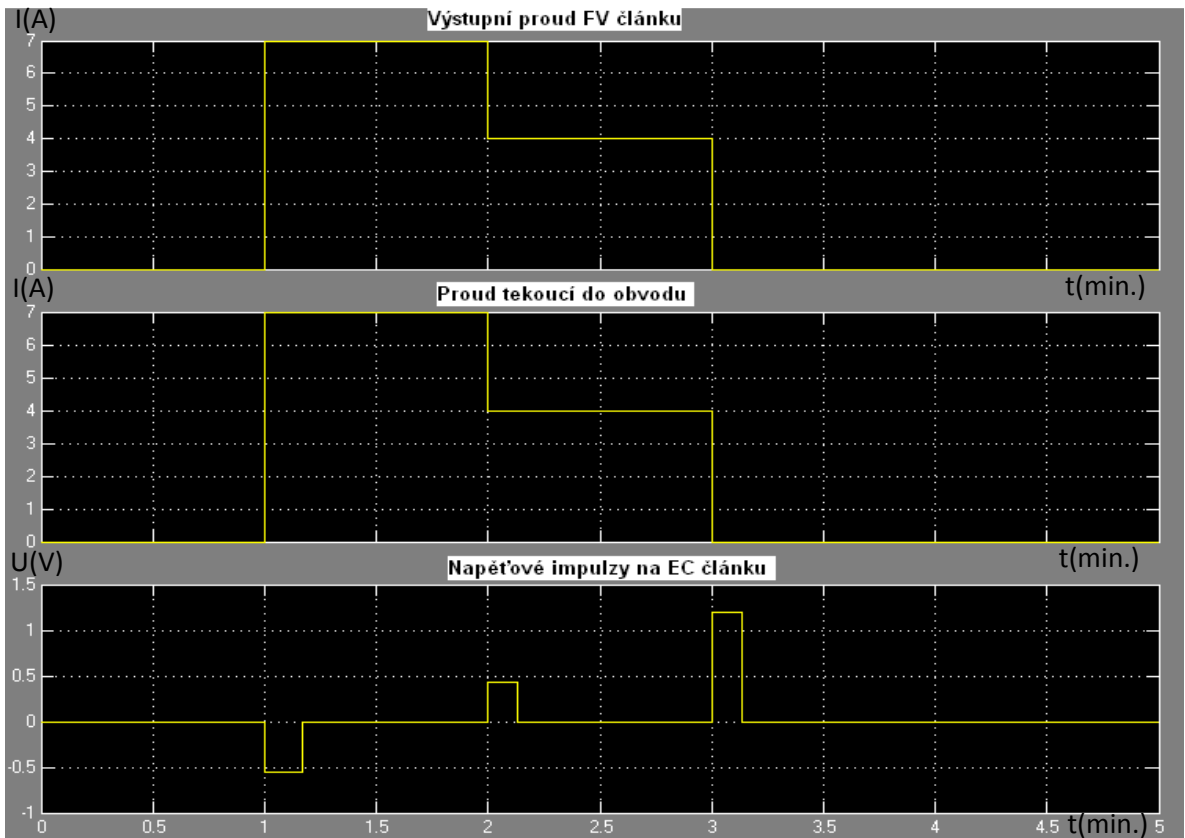
obvodu a současně aktivuje monostabilní klopný obvod. Výstupní signál monostabilního klopného obvodu posléze aktivuje obvod pro řízení S/H obvodu a na výstupu se objeví kladný odbarvovací impulz délky 10 s³ a o velikosti 1,2 V. Tento kladný impulz je posléze přivedený na aktivní vrstvu a způsobí deinterkalaci Li⁺ z aktivní vrstvy zpět do elektrolytu. Dochází tak k úplnému odbarvení aktivní vrstvy a ITO sklo je průhledné. V následném čase se tyto cykly postupně opakují.

8.4.1 Různé příklady proudových průběhů z výstupu FV článku

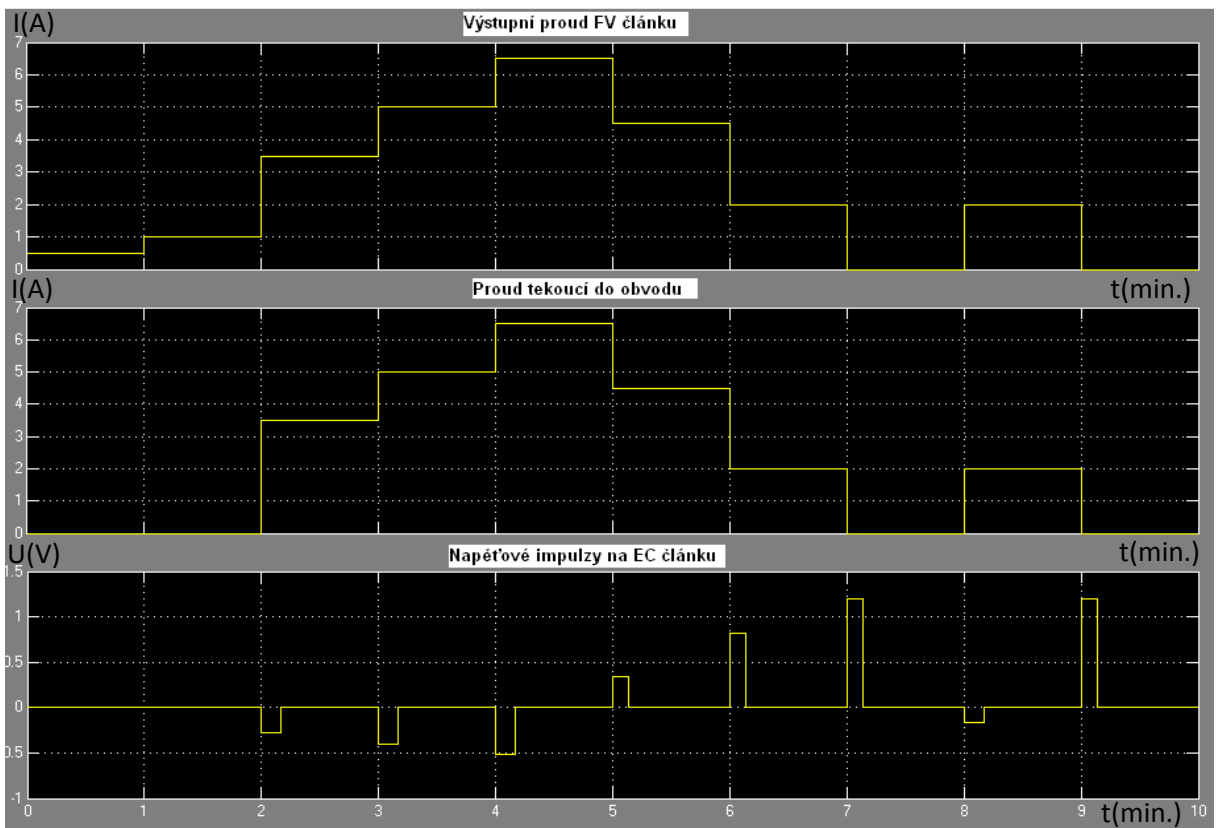


Obr. 8.22: Postupně zvyšující se proud FV článku

³ V publikaci [25] je pro případ naší aktivní vrstvy WO₃ doba odbarvení 10s.



Obr. 8.23: Postupně klesající proud FV článku



Obr. 8.24: Různě osvětlený FV článěk

9 Závěr

V první polovině praktické části této práce jsem se pokusil vytvořit dva druhy aktivních vrstev TiO_2 a WO_3 .

Jako první jsem se pokusil vytvořit aktivní vrstvu WO_3 z práškového wolframu. Pro přípravu aktivní vrstvy WO_3 jsem použil celkem 3 postupy. Z těchto 3 postupů se osvědčil pouze jeden, ze kterého vznikl vzorek č. 3. U zbylých dvou dosahovaly depoziční proudy značných hodnot, a tak se na nich nevytvořila téměř žádná aktivní vrstva a nebyly prokázány žádné elektrochromní vlastnosti. Na základě vzorku č. 3 byly vytvořeny ještě další 3 vzorky nadeponovaných skel. Jeden vzorek byl zhotoven z roztoku přefiltrovaného přes filtrační papír, druhý vzorek byl zhotoven z roztoku, který nebyl filtrován a třetí z roztoku, kde při jeho přípravě byla použita ledová kyselina octová. U těchto tří vzorků byly potom za pomoci spektrofotometru a potenciostatu zkoumány interkalační vlastnosti při vlnové délce 550 nm. Interkalační vlastnosti jednotlivých zhotovených vzorků po prvním voltametričtém cyklu jsou shrnuty do následující tabulky 9.1.

Název vzorku	Interkalace			Deinterkalace	
	U(V)	I(mA)	T(%)	U(V)	T(%)
Vzorek z kyseliny octové bez přefiltrování	-0,5	-2,889	59,063	1,5	92,065
Vzorek z přefiltrované kyseliny octové	-0,5	-5,379	42,509	1,5	79,247
Vzorek z ledové kyseliny octové	-0,5	-3,943	59,470	1,5	80,848

Tab. 9.1: Porovnání vlastností nadeponovaných WO_3 vrstev

Z tabulky je zřejmé, že nejmenší optickou propustnost na dané vlnové délce při interkalaci vykazuje aktivní vrstva zhotovená z roztoku s přefiltrovanou kyselinou octovou a tudíž je do ní interkalováno nejvíce iontů Li^+ . Nejméně iontů Li^+ se potom interkaluje do aktivní vrstvy zhotovené z kyseliny octové bez přefiltrování, protože její optická propustnost je největší. Při deinterkalaci nejlépe propouští světlo na dané vlnové délce vrstva zhotovená z kyseliny octové bez přefiltrování a nejhůře potom vrstva z přefiltrované kyseliny octové. Z jednotlivých časových závislostí optické propustnosti je také zřejmé, že s počtem cyklů se optická propustnost u všech tří vzorků zvětšuje.

Pro zhotovení vrstvy TiO_2 jsem celkově vyzkoušel dvě metody. U obou metod byla aktivní elektrochromní vrstva deponována z tekutého roztoku TiCl_3 v ochranné dusíkové atmosféře. U první metody jsem zvolil přímo depoziční potenciály. Depoziční potenciály byly 0,5V 0,75V 1V a 1,25 V. Jelikož je roztok TiCl_3 značně kyselý (jeho PH dosahuje téměř 0), bylo nutné do něj přimíchat zásaditý vodný roztok CH_3COOH , aby se PH depozičního

roztoku alespoň zvýšilo na 2,5. I přes přidání značného množství zásaditého roztoku do TiCl_3 se mi nepodařilo zvýšit jeho PH alespoň na 2,5, a tak se depozice aktivních TiO_2 vrstev nezdařila. Při interkalaci iontů Li^+ jsem nepozoroval žádné optické změny.

Z toho jsem usoudil, že předchozí potenciály nejsou vhodné pro depozici, a tak jsem pokusil najít optimální depoziční potenciál pomocí QCM vah. Z analýzy pomocí QCM váhy mi vyplynulo, že nejvhodnější depoziční potenciál je 0,65 V, jelikož v QCM diagramu byl při tomto potenciálu největší váhový přírůstek. Při tomto potenciálu jsem opět zkusil depozici aktivní TiO_2 vrstvy. Bohužel i přes nalezení optimálního potenciálu se opět nepodařilo nadeponovat aktivní vrstvu TiO_2 . Opět se mi nepodařilo zvýšit PH depozičního roztoku alespoň na 2,5, i když jsem přidal značné množství vodného zásaditého roztoku CH_3COOH . PH depozičního roztoku se téměř nezměnilo. Po elektrodepozici se na ITO substrátech jsem opět nepozoroval žádné optické změny.

Z výše uvedených závěrů vyplývá, že není možné porovnat elektrochromní chování obou vrstev. Jediné možné porovnání je, že vrstva WO_3 se pomocí elektrodepozice z roztoku lépe zhotovuje než vrstva TiO_2 .

Ve druhé polovině praktické části této práce jsem se pokusil vytvořit systém propojení elektrochromního prvku s fotovoltaickým článkem a následně jsem zvoleným softwarovým prostředím tento systém simuloval. Jelikož jsou v současné době na fakultě vytvářeny prvky zhruba o maximální velikosti 5 x 2 mm, volil jsem jako možné napájení EC prvku křemíkovou destičku o rozměrech 12 x 12 cm, jelikož její výkon dostačuje pro řízení zabarvení EC prvku.

Simulaci výsledného zapojení jsem provedl v softwarovém prostředí Matlab Simulink. Výsledný obvod provádí převod proud/napětí a reverzaci napětí přiloženého na EC prvek. Prostředí Simulink jsem volil z toho důvodu, protože bylo pro mě nejdostupnější. Výhodou simulování v tomto systému byla jeho jednoduchost, jelikož jednotlivé použité bloky jsou již přímo předdefinované a nastavují se pouze jejich vlastnosti. Není tudíž potřeba uvažovat jejich vnitřní strukturu. Nevýhodou tohoto prostředí je, že simulace jsou značně časově náročné (odsimulování 10 s trvá téměř půl hodiny) a je nutné správně nastavit simulační parametry, jinak dochází ke značnému zkreslení výsledků. Jelikož není známé zapojení jednotlivých bloků, bylo by nutné při praktické realizaci systému převést navržený obvod do nějakého obvodového simulátoru (OrCad, P-Spice nebo MicroCap), kde by jednotlivé bloky

systemu byly vytvořeny pomocí obvodových prvků a součástí, a pak by bylo možné provést praktické zhotovení zapojení systému.

Použitá literatura

- [1] **Viková, M.** *Kolorimetrie funkčních barviv*. Liberec : TUL Liberec, 2009. str. 120.
- [2] **Svoboda, V.** *Studium elektrochemické inzerce kationů do oxidů přechodových kovů*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. str. 105.
- [3] **Janov, P.** *Tenké vrstvy oxidu titaničitého připravené elektrochemickou cestou*. Brno : VUT Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. str. 56.
- [4] **Jakubis, I.** *Příprava tenkých vrstev oxidu titanu*. Brno : VUT Brno, Fakulta elektrotechniky a telekomunikačních technologií, 2011.
- [5] **Pelčák, V.** *Tenké transparentní vrstvy pro elektrochromní součástky*. BRNO : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. str. 44.
- [6] **Mácalík, M.** *Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. str. 21.
- [7] **Libra, M.** *ITO – tenké vrstvy pro elektrotechniku*. [Online] 7 2003. http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25484.
- [8] **Fejfar, A.** *Fotovoltaické články pro využití sluneční energie*. Praha : Fyzikální ústav AV ČR, 2011.
- [9] **Heřman, J a Patera, J.** *Fotovoltaika*. místo neznámé : Praha, 2009.
- [10] **Horák, I.** *Solární systémy*. Ostrava : VŠB, Fakulta elektrotechniky a informatiky, 2010.
- [11] **Vaněk, J.** *Alternativní zdroje energie*. Brno : Vysoké učení technické v Brně: Fakulta elektrotechniky a informatiky, 2009.
- [12] **Voves, J.** *Fyzika polovodičových součástek*. Praha : ČVUT, Fakulta elektrotechnická, 1997.
- [13] **Jiricek, I.** *Fotovoltaické elektrárny - učební text*. Praha : VŠCHT, 2009.
- [14] **Roček, R.** *Modifikace měřicího pracoviště pro měření solárních článků*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009.
- [15] **Dus, O.** *Vliv zastínění na parametry solárních modulů*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. str. 51.
- [16] **Hofman, J.** *Měřicí systém pro sledování efektivity fotovoltaického panelu*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechnická a komunikačních technologií.
- [17] **Kocourková, L.** *Příprava porézních elektrod*. Pradubice : Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko - technologická, 2012.

- [18] **Ekrt, O.** *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory.* [Prezentace] VŠCHT Praha : autor neznámý, 2012.
- [19] **Podaný, P.** *Tenké vrstvy - aplikace, metody přípravy, hodnocení vlastností.* [Prezentace] ZČU FEL Plzeň : autor neznámý, 2006.
- [20] **Olomouc, Universita Palackého.** *Cyklycká voltametrie.* [Učební text] Olomouc , 2008.
- [21] **Janderka, P.** *Cyklická voltametrie.* [Prezentace] Masarykova universita, Brno , 2007.
- [22] *Is quartz crystal microbalance really a mass sensor?* **V.M., Mecea.** 7, QCM Laboratory, Guddvugen 16, 175 47 Jurfualla, Sweden : Sciencedirect, 2006.
- [23] *METODA QCM-D DOBÝVÁ JEDEN OBOR ZA DRUHÝM.* **ZIMA J., ELEDER P.** 5, Praha : Chromespect, 2012.
- [24] **S, Bártová.** *ANALYSIS OF SOLAR RADIANCE.* Vysoké Učení Technické v Brně : VUT Brno, 2010.
- [25] *Interkalace Li⁺ iontů do elektrodeponované.* **Macalík, Mohelniková, Špičák, Sedlaříková, Vondrák.** 6, Vysoké učení technické v Brně, Elektrotechnická fakulta : Elektrevue, 2010, Sv. 12.

Seznam obrázků

Obr. 2.1: Inteligentní okno	- 11 -
Obr. 2.2: Ukázka struktury elektrochromního prvku [5]	- 12 -
Obr. 2.3: Reakce vrstvy WO ₃ při inzerci iontů [4]	- 13 -
Obr. 2.4: Princip elektrochromního procesu při použití katodických sloučenin [6]	- 14 -
Obr. 2.5: Zabarvení elektrolytu	- 15 -
Obr. 3.1: Jeden z prvních fotovoltaických systémů [8]	- 20 -
Obr. 3.2: Vývoj účinnosti fotovoltaických článků [11]	- 21 -
Obr. 3.3: Interakce záření s polovodičem [13]	- 21 -
Obr. 3.4: Pásový diagram P-N přechodu [9]	- 22 -
Obr. 3.5: Základní uspořádání fotovoltaického článku [8]	- 22 -
Obr. 3.6: VA charakteristika fotodiody [8]	- 23 -
Obr. 3.7: Spektrum slunečního záření [9]	- 24 -
Obr. 3.8: Náhradní schéma fotovoltaického článku [14]	- 24 -
Obr. 3.9: VA charakteristika ideálního a skutečného FV článku [13]	- 25 -
Obr. 3.10: FV článek z monokrystalického křemíku [10]	- 27 -
Obr. 3.11: FV z polykrystalického křemíku [10]	- 27 -
Obr. 3.12: Struktura PERL s minimální odrazivostí	- 28 -
Obr. 3.13: Pružný FV článek druhé generace [14]	- 29 -
Obr. 3.14: Tandemový FV článek	- 30 -
Obr. 4.1: Chemické deponování tenkých vrstev [3]	- 31 -
Obr. 4.2: Metoda spin-coating [18]	- 32 -
Obr. 4.3: Metoda dip-coating [18]	- 33 -
Obr. 4.4: Magnetronové naprašování [19]	- 35 -
Obr. 5.1: Příklad voltogramu [21]	- 36 -
Obr. 5.2: Potenciostat [21]	- 37 -
Obr. 6.1: Typický krystalový rezonátor používaný pro měření [22].	- 38 -
Obr. 6.2: Princip QCM [23]	- 38 -
Obr. 7.1: Výsledný vzorek 1	- 39 -
Obr. 7.2: Výsledný vzorek 2	- 40 -
Obr. 7.3: Výsledný vzorek 3	- 41 -
Obr. 7.4: Průběhy proudů při depozici vzorku 3	- 42 -
Obr. 7.5: ITO skla s nedeponovanými aktivními vrstvami	- 42 -
Obr. 7.6: Interkalace iontů Li ⁺ do aktivní vrstvy	- 43 -
Obr. 7.7: Zabarvení aktivní vrstvy u vzorku 3 neočištěného vodou	- 44 -
Obr. 7.8: Částečně odbarvená aktivní elektrochromní vrstva	- 44 -
Obr. 7.9: Znárodnění voltogramu pro všechny 3 nové vzorky	- 45 -
Obr. 7.10: Voltogram pro 3 cykly pro vzorek z ledové kyselinou octovou	- 45 -
Obr. 7.11: Voltogram pro vzorek z kyseliny octové bez filtrace pro 3 cykly	- 46 -
Obr. 7.12: Voltogram pro vzorek z kyseliny octové po filtraci pro 3 cykly	- 46 -
Obr. 7.13: Závislost optické propustnosti jednotlivých vzorků na čase	- 47 -
Obr. 7.14: Závislost optické propustnosti jednotlivých vzorků na napětí	- 47 -

Obr. 7.15: Mnohonásobně zvětšený povrch aktivní vrstvy.....	- 48 -
Obr. 7.16: Plošné rozložení jednotlivých chemických prvků	- 49 -
Obr. 7.17: Příprava roztoku pro depozici TiO ₂ vrstvy	- 50 -
Obr. 7.18: Průběhy depozičních proudů při různých potenciálech	- 51 -
Obr. 7.19: Průběh QCM	- 52 -
Obr. 7.20: Průběh proudu při depozičním napětí 0,65V	- 53 -
Obr. 8.1: Propojení FV článku s elektrochromním prvkem	- 54 -
Obr. 8.2: Denní diagram intenzity světelného záření pro jednotlivé měsíce v roce [24]....	- 55 -
Obr. 8.3: V-A charakteristika zvolené Si destičky v závislosti na osvětlení.	- 55 -
Obr. 8.4: Zabarvení a odbarvení aktivní vrstvy	- 56 -
Obr. 8.5: Koncepce obvodu pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku	- 56 -
Obr. 8.6: Výsledné zapojení pro ovládání zabarvení elektrochromního prvku	- 57 -
Obr. 8.7: Časový signálu detektoru růstu	- 58 -
Obr. 8.8: Časový signálu detektoru poklesu	- 58 -
Obr. 8.9: Průběhy převodníků proud/napětí.....	- 59 -
Obr. 8.10: Průběhy proudů proudové odečítačky	- 60 -
Obr. 8.11: Obvod pro testování funkce S/H obvodu.....	- 60 -
Obr. 8.12: Průběhy S/H obvodu	- 61 -
Obr. 8.13: Průběh signálů monostabilního klopného obvodu	- 62 -
Obr. 8.14: Obvod ovládání vstupu S/H	- 63 -
Obr. 8.15: Obvod pro ověření funkce obvodu ovládání S/H	- 63 -
Obr. 8.16: Průběhy jednotlivých vstupních a výstupních signálů.....	- 64 -
Obr. 8.17: Obvod pro ověření funkce obvodu ovládání výstupu S/H.....	- 65 -
Obr. 8.18: Průběhy signálů na jednotlivých vstupech a na výstupu obvodu	- 66 -
Obr. 8.19: simulace skokových změn osvětlení FV článku	- 66 -
Obr. 8.20: Průběhy řídicích signálů	- 67 -
Obr. 8.21: Časová závislost průběhu výstupního napětí S/H obvodu	- 68 -
Obr. 8.22: Postupně zvyšující se proud FV článku	- 69 -
Obr. 8.23: Postupně klesající proud FV článku	- 70 -
Obr. 8.24: Různě osvětlený FV článek	- 70 -

Seznam Tabulek

Tab. 2.1: Typy barevných změn (chromismů) a jejich aplikace [1]	- 10 -
Tab. 7.1: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků v aktivní vrstvě WO ₃	- 48 -
Tab. 9.1: Porovnání vlastností nadeponovaných WO ₃ vrstev	- 71 -