Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи

Лебедев Сергей Олегович



ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

Специальность 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Русинов Л.А.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 5

ГЛАВА 1 ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ УСТРОЙСТВА, МЕТОДЫ ИХ ДИАГНОСТИКИ И УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ..... 14

1.1 Этапы развития электрохромной отрасли 14

1.2 Строение и свойства электрохромных устройств..... 17

1.3 Методы изготовления субмикронных электрохромных покрытий с контролируемой микроструктурой 20

1.4 Электролиты для электрохромных устройств 22

1.5 Целевые электрооптические параметры электрохромных устройств..... 24

1.6 Методы диагностики электрохромной продукции..... 26

1.7 Методы контроля состояния электрохромных устройств 28

1.8 Технические средства контроля состояния электрохромных устройств 33

1.9 Выводы по главе 1. Постановка цели исследования 36

ГЛАВА 2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ..... 39

2.1 Функциональное описание электрооптических процессов в электрохромных устройствах 39

2.2 Проверка адекватности математической модели на тестовых электрохромных устройствах с различными технологическими особенностями изготовления ... 49

2.3 Оценка влияния температуры на коэффициенты математической модели.. 62

2.4 Оценка фазового состава электрохромного материала по коэффициентам математической модели..... 80

2.5 Выводы по главе 2..... 90

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНЫХ, АЛГОРИТМИЧЕСКИХ И ПРИБОРНЫХ СРЕДСТВ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ 91

3.1 Разработка приборных средств..... 91

3.2 Разработка программного обеспечения для микроконтроллера..... 100

3.3 Программа для автоматизированной диагностики и управления параметрами электрохромных устройств 103
3.4 Достоверность получаемых экспериментальных данных 108
3.5 Алгоритмическое и схемотехническое решение для компенсации переходных процессов при контроле электрохромных устройств..... 113
3.6 Алгоритмическое и схемотехническое решение для компенсации краевого эффекта при контроле крупногабаритных электрохромных устройств..... 116
3.7 Выводы по главе 3..... 120
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ..... 122
4.1 Метод неразрушающего контроля качества электрохромных изделий..... 122
4.2 Экспериментальное подтверждение достоверности и значимости предложенного метода контроля качества 123
4.3 Выводы по главе 4..... 127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 131
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в АО «Октогласс»..... 153
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в ООО «Фотофизикс»..... 155
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663357 158
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663124 159
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Патент на изобретение № 2758579..... 160
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021664079 161
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663924..... 162

ПРИЛОЖЕНИЕ И Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617962 163

ПРИЛОЖЕНИЕ К Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617958 164

ПРИЛОЖЕНИЕ Л Патент на изобретение № 2864674..... 165

ПРИЛОЖЕНИЕ М Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025662023 166

ПРИЛОЖЕНИЕ Н Патент на изобретение № 2839673..... 167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Прогнозирование остаточного ресурса изделий является одной из важнейших задач технической диагностики, от решения которой зависят их эксплуатационная безопасность и экономическая эффективность. Для новых типов изделий, выполненных на основе функциональных материалов с изменяющимися свойствами, эта задача становится наиболее актуальной, поскольку традиционные методы контроля к ним зачастую неприменимы.

К таким изделиям относятся электрохромные устройства, представляющие собой многослойные электрохимические системы, способные обратимо изменять свои спектрально-оптические свойства под действием электрического тока. Благодаря своей способности регулировать световые и тепловые потоки, они рассматриваются как современный элемент энергоэффективных зданий и сооружений. Однако эксплуатация таких устройств сопровождается регулярной сменой полярности электропитания, что в свою очередь, приводит к деградации функциональных слоев и ограничивает их срок службы.

В связи с этим возникает потребность в методах контроля и диагностики, позволяющих оценивать техническое состояние ЭХУ без разрушения и за время, значительно меньшее, чем стандартные циклические испытания [9]. Также актуальной задачей является повышение достоверности контроля за счет снижения искажающего влияния переходных процессов и краевого эффекта, возникающих при испытаниях таких изделий. Необходимость решения вышеуказанных задач определяет актуальность диссертационной работы.

Степень разработанности темы исследования

Методология контроля ЭХУ, основанная на циклических испытаниях на разрушение, описана в российском и международном стандартах (ГОСТ Р 56759-2015, ASTM E2141-12) [3, 105]. В них регламентируются оптические и температурные диапазоны функционирования изделий и их эксплуатационный ресурс, а также приводятся основные параметры для оценки качества. В роли основного параметра используется электрохромная эффективность, которая

характеризуется отношением изменения оптической плотности к величине удельного электрического заряда. Однако в диссертационной работе Кириенко Д.А. было обнаружено, что электрохромная эффективность не всегда коррелирует, а иногда и полностью противоречит результатам оценки эксплуатационного ресурса по методу циклических испытаний. Это связано с тем, что в вышеперечисленных стандартах не учитывается влияние технологических особенностей изготовления изделия и режимов электрического воздействия на регламентируемые параметры. Также значительными недостатками существующей методологии является большая продолжительность диагностики и ограничения по площади диагностируемых образцов.

Эксплуатационный ресурс ЭХУ в значительной степени зависит как от технологических режимов их изготовления, так и от методов контроля их параметров. На сегодняшний день наиболее простым и распространенным методом является контроль при работе ЭХУ в гальваностатическом режиме, описанный в работах Ванникова А.В. и Маттьюза Дж. Этот метод предполагает подачу на ЭХУ тока стабилизированной плотности в пределах до 500 мкА/см^2 в безопасных диапазонах окислительно-восстановительного потенциала [48, 51]. Хотя такой подход позволяет снизить негативное влияние изменения полярности электропитания, он не решает проблему равномерного распределения плотности тока по активной площади крупногабаритных устройств. Частично эта проблема была решена в работах Брауна С.К. с помощью импульсных воздействий, однако его применение возможно только на ЭХУ с малой электрической емкостью [52, 53].

Объект исследования – методы и средства контроля и диагностики электрохромных устройств, основанные на анализе их электрооптических характеристик.

Предмет исследования – математическая модель электрооптических процессов, метод оценки технического, а также алгоритмические и приборные решения для средств контроля и диагностики электрохромных устройств.

Цель работы – повышение достоверности и оперативности контроля и диагностики электрохромных устройств на основе разработки электрооптических

методов и средств, обеспечивающих идентификацию структуры электрохромного материала, оценку технического состояния и прогнозирование остаточного ресурса изделий.

Идея работы – использование взаимосвязи электрических, оптических и температурных характеристик электрохромных устройств, регистрируемых в условиях компенсации переходных и краевых процессов, позволяет по результатам сокращённых испытаний идентифицировать структуру электрохромного материала, оценить техническое состояние и прогнозировать остаточный ресурс изделий, повышая достоверность и оперативность контроля и диагностики.

Задачи исследования:

1. Провести анализ существующих методов и средств контроля и диагностики электрохромных устройств, определить их ограничения и сформулировать требования к перспективным методам оценки технического состояния;

2. Исследовать электрооптические процессы в электрохромных устройствах и разработать математическую модель, устанавливающую взаимосвязь между электрическими, оптическими и температурными характеристиками изделий;

3. Разработать программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики и провести их экспериментальную апробацию на сериях электрохромных устройств;

4. Разработать метод оценки технического состояния и прогнозирования остаточного ресурса электрохромных устройств, обеспечивающий повышение оперативности контроля без ограничений по площади объекта.

5. Внедрить в опытную эксплуатацию разработанные электрооптические методы и средства контроля и диагностики состояния электрохромных устройств.

Научная новизна:

1. Разработана математическая модель обработки результатов регистрации вольтамперных и спектрально-оптических характеристик электрохромных устройств, отличающаяся введением коэффициентов, характеризующих связанную с ресурсом интенсивность интеркаляции ионов электролита в поверхностный слой

электрохромного материала и в его объем и обеспечивающих автоматизацию диагностики за счет идентификации фазового состава электрохромного материала и качественной оценки его однородности без проведения рентгенофазового анализа.

2. Разработаны программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики электрохромных устройств, включающие специализированные узлы формирования и регистрации процессов заряда-разряда приэлектродных областей и позволяющие повысить достоверность оценки технического состояния, а также увеличить эксплуатационный ресурс изделий за счёт снижения деградационного воздействия средства контроля на объект измерений.

3. Разработан метод оценки технического состояния электрохромных устройств, отличающийся введением коэффициента электрооптической стабильности, характеризующего степень изменения электрохромного материала относительно исходного состояния, что позволяет оперативно прогнозировать работоспособность и остаточный ресурс изделий различной площади.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды по пунктам:

1. Научное обоснование новых и совершенствование существующих методов, аппаратных средств и технологий контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующее повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды.

2. Разработка методологий прогнозирования работоспособности и остаточного ресурса изделий, направляющих оптимизацию методов, приборов, систем контроля и диагностирования изделий, повышение надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды.

3. Разработка, внедрение, испытания методов и приборов контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующих

повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды.

4. Разработка методического, математического, программного, технического, приборного обеспечения для систем технического контроля и диагностирования материалов, изделий, веществ и природной среды, экологического мониторинга природных и техногенных объектов, способствующих увеличению эксплуатационного ресурса изделий и повышению экологической безопасности окружающей среды.

6. Разработка математических моделей, алгоритмического и программно-технического обеспечения обработки результатов регистрации сигналов в приборах и средствах контроля и диагностики с целью автоматизации контроля и диагностики, подготовки их для внедрения в цифровые информационные технологии.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в разработке математической модели электрооптических процессов в электрохромных устройствах, основанной на совокупности оптического закона Бугера–Ламберта–Бера, электрохимических законов Фарадея и эмпирического уравнения Вант-Гоффа. Модель позволяет описывать интенсивность интеркаляции ионов электролита в поверхностный слой и в объем электрохромного материала, а также устанавливать взаимосвязь между удельными электрическими, оптическими и температурными характеристиками изделий.

Практическая значимость результатов исследования заключается в следующем:

1. Разработанная математическая модель позволяет автоматизировать диагностику электрохромных устройств, идентифицировать фазовый состав электрохромного материала по коэффициенту инициальных потерь (для WO_3: аморфная фаза соответствует $P_{\lambda 0} < 14$ мКл/см^2, кристаллическая - $P_{\lambda 0} > 20$ мКл/см^2) и качественно оценить однородность покрытия по коэффициенту объемных потерь без проведения рентгенофазового анализа (свидетельства о государственной

регистрации программы для ЭВМ № 2022617962, Приложение В, и № 2020663357, Приложение И).

2. Разработанные программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики электрохромных устройств позволяют повысить достоверность оценки технического состояния за счет снижения их деградационного воздействия, а также увеличить эксплуатационный ресурс изделий в среднем в 2 раза (патенты на изобретение № 2758579, Приложение Д, и № 2864674, Приложение Л; свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663124, Приложение Г, № 2021664079, Приложение Е, № 2021663924, Приложение Ж, и № 2025662023, Приложение М).

3. Разработанный метод оценки технического состояния позволяет спрогнозировать остаточный ресурс изделий и сократить время контроля с нескольких суток до 1 часа (патент на изобретение № 2839673, Приложение Н; свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617958, Приложение К). Достоверность прогноза подтверждена коэффициентом корреляции Пирсона 0,978.

4. Результаты диссертационной работы внедрены в опытную эксплуатацию АО «Октогласс» (акт о внедрении от 09.09.2026 г., Приложение А) и в ООО «Фотофизикс» (акт о внедрении от 22.09.2026 г., Приложение Б).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель обработки результатов регистрации вольтамперных и спектрально-оптических характеристик электрохромных устройств, базирующаяся на объединении законов Фарадея, Бугер-Ламберта-Бера и уравнения Вант-Гоффа, позволяющая автоматизировать диагностику изделий путем определения фазового состава и качественной оценки однородности электрохромного материала без проведения рентгенофазового анализа.

2. Программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики электрохромных устройств, включающие специализированные узлы формирования и регистрации процессов заряда-разряда приэлектродных областей, обеспечивающие снижение

деградационного воздействия и увеличение эксплуатационного ресурса изделий в среднем в 2 раза с повышением достоверности оценки технического состояния.

3. Метод оценки технического состояния электрохромных устройств, основанный на определении коэффициента электрооптической стабильности, характеризующего степень изменения электрохромного материала относительно исходного состояния и позволяющего прогнозировать остаточный ресурс изделий с сокращением времени контроля с нескольких суток до 1 часа.

Степень достоверности результатов исследования подтверждена проведенными экспериментальными исследованиями, математическим моделированием и подкреплена апробацией основных теоретических положений в статьях, докладах на научных конференциях, патентах на изобретение и свидетельствами о регистрации программы для ЭВМ. Полученные в диссертационной работе результаты не противоречат литературным данным, ранее представленным другими авторами.

Апробация результатов диссертации проведена на 9 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных; за последние 3 года принято участие в 2 научно-практических мероприятиях, в том числе на 1 международном:

1. Всероссийская научная конференция с международным участием «Традиции и Инновации», посвященная 191-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (27-29 ноября 2019 года, г. Санкт-Петербург);

2. X научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «NAUKA 0+» «Неделя науки – 2020» (с международным участием) (1-3 апреля 2020 года, г. Санкт-Петербург);

3. Международный семинар «Нанофизика и наноматериалы» (25-26 ноября 2020 года, г. Санкт-Петербург);

4. Всероссийская научная конференция с международным участием «Традиции и Инновации», посвященная 192-й годовщине образования Санкт-

Петербургского государственного технологического института (технического университета) (1-3 декабря 2020 года, г. Санкт-Петербург);

5. XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году «Неделя науки-2021» (с международным участием) (7-9 апреля 2021 года, г. Санкт-Петербург);

6. Всероссийская научная конференция с международным участием «Традиции и Инновации», посвященная 193-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (1-3 декабря 2021 года, г. Санкт-Петербург);

7. XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки-2023» (11-13 апреля 2023 года, г. Санкт-Петербург);

8. XIV научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых имени профессора, Лауреата Государственной премии СССР А.С. Дудырева «Неделя науки -2024. Творчество молодежи – будущему России» (с международным участием) (22-24 апреля 2024 года, г. Санкт-Петербург);

9. XX Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной науки» (10 марта 2025 года, г. Пенза).

Реализация результатов работы. Работа проводилась при поддержке грантов:

1. Грант УМНИК от Фонда Содействия инновациям (договор № 75ГУЭС8-D3/56411 с 21.12.2019 г. по 17.09.2021 г.);

2. Грант Президента Российской Федерации (договор № 459-м с 30.12.2020 г. по 31.08.2022 г.);

3. Грант Комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга (распоряжение комитета № 200 от 05.10.2021 г.).

Личный вклад автора. Автором получены исходные данные для анализа объекта, разработаны: математическая модель электрооптических процессов в электрохромных устройствах; программные, алгоритмические и приборные

средства автоматизированного контроля и диагностики; метод оценки технического состояния.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 18 печатных работах (пункты списка литературы № 15, 18, 20-22, 24, 25, 28, 30-35, 95, 98, 117, 136), в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 1 статье - в издании, входящем в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено 3 патента на изобретение и 7 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ (пункты списка литературы № 58, 59, 76, 80-86).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 151 наименование, и 12 приложений. Диссертация изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка и 16 таблиц.

ГЛАВА 1 ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ УСТРОЙСТВА, МЕТОДЫ ИХ ДИАГНОСТИКИ И УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ

1.1 Этапы развития электрохромной отрасли

На сегодняшний день обеспечение энергоэффективности и энергосбережения является одной из ключевых задач в мировой экономике. Это связано с ежегодно ускоряющимися климатическими изменениями и дефицитом энергетических ресурсов. Одним из способов решения данных проблем является модернизация архитектурного остекления, являющегося основным источником тепловых и энергетических потерь. Для этого в последние годы стали использоваться стекла с эмиссионными покрытиями, а также «умные» окна.

«Умные» окна – системы, способные регулировать световые и тепловые потоки в ответ на воздействие электрического напряжения, интенсивности светового потока, температуры и иных внешних воздействий [1]. Данные системы подразделяются на следующие виды [2]:

1. Приводимые в действие с помощью электричества (активные):

а) электрохромные (EC или electrochromic);

б) жидкокристаллические (LC или liquidcrystal);

в) с «взвешенными частицами» (SPD или suspended particle device).

2. Приводимые в действие без использования электричества (пассивные):

а) термохромные (меняют оптические характеристики под воздействием температуры);

б) фотохромные (меняют оптические характеристики под действием светового потока) [93];

в) газохромные (меняют оптические характеристики в газовой среде).

Активные «умные» окна востребованы в основном на рынке архитектурных окон, а пассивные – в качестве индикаторов и сенсоров. Из активных «умных» окон наиболее перспективными и многообещающими в XXI веке являются электрохромные устройства (ЭХУ) [43, 8].

Электрохромные устройства (ЭХУ) - многослойные электрохимические системы, способные обратимо изменять свои спектрально-оптические свойства под

действием электрического тока за счет протекания топохимических окислительно-восстановительных реакций [28].

Первое зарегистрированное изменение цвета за счет электрохимических реакций было сделано Кобосевым и Некрасовым в 1930 г. на основе WO_3 - покрытий. К 1942 г. Талмай получил патент на электрохромную печать — он называл ее «электролитической писчей бумагой». Данная бумага была предварительно пропитана частицами MoO_3 и WO_3, а сине-серое изображение формировалось за счет реакции переноса электронов при касании электродом писчей бумаги. В 1951 г. Бримм расширил работу Кобосева и Некрасова, добившись обратимого изменения цвета для соединения Na_xWO_3, погруженного в раствор серной кислоты. Чуть позже, в 1953 г., над обратимым обесцвечиванием WO_3 работал Краус [1].

Первой компанией, которая занялась коммерческим производством ЭХУ, было голландское подразделение Philips в начале 1960-х гг. Примерно в то же время Imperial Chemical Industries (ICI) в Великобритании инициировала масштабную программу по разработке ЭХУ [1].

В 1971 г. Бланк и Стаеблер получили электрохромный эффект, превосходящий своей интенсивностью большинство ранее известных. Они изготовили ЭХУ на основе кристаллического $SrTiO_3$. Однако первое полноценное строение ЭХУ, которое применяется и в настоящее время, было разработано Дебом в 1973 г. В качестве активного слоя он использовал покрытие на основе WO_3 погруженное в электролит [146].

Значительное развитие электрохромной отрасли за последние 90 лет связано с тем, что в отличие от других типов активных «умных» окон ЭХУ обладают следующими преимуществами [39]:

1. Работают в широком диапазоне длин волн.

2. Наиболее устойчивы к ультрафиолетовому излучению, а также к высоким и низким температурам.

3. Позволяют контролировать тепловые потоки в жилых помещениях, транспортных средствах и аэрокосмических системах.

Именно ЭХУ рассматриваются как наиболее перспективный путь создания «умных» окон, способных контролировать потоки тепловой и лучистой энергии в зависимости от изменения состояния окружающей среды.

Потенциал практической реализации и преимущества рабочих характеристик ЭХУ настолько велики, что сделали исследования в этой области одними из самых быстро развивающихся в мировой науке о материалах [43]. Это выражено в лавинном появлении на свет большого числа патентов и научно-исследовательских работ, направленных на усовершенствование методик получения электрохромных материалов и улучшения их рабочих характеристик [43].

ЭХУ имеют следующие области применения:

1. Архитектура и строительство [11, 4, 36, 37];

2. Автомобилестроение [94, 38, 87];

3. Преобразователи и модуляторы оптических сигналов [87, 88, 46, 44];

3. Аэрокосмическая область и авиация [114];

4. Военная техника [114, 6].

С каждым годом объем производства таких устройств неуклонно растет, и представляет собой по большей части архитектурные электрохромные окна [41]. Рост производства связан с распространением энергосберегающих технологий во многих развитых странах мира, таких как: США, Англия, Германия, Швеция, Япония, Корея и др. Из мировых стран по спросу и производству ЭХУ лидируют США. Спрос на этот вид продукции в них растет со скоростью 16% в год и за период с 2005 г. по 2015 г. составил 250% [40]. В таблице 1.1 представлена динамика развития мирового рынка электрохромных стекол. Рост производства электрохромных «умных» окон связан с ежегодным повышением требований к теплозащите зданий, в связи с чем становится актуальным вопрос об увеличении теплозащиты световых проемов, занимающих почти 20% площади ограждающих конструкций. Через световые проемы теряется до 50% тепловой энергии, идущей на отопление, что делает их основным источников теплопотерь.

Таблица 1.1 – Динамика мирового рынка ЭХУ [40]

Год	Электрохромные устройства (млн м^2)	Средняя цена за м^2 (долл.)	Доходность рынка (млн долл.)
2011	0,19	700,0	136,0
2012	0,35	609,0	213,5
2013	0,61	529,8	321,7
2014	0,96	461,0	443,9
2015	1,49	401,0	597,8
2016	2,30	348,9	800,9
2017	3,54	303,5	1072,2
2018	5,48	264,1	1446,3

Только в России ежегодно вводится в эксплуатацию порядка 35-40 млн м^2 общей площади жилья, а общий жилищный фонд страны составляет 2,7 млрд м^2. На нужды жилищно-коммунального хозяйства расходуется почти 20% от общего потребления энергоресурсов России, из которых большая часть идет на отопление. Таким образом, вопросы сокращения теплопотерь через светопрозрачные ограждения в строящихся и эксплуатируемых зданиях приобретают важнейшее значение [79].

Главным преимуществом ЭХУ по сравнению с другими видами активных «умных» окон является их функционирование в широком диапазоне длин волн, позволяющее регулировать не только световые, но и тепловые потоки, что обеспечивает минимизацию тепловых потерь жилых помещений и транспортных средств. Последние исследования в этой области показали возможность раздельного регулирования пропускания видимого света и ближнего инфракрасного излучения [39].

1.2 Строение и свойства электрохромных устройств

На сегодняшний день существует несколько основных типов ЭХУ: на основе неорганических тонкопленочных и органических материалов. Подробная классификация ЭХУ представлена на рисунке 1.1.

В общем случае ЭХУ на основе тонкопленочных материалов состоит из прозрачных подложек, проводящих слоев, электрохромных пленок (катода и анода) и электролита (рисунок 1.2).



Рисунок 1.1 – Классификация ЭХУ [134]

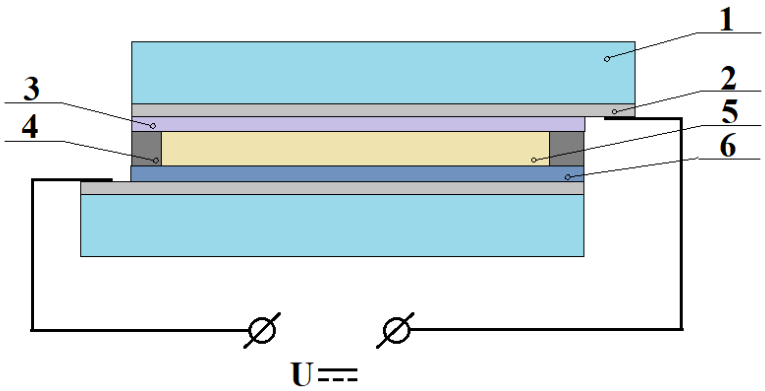


Рисунок 1.2 – Строение ЭХУ [133]: 1 – подложка; 2 – проводящий слой (100 – 150 нм); 3 – пленка электрохромного материала 1 (100 – 200 нм); 4 – диэлектрическая прокладка (200нм – 500 мкм); 5 – слой электролита; 6 – пленка электрохромного материала 2 (100-200 нм)

В качестве неорганических электрохромных материалов используют оксиды переходных металлов (таблица 1.2). В большинстве случаев электрохромизм основан на изменении электронных состояний молекул, в частности p- и d-электронных состояний, за счет индуцирования и потери электронов. Это явление происходит с окислительно-восстановительными активными состояниями, как и в аккумуляторных системах [2, 137, 143, 113].

Таблица 1.2 – Свойства наиболее распространенных неорганических электрохромных материалов [146, 104]

Материал	Тип	Цвет в состоянии		Электрохромная эффективность, $см^2/Кл$
		окисленном	восстановленном	
WO_3	Катодный	Бесцветный	Синий	от 42 до 115
TiO_2		Бесцветный	Синий	5
MoO_3		Бесцветный	Синий	77
V_2O_5		Желтый	Синий	15
Nb_2O_5		Бесцветный	Коричневый	до 12

Продолжение таблицы 1.2

Материал	Тип	Цвет в состоянии		Электрохромная эффективность, $см^2/Кл$
		окисленном	восстановленном	
CoO	Анодный	Зеленый	Коричневый	10
IrO_x		Серый	Бесцветный	30
NiO		Коричневый	Бесцветный	36

Под действием постоянного электрического тока в ЭХУ проходят окислительно-восстановительные реакции (таблица 1.3), в результате которых происходит либо уменьшение спектрально-оптической пропускной способности (окрашивание), либо ее возвращение в исходное состояние (обесцвечивание) в зависимости от полярности электропитания.

Таблица 1.3 – Окислительно-восстановительные реакции для оксидов переходных металлов [4, 146, 45]

Материал	Реакция
WO_3	$WO_3 + x(Li^+ + e^-) \rightarrow Li_xW^{IV}_{(1-x)}W^V_xO_3$
TiO_2	$TiO_2 + x(Li^+ + e^-) \rightarrow Li_xTiO_2$
MoO_3	$MoO_3 + x(Li^+ + e^-) \rightarrow Li_xMo^{IV}_{(1-x)}Mo^V_xO_3$
V_2O_5	$V_2O_5 + x(Li^+ + e^-) \rightarrow Li_xV_2O_5$
Nb_2O_5	$Nb_2O_5 + x(Li^+ + e^-) \rightarrow Li_x\,Nb_2O_5$
CoO	$3CoO + 2OH^- \rightarrow Co_3O_4 + 2e^-$
IrO_x	$Ir(OH)_3 \rightarrow IrO_2 \cdot H_2O + 2e^-$
NiO	$NiOH + Ni(OH)_2 \rightarrow Ni_2O_3 + 3H^+ + 3e^-$

ЭХУ на основе пленок из оксида вольфрама обладают наиболее высокой скоростью окрашивания/обесцвечивания и наибольшей эффективностью, длительным эффектом цветовой памяти, хорошим контрастом и циклической стабильностью, по сравнению с устройствами, которые основаны на других неорганических электрохромных материалах [103, 126]. Поэтому оксид вольфрама является наиболее перспективным материалом для использования в ЭХУ [104, 122]. У данного оксидного материала в окрашенном состоянии максимум поглощения приходится на диапазон длин волн от 680 до 800нм, и немного хуже в диапазоне от 800 до 2200 нм (рисунок 1.3), что позволяет его использовать для уменьшения тепловых потерь оконных проемов зданий [150]. Также покрытия на основе оксида вольфрама обладают фотохромным эффектом при облучении их ультрафиолетовым источником света (λ = 320 нм) [93].

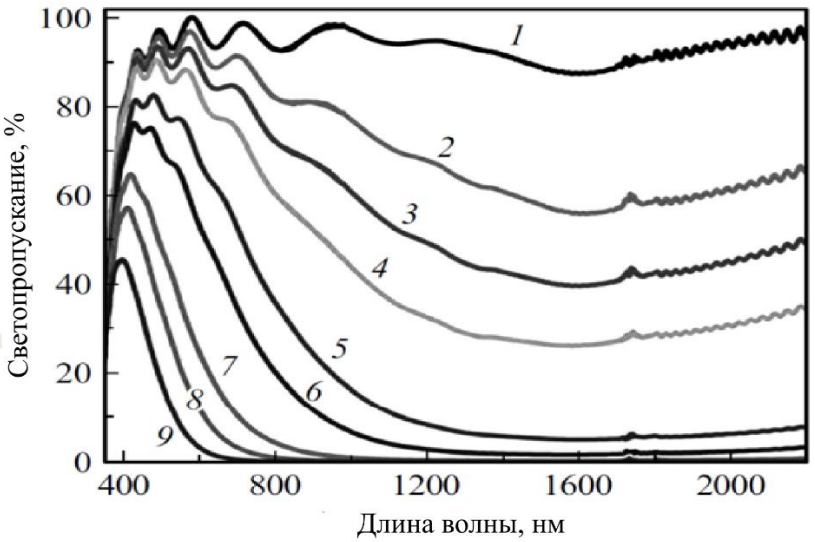


Рисунок 1.3 – Спектральная характеристика пропускания ЭХУ с наноструктурным WO_{3-x} электродом при его потенциале [39, 149]: 4,0 В (9), 3,0 В (8), 2,9 В (7), 2,8 В (6), 2,7 В (5), 2,6 В (4), 2,4 В (3), 2,3 В (2), 2,0 В (1)

В последнее время наибольший интерес сосредоточен на электрохромных системах, основанных на субмикронных покрытиях из WO_3(катод) и NiO (анод) за счет их дополнительной окраски (синие для восстановленного WO_3 и коричневый или черный для NiO) [1]. В качестве легирующих добавок для увеличения целевых электрооптических характеристик WO_3 может использоваться оксид графена [102].

1.3 Методы изготовления субмикронных электрохромных покрытий с контролируемой микроструктурой

Основными факторами, влияющим на эффективность работы ЭХУ, помимо химического состава электрохромного материала, являются кристаллическая структура и площадь поверхности покрытия [12]. Для изготовления высокоэффективых «умных» окон варьируют методы нанесения и температурные режимы изготовления электрохромных материалов. Наиболее распространенными являются следующие методы нанесения:

-золь-гель метод [13, 91 ,147];

-магнетронное напыление [132, 110];

-химическое осаждение из паровой фазы [121];

-осаждение из жидкой фазы [130, 1, 124];

-электрохимическое осаждение [125];

-спрей-пиролиз [106, 10];

-атомно-молекулярное наслаивание [90].

Наиболее экономически эффективными, позволяющими получать однородные электрохромные покрытия с контролируемой микроструктурой, являются методы, основанные на золь-гель технологии и спрей-пиролизе [142]. Наноструктурированные покрытия обладают большей удельной поверхностью, что увеличивает площадь соприкосновения электролита с электрохромным материалом и приводит к увеличению скорости окислительно-восстановительных реакций [109]. Контролируя микроструктуру и фазовый состав пленок WO_3 (рисунок 1.4), можно получить ЭХУ с уникальными электрическими и оптическими свойствами [101, 107].

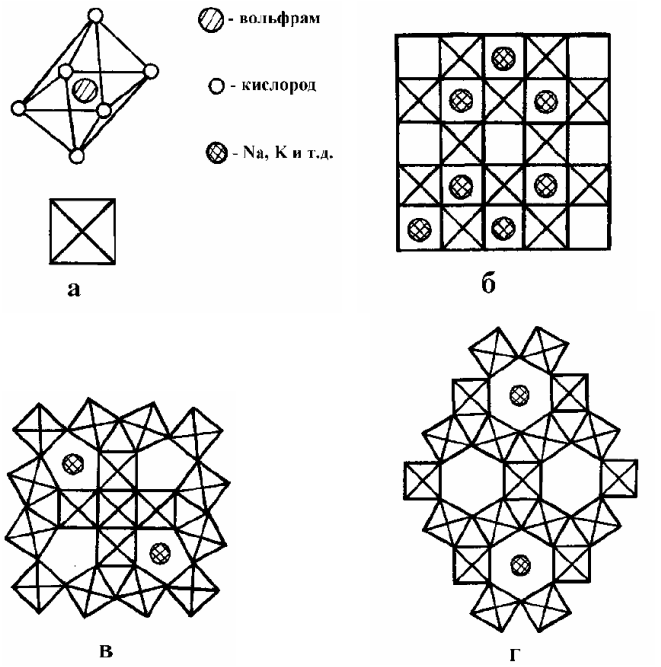


Рисунок 1.4 – Типы структур оксидных вольфрамовых бронз [101],
где: а – октаэдр триоксида вольфрама; б – кубическая со структурой перовскита;
в – тетрагональная; г – гексагональная

Так, например, на основе наноструктурированных покрытий WO_3 изготавливают ЭХУ, обладающие свойствами суперконденсаторов с удельной емкостью до 13 000 мкФ/см^2 [151, 119, 135, 115].

1.4 Электролиты для электрохромных устройств

Помимо электрохромных материалов, важную роль в функционировании «умных» окон играют электролиты, определяя скорость проходящих электрохромных процессов и интенсивность изменения оптических свойств. Электролит в электрохромной ячейке, как проводник второго рода, может быть органическим или неорганическим, жидким, гелевым или твердым. В отличие от проводников первого рода, электропроводность которых определяется движением свободных электронов или дырок, проводниками второго рода принято называть системы, электропроводность которых в основном обеспечивается перемещением ионов [5]. Ионы должны иметь маленькие радиусы, чтобы обладать мобильностью. Как правило, с этой целью используют протоны H+(0,154нм) или ионы лития - Li+(0,078 нм). При этом протонные проводники связаны с более высокой проводимостью, тогда как электролиты на основе литиевых солей показывают высокую стабильность в ЭХУ большой площади в связи с химической инертностью к электрохромным слоям [7, 28, 27, 92]. Стандартно применяемым жидким электролитом (модельным) в ЭХУ является 1,0 М раствор перхлората лития ($LiClO_4$) в пропилен карбонате.

Полимерные электролиты сочетают в себе повышенные механические свойства полимеров и транспортные характеристики, близкие к характеристикам жидких электролитов, и имеют огромные перспективы использования в различных областях современной техники, в первую очередь в электрохимической энергетике. Замена жидких электролитов на полимерные открывает возможности для создания легких, тонких и транспортабельных ЭХУ. Полимерные электролиты представляют собой пространственную сетку, образованную макромолекулами, в которой распределен раствор литиевой соли в диполярном апротонном растворителе. Эти электролитные системы имеют достаточно высокую удельную ионную проводимость (до 10^{-4}См·см$^{-1}$) и обладают хорошими механические свойства [7, 25].

Одной из основных нерешенных проблем для полимерных электролитов является участие анионов в ионном транспорте [49]. Вследствие увеличения

размера мигрирующих частиц за счет образования сольватных оболочек катионов вклад анионов в проводимость гелевого электролита возрастает, что приводит к уменьшению катионной проводимости. Для решения этой проблемы существует несколько способов: использование солей с анионами большого размера; использование полиэлектролита, где носители отрицательного заряда химически связаны с полимерной цепью; целенаправленное формирование структуры, в которой возможна только миграция катионов. Однако в первом случае подвижность аниона может быть уменьшена, но не преодолена полностью. Недостатком второго способа зачастую является низкая удельная электропроводность полиэлектролитов. Поэтому в последнее время возрос интерес исследователей к третьему пути - повышения доли катионного транспорта. Принципы создания таких материалов могут быть выработаны на базе фундаментальных исследований механизмов ионного транспорта в твердых полимерных электролитах [49].

Также существуют «умные» окна, изготовленные на основе органических электрохромных материалов, находящихся в растворе полимерного электролита [14, 97]. Такие системы обладают низким рабочим напряжением до 1,5 В, по сравнению с ЭХУ на основе оксидов переходных металлов, у которых диапазон рабочих напряжений варьируется от 2,0 до 4,0 В. Также они обладают относительной легкость изготовления, которое заключается в заполнении раствором полимерного электролита и электрохромного материала пространства между подложками. Главным недостатком таких систем является неустойчивость к ультрафиолетовому излучению. Для решения этой проблемы методом магнетронного напыления на подложки наносят уф-блокирующие слои [56].

Помимо твердых полимерных электролитов существуют также электролиты на основе тонкопленочных неорганических материалов. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных для использования в ЭХУ является LiF благодаря его превосходной химической стабильности, широкому диапазону безопасных потенциалов (0–6,4 В), относительно высокой удельной ионной

проводимости ($3 \cdot 10^{-9}$ См·см$^{-1}$) и высокому коэффициенту пропускания как в ультрафиолетовом, так и в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [108].

Другим наиболее перспективным твердым электролитом является титанат лантана-лития ($LiLaTiO_3$). Он обладает более высокой удельной ионной проводимостью ($7 \cdot 10^{-8}$ См·см$^{-1}$) и высоким коэффициентом пропускании в широком диапазоне спектра, а также не имеет ограничений по способам нанесения, что делает его наиболее экономически выгодным при изготовлении [55, 16, 17, 120].

В отличие от полимерных электролитов, твердые неорганические электролиты не подвержены деградации под действием ультрафиолетового излучения, способны обеспечить стабильную ионную проводимость в широком диапазоне температур, не обладают гигроскопичность и дают возможность изготавливать многослойные «умные» окна, состоящие из 5 и более электрохромных слоев, что позволяет увеличить эффективность их работы в несколько раз [54, 145, 148].

1.5 Целевые электрооптические параметры электрохромных устройств

В соответствии с российским и международным стандартами оценка функциональных характеристик ЭХУ проходит по четырем параметром: электрохромной эффективности, контрасту, фотооптическому коэффициенту и количеству циклов окрашивания- обесцвечивания [3, 123, 129].

Электрохромная эффективность представляет собой отношения интервала изменения оптической плотности к потребленному электрическому заряду и чаще всего рассчитывается только для процесса окрашивания (1.1):

$$\eta_\lambda = \frac{\log(\frac{T_{об.\ \lambda}}{T_{окр.\ \lambda}})}{\int_0^t I_{уд.} d(t)} = \frac{\Delta D_\lambda}{\int_0^t I_{уд.} d(t)}, \quad (1.1)$$

где: η_λ – электрохромная эффективность на длине волны λ, см^2/Кл; ΔD_λ – интервал изменения оптической плотности на длине волны λ; $T_{об.\ \lambda}$ – исходное светопропускание на длине волны λ, %; $T_{окр.\ \lambda}$ – светопропускание в окрашенном

состоянии на длине волны λ, %; $I_{уд.}$ – плотность тока, прошедшего через ЭХУ, А/см^2; t – интервал времени, в котором проходит электрохромный процесс, с.

Контраст (ΔT_λ, %) представляет собой разницу светопропускания между обесцвеченным и окрашенным состояниями (1.2):

$$\Delta T_\lambda = T_{об.\ \lambda} - T_{окр.\ \lambda} \quad (1.2)$$

Фотооптический коэффициент ($К_{\lambda ф}$) – это отношение светопропускания ЭХУ в обесцвеченном состоянии к окрашенному и в соответствии с ГОСТ Р 56759-2015 [3] для промышленных устройств должен составлять от 4,5 до 5 (1.3):

$$К_{\lambda\ ф} = \frac{T_{об.\ \lambda}}{T_{окр.\ \lambda}} \quad (1.3)$$

Важнейшим параметром ЭХУ является количество циклов окрашивания-обесцвечивания ($N_{окр./об.}$), характеризующее эксплуатационный ресурс. В соответствии с современными требованиями этот параметр должен быть не меньше 50 000 циклов, при этом фотооптический коэффициент должен находиться в диапазоне от 4,0 до 5,0 [120].

Однако, электрохромная эффективность часто не может однозначно охарактеризовать объект исследования [21]. Так, например, в своей диссертационной работе Кириенко Д.А. обнаружил противоречие [9]. Были изготовлены 2 серии образцов ЭХУ с варьированием температуры отжига электрохромного материала WO_3. Первая серия образцов подверглась обработке температурой в диапазоне от 250 до 300 °С, а вторая – от 350 до 500 °С. Результаты электрооптических испытаний показали, что первая серия образцов обладает большим контрастом ($\Delta T_{окр.}$= 80 %) и высокой электрохромной эффективностью (η= 120 см^2/Кл), но при этом у них низкий эксплуатационный ресурс. Образцы из второй серии - наоборот, имеют значительно выше эксплуатационный ресурс (до 100 000 циклов), но при этом у них величина контраста и электрохромная эффективность в 2-3 раза ниже, по сравнению с первой серией [9].

Из этого следует, что параметр электрохромной эффективности не может однозначно охарактеризовать исследуемые ЭХУ [111]. Высокие значения электрохромной эффективности могут оказаться ошибочными, что проявляется во

время циклических испытаний [35]. К сожалению, большинство исследователей в этой области диагностируют свои образцы, изготовленные по разным технологиям, только по этому параметру, при этом не указывая эксплуатационный ресурс. Это связано и с тем, что до сих пор не существует единой методики испытания ЭХУ, в следствие чего целевые параметры, получаемые разными авторами, нельзя однозначно интерпретировать и сравнивать.

На сегодняшний день циклические испытания ЭХУ остаются единственным адекватным методом оценки эксплуатационной надежности. Однако данная оценка относится к разрушающему контролю с длительным временем испытаний, которое может составлять до нескольких недель. Также в Российском и международном ГОСТ не прописаны электрические параметры испытаний, что также сказывается на результатах оценки [24, 25].

1.6 Методы диагностики электрохромной продукции

Срок службы электрохромных окон в равной степени зависит от технических и технологических факторов. К техническим факторам относятся: способ управления ЭХУ; температура, при которой оно эксплуатируется; равномерность распределения электрического заряда по активной площади электрохромного материала. Технологические факторы включают в себя фазовый состав электрохромного материала; распределение в нем пор, микро- и нанодефектов; содержание влаги; состав и концентрация электролита. Незначительные отклонения технологических режимов изготовления архитектурных электрохромных окон может привести к существенному сокращению их срока службы. Таким образом, на этапе производства электрохромных изделий крайне важно тщательно проверять их качество, что связано с высокой стоимостью замены таких изделий в оконных проёмах зданий или автомобилей.

Существует несколько основных способов контроля качества и определения эксплуатационного ресурса архитектурных электрохромных окон. Так, например, в патентах № 96969 и № 96970 описаны устройства для исследования электрооптических характеристик электрохромных покрытий [61, 59]. Главным недостатком этих технических решений является то, что электрооптические

исследования проводятся не для всего ЭХУ, а только для отдельно взятой электрохромной пленки, что не позволяет учитывать качество остальных слоев.

Также существуют способы, основанные на регистрации теплового излучения дефектов ЭХУ, как, например, в патентах WO 2012154320 [72]. Суть данного подхода заключается в подаче на ЭХУ экстремально высокого тока, который, из-за наличия различных дефектов электрохромного покрытия, будет распределяться неравномерно, вызывая локальное повышение температуры в местах с наибольшим количеством дефектов. Недостатком известных технических решений является то, что для обнаружения дефектов на электроды ЭХУ необходимо подавать экстремально высокую плотность тока, что приводит к деградации всего электрохромного материала, после чего устройство становится непригодным для эксплуатации.

Также известны технические решения, основанные на циклических испытаниях ЭХУ, как, например, в патентах CN 115840097 и CN 107064110 [64, 62]. Существенным недостатком данных решений является высокая длительность циклических испытаний, которая может занимать до нескольких недель [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, 116].

В патентах CN 110824197 и CN 117825754 описано решение оценки морфологии, электрохимических характеристик, механических характеристик и электрических характеристик ЭХУ, основанное на использовании методов атомно-силовой и сканирующей зондовой микроскопии [63, 65]. Основным недостатком данного технического решения является ограниченная площадь исследуемого ЭХУ, обусловленная небольшими размерами камер вышеперечисленных измерительных приборов.

Наиболее перспективным является способ, описанный в патенте WO 2018023883 [74]. Сущность данного изобретения заключается в том, что с помощью многоциклового двухэтапного анализа производят разделение электрического заряда, протекающего через ЭХУ, на три составляющие: фарадеевский заряд, адсорбционный заряд и заряд двойных электрических слоев. Путем сравнения этих составляющих в многоцикловом режиме определяются

факторы, влияющие на характеристики переноса ионов и электронов в реакционной системе, а также оценивается стабильность покрытия при циклических испытаниях, что облегчает изучение электрохромных характеристик и определение срока службы покрытия.

Ключевым недостатком данного технического решения является отсутствие учета спектрально-оптических характеристик ЭХУ. Для точной оценки распределения электрического заряда по трем составляющим необходимо учитывать оптические законы, поскольку большинство электрохимических процессов протекает параллельно.

Еще одним недостатком данного технического решения является то, что для оценки адсорбционного заряда необходимо превышение безопасных диапазонов окислительно-восстановительного потенциала для данной системы. Данный подход приводит к преобладанию необратимых электрохимических процессов над целевой реакцией, что вызывает ухудшение электрооптических характеристик ЭХУ и сокращение его эксплуатационного ресурса.

Также существенным недостатком данного подхода является высокая длительность определения стабильности ЭХУ вследствие применения многоциклового подхода.

Таким образом, существующие решения не позволяют оперативно и достоверно определить эксплуатационный ресурс архитектурных электрохромных окон. Большинство решений подразумевает разрушающий контроль качества, по завершению которого электрохромные изделия становятся непригодными для эксплуатации.

1.7 Методы контроля состояния электрохромных устройств

В результате электрохимических процессов окрашивания-обесцвечивания изменяется стехиометрия оксидов переходных металлов, в результате чего электрохромный материал переходит из диэлектрического состояния сначала в полупроводниковое, а затем в состояние металлической проводимости и, соответственно, изменяется ширина запрещенной зоны [100]. При этом образуются

неупорядоченные структуры с межфазными процессами, обладающие туннельным эффектом и нелинейными свойствами [101].

В процессе эксплуатации активные электроды ЭХУ для реализации процессов окрашивания-обесцвечивания подвергаются регулярной смене полярности электропитания, что может привести к их переокислению (перевосстановлению), сопровождающемуся деградацией электрохромных материалов в результате побочных процессов разного генезиса [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Существует несколько решений, позволяющих избежать вышеперечисленных негативных эффектов. Для этого в ряде работ [66, 69, 67, 71] предлагают эксплуатировать ЭХУ в диапазоне устойчивости окислительно-восстановительного потенциала. Датчик потенциала реализуется с использованием третьего электрода. Однако, использование трехэлектродной системы усложняет технологический процесс производства ЭХУ и увеличивает расходы из-за проведения дополнительных исследований.

Также для решения этих проблем используется циклическая вольтамперометрия [48]. Сложность этого подхода состоит в том, что ЭХУ, изготовленные по разным технологиям, имеют разные параметры, такие как прианодные и прикатодные емкости и токи утечки, измерение которых невозможно произвести прямыми методами. Недостатком такого подхода является то, что в процессе эксплуатации ЭХУ эти параметры изменяются, что не позволяет управляющему контроллеру адекватно оценивать состояние ЭХУ и обеспечивать его работу без реализации обратной связи по оптическим характеристикам [141].

Другим способом контроля ЭХУ, не приводящим к его деградации, является расчет заряда, протекающего в структуре образца путем интегрирования тока во времени, измерения напряжения на его электродах и ограничение до безопасного предела окислительно-восстановительного потенциала. Также необходимым условием эксплуатации ЭХУ является стабилизация плотности тока на уровне 500 мкА/см^2 [48, 73, 70].

Еще одним способом контроля ЭХУ является определение рабочих диапазонов подаваемых напряжений, находящихся в безопасных диапазонах окислительно-восстановительных потенциалов и не приводящих к деградации ЭХУ. Уровень подаваемого напряжения определяется в соответствии с выбранным пользователем уровнем светопропускания «умным» окном таким образом, чтобы обеспечить максимальную скорость переключения оптического состояния с учетом температуры [57, 50]. Главным недостатком этих технических решений является отсутствие контроля протекающего тока, необходимость которого была доказана в предыдущих работах, а также отсутствие обратной связи по оптическим характеристикам.

Наиболее эффективным является способ, заявленный в патенте № 2655657 [47, 51]. Способ контроля ЭХУ основывается на критерии выработки регулирующего воздействия, в качестве которого используют напряжение, коррелирующее с оптическим пропусканием. Необходимость и направление регулирующего воздействия определяют путем сравнения напряжения на ЭХУ с необходимым рабочим напряжением, определяемым на основании измерения освещенности и/или задаваемым пользователем. Длительность регулирующего воздействия ограничивают моментом совпадения необходимого рабочего напряжения и напряжения на ЭХУ. Регулирующим воздействием для увеличения напряжения на ЭХУ является пропускание постоянного тока в прямом направлении от анода к катоду, а регулирующим воздействием для уменьшения напряжения – кратковременное или постоянное короткое замыкание анода и катода. Величину плотности постоянного тока выбирают в зависимости от площади подключенного ЭХУ в диапазоне до 500 мкА/см^2 [51]. Диапазон значений необходимого рабочего напряжения ограничивают разностью стандартных потенциалов электрохимических реакций, протекающих в электрохромных (анодном и/или катодном) или заряд-буферном слоях при текущей температуре устройства.

Главным недостатком этого решения является то, что в нем в качестве критерия для выработки регулирующего воздействия используется корреляция

оптического пропускания электрохромного светомодулятора с напряжением, образующемся на нем. Этот критерий является необходимым, но недостаточным. Также недостатком технического решения [51] является и отсутствие блока стабилизации постоянного тока. Необходимость стабилизатора тока подтверждается в рассмотренных выше аналогах, при этом плотность тока не должна превышать 500 мкА/см^2.

Еще одним недостатком этого технического решения можно назвать использование режима короткого замыкания анода и катода в аварийной ситуации при отключении электроэнергии. В этом режиме пропадает необходимость переполюсовки электропитания ЭХУ, однако такой подход пригоден для ЭХУ с определенными техническими характеристиками, в частности, с высоким внутренним сопротивлением и соответствующими приэлектродными емкостями. В остальных случаях короткое замыкание без ограничений по плотности тока будет приводить к разрушению электрохромных слоев за счет протекания экстремальных токов и к выходу ЭХУ из строя [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Также существуют способы контроля ЭХУ с помощью методов машинного обучения. Преимуществом данного способа является учет следующих факторов: уровень освещенности на улице и в помещении, угол нахождения солнца по отношению к горизонту, погодные условия и ориентацию окон (север, юг, запад, восток), что позволяет достигать высокой надежности прогнозирования [112, 138].

Главным недостатком вышеперечисленных методов является то, что они не позволяют контролировать распределение электрического заряда по поверхности прозрачных проводящих слоев. Вследствие их высокого удельного сопротивления в ЭХУ образуются локальные области, где плотность тока значительно превышает безопасные значения. Это приводит к неравномерному изменению спектрально-оптических характеристик и более ранней деградации электрохромного материала — так называемому краевому эффекту. Данный эффект становится более заметным по мере увеличения площади ЭХУ и существенно сдерживает развитие производства архитектурных электрохромных окон.

Существует несколько основных способов, позволяющих уменьшить проявления краевого эффекта и увеличить эксплуатационный ресурс ЭХУ. Так, например, в патенте № 2262729 предлагается структура ЭХУ, в которой проводящие слои разделены на сегменты и, в зависимости от расположения этих сегментов на поверхности подложки, подается определенный уровень тока с помощью отдельных микроконтроллеров [76]. К недостаткам данного технического решения можно отнести сложности конструкции ЭХУ, схемы его электропитания и алгоритмов управления спектрально-оптическими характеристиками. Также существенным недостатком является то, что для полноценной реализации данного способа необходимы специальные прозрачные проводящие слои, разделенные на соответствующие зоны управления.

Существуют также решения, как например в патенте № 2660395 в котором контроль оптического переключения ЭХУ обеспечивается приложением к нему управляющего напряжения от источника питания, определяемого таким образом, чтобы обеспечиваемая прикладываемым напряжением эффективная разность потенциалов в электрохромном модуле в каждый момент времени процесса переключения поддерживалась на максимальном уровне, одновременно с этим оставаясь в предварительно определенных безопасных пределах, характерных для протекающей электрохимической реакции оптического переключения [53]. Помимо этого, одним из критериев окончания оптического переключения является достижение пороговой плотности заряда или тока. К недостаткам такого подхода можно отнести отсутствие стабилизации плотности тока, необходимость которой доказана в других технических решениях и обусловленная тем, что скорость протекания электрохимических реакций прямо пропорциональна величине плотности тока. Помимо этого, отсутствие стабилизации тока во время изменения полярности электропитания ЭХУ может привести к неконтролируемому росту токовых фронтов, приводящих к разрушению электрохромного материала и уменьшению эксплуатационного ресурса устройства.

В патентах RU 2656013, WO2019082093 и KR102397829 описано решение, которое помогает эффективно контролировать ЭХУ и равномерно распределять

электрический заряд по его активной площади [52, 75, 68]. Это решение основано на воздействии на ЭХУ с помощью импульсов напряжения. Однако у этого подхода есть существенный недостаток: он эффективен только для ЭХУ с небольшой внутренней электрической ёмкостью, которая не может сгладить импульсы электрического воздействия. По мере увеличения площади устройства и, соответственно, его электрической ёмкости, положительный эффект от этого подхода снижается.

Таким образом, на сегодняшний день не существует универсальных способов контроля ЭХУ, не приводящих к их ранней деградации. Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки и направлен на образцы ЭХУ, изготовленных по конкретным технологическим регламентам. Если для одних типов образцов разработанные способы могут увеличить эксплуатационный ресурс, то для других - наоборот может вызвать разрушение электрохромных слоев.

К сожалению, в мировой литературе мало рассматривается вопрос о влиянии различных способов электрического воздействия на эксплуатационный ресурс ЭХУ [128]. Все работы, в основном, сводятся только к описанию влияния технологических параметров изготовления на целевые параметры, в частности на электрохромную эффективность.

1.8 Технические средства контроля состояния электрохромных устройств

Для реализации вышеперечисленных способов контроля ЭХУ существует два типа приборов: автоматические и автоматизированные. Автоматические модули предназначены для эксплуатации ЭХУ и работают по заранее заложенным алгоритмам [118]. Чаще всего они включают в себя: микроконтроллер, источник постоянного напряжения, вольтамперметр и датчик температуры (рисунок 1.5). Данные устройства, к примеру, могут быть использованы в системе «умный» дом или в транспортных средствах для обеспечения климат контроля.

В настоящее время компания Freescale, являющаяся одним из лидеров в области производства полупроводниковых встроенных компонентов для автомобильной промышленности, выпускает микросхему для контроля состояния автомобильных электрохромных окон MC33813. Данная микросхема реализует

подачу постоянного напряжения в зависимости от выбранного пользователем уровня освещенности и не имеет обратной связи по оптическим характеристик [78].

Более функциональными являются автоматические модули, реализованные на обратной связи по оптическому пропусканию. Данные модули позволяют избежать рассогласования электрических и оптических характеристик ЭХУ, возникающего в результате длительной их эксплуатации [144,127] (рисунок 1.6).

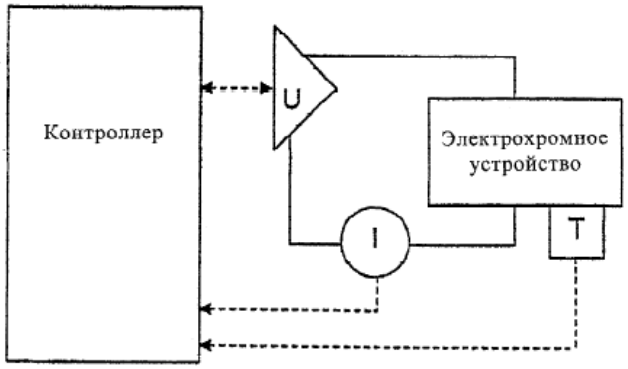


Рисунок 1.5 – Схема управляющего модуля для управления ЭХУ, где: U – источник постоянного напряжения; I – амперметр; T – датчик температуры [48]

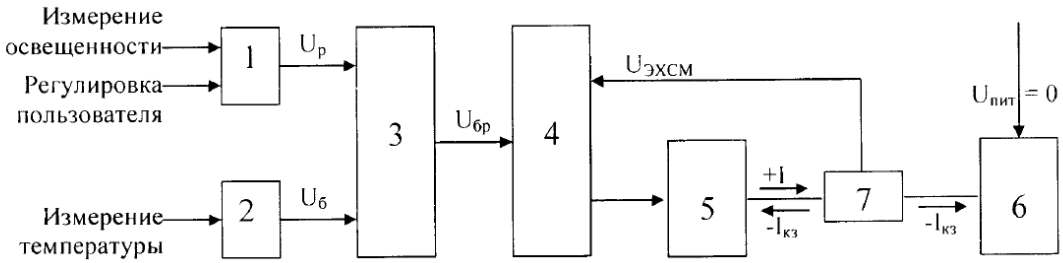


Рисунок 1.6 – Схема модуля для управления электрохромными устройствами на основе обратной связи [51]: 1 - блок определения рабочего напряжения; 2 - блок определения диапазона безопасных напряжений; 3 – первый блок компаратора; 4 - второй блок компаратора; 5 – блок заряда/разряда ЭХУ; 6 – блок реле; 7 – ЭХУ

Автоматизированные программно-аппаратные комплексы представляют собой чаще всего совокупность спектрального и электрического измерительного оборудования, лабораторного блока питания, а также персонального компьютера (рисунки 1.7 и 1.8) и предназначены для проведения производственных испытаний ЭХУ, их диагностики и контроля качества.

Для представленных на рисунках 1.7 и 1.8 систем необходимо присутствие оператора, что делает затруднительным проведение циклических испытаний. Наиболее технически обоснованным является решение, представленное на рисунке 1.9. Данный комплекс является автоматизированным, учитывает специфику ЭХУ и позволяет проводить длительные циклические испытания для проверки на эксплуатационный ресурс объектов исследования. Однако главным недостатком этого решения является отсутствие блока стабилизации тока, что может привести к ранней деградации ЭХУ и не позволит однозначно оценить их эксплуатационный ресурс. Еще одним существенным недостатком является и интегральное измерение оптического пропускания во всем видимом диапазоне длин волн.

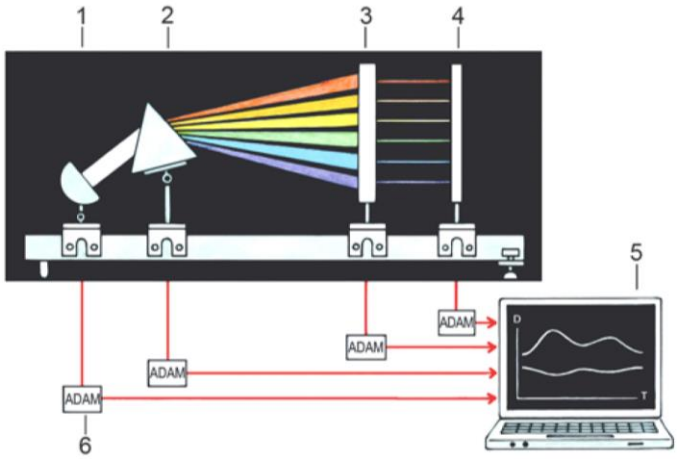


Рисунок 1.7 – Лабораторная установка «Призма» для исследования оптических характеристик ЭЭХУ [42, 61]: 1 – источник света; 2 – оптическая призма; 3 – приемник излучения; 4 – фотоэлементы; 5 – персональный компьютер; 6 – цифровые преобразователи ADAM

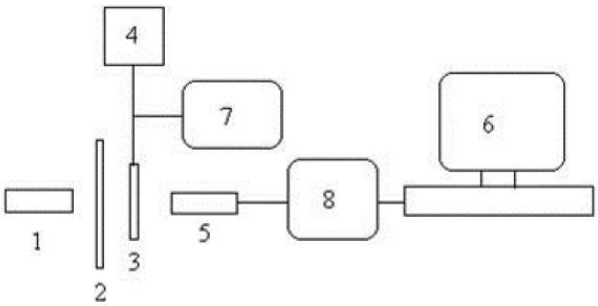


Рисунок 1.8 – Программно-аппаратный комплекс исследования характеристик ЭХУ [89]: 1 – источник света; 2 – фильтр; 3 – образец; 4 – источник постоянного напряжения; 5 – датчик спектрометра; 6 – персональный компьютер; 7 – датчик напряжения и тока; 8 – спектрометр

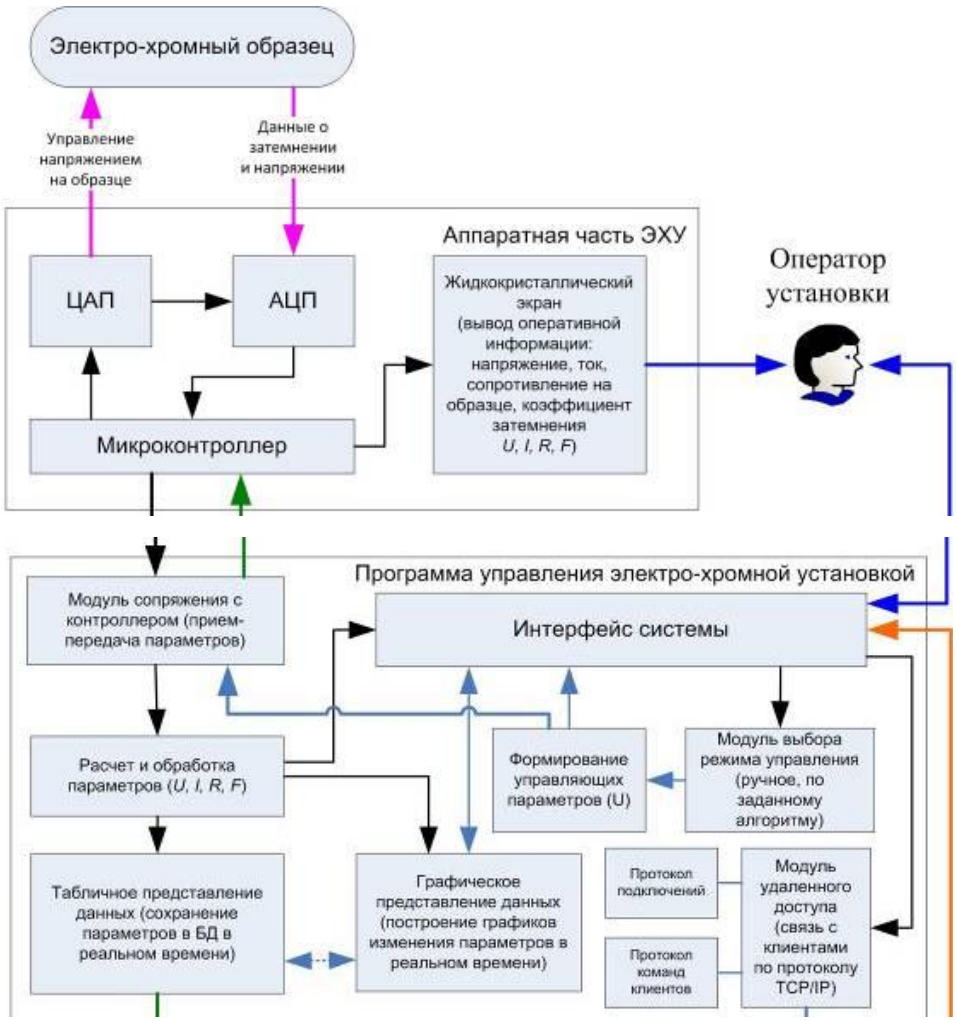


Рисунок 1.9 – Схема автоматизированной лабораторной установки [99]

Каждый из рассмотренных выше приборов для контроля параметров ЭХУ имеет как положительные, так и отрицательные особенности. Разработчики таких подходов не учитывали опыт предшественников и не сумели реализовать универсальные управляющие модули и исследовательские программно-аппаратные комплексы.

1.9 Выводы по главе 1. Постановка цели исследования

С каждым годом объем производства ЭХУ неуклонно растет, что связано с их функциональной возможностью регулировать не только световые, но и тепловые потоки. Высокие требования к теплозащите зданий и снижение запасов легко добываемых углеводородов способствует увеличению спроса на этот вид продукции во многих развитых странах мира.

Ежегодная трата энергоресурсов в Российской Федерации на нужды жилищно-коммунальной отрасли составляет порядка 20 %, из которых большая

часть идет на отопление жилых зданий. При этом от 40 до 50 % тепловой энергии теряется через оконные проемы. Учитывая, что каждый год в нашей стране в эксплуатацию вводится от 35 до 40 млн $м^2$ жилья, а общий жилой фонд уже составляет 2,7 млрд $м^2$, уменьшение потерь такого вида становится все более актуальным [79]. Это объясняет тот факт, что с начала 2010 г. в России стали открывать предприятия по производству ЭХУ, среди которых наиболее известными являются: ООО «НТЦ «ТАТА», ООО «Октогласс», ООО «Смартэлектрогласс».

Помимо архитектурных «умных» окон ЭХУ нашли свое применение и в аэрокосмической отрасли в качестве управляемых тепловых экранов спутников и летательных аппаратов. Потенциал практической реализации и преимущества рабочих характеристик ЭХУ настолько велики, что сделали исследования в этой области одним из самых быстро развивающихся направлений в мировой науке о материалах [43].

Наиболее перспективными являются ЭХУ на основе оксидов переходных металлов, среди которых выделяют покрытия на основе WO_3 из-за их высокой скорости окрашивания/обесцвечивания, длительного эффекта цветовой памяти, хорошего контраста и циклической стабильности, по сравнению с устройствами, которые основаны на других органических и неорганических электрохромных материалах [103, 126]. Варьируя способ нанесения и фазовый состав можно добиться уникальных свойств покрытий на основе WO_3, при которых ЭХУ обладают электрическими свойствами суперконденсаторов с удельной емкостью до 13 000 $мкФ/см^2$ [151, 119, 135, 115].

В качестве электролита для тестовых испытаний таких систем принято использовать модельный жидкий электролит, состоящий из 1,0М раствора перхлората лития в пропиленкарбонате. Однако в промышленности обычно применяют твердые неорганические электролиты, например, на основе пленок $LiLaTiO_3$, позволяющие изготовить многослойные твердотельные ЭХУ с повышенными в 2-3 раза оптическими характеристиками [16, 17, 120]. В отличии от полимерных, они не подвержены критическому влиянию температурного

фактора и ультрафиолетового излучения, обладают большим ресурсом работы и могут эксплуатироваться в экстремальных условиях.

Оценка качества ЭХУ производится в соответствии с Российским и международным стандартами по следующим параметрам: электрохромная эффективность, контраст, фотооптический коэффициент и количество циклов окрашивания-обесцвечивания [3, 105, 123, 129]. К сожалению, большинство исследователей в этой области аттестовывают свои образцы, изготовленные по разным технологиям, в основном с помощью электрохромной эффективности, при этом не указывая их эксплуатационный ресурс. Данный параметр не может однозначно охарактеризовать исследуемые ЭХУ, а его высокие значения могут оказаться ошибочными, вследствие чего у разных авторов получаются противоречивые результаты, которые нельзя однозначно интерпретировать и сравнивать.

Также искажения в оценку качества может вносить и отсутствие в стандартах регламента электрических испытаний ЭХУ, в котором бы раскрывались режимы подачи напряжения и тока. Это может быть связано с тем, что на сегодняшний день в литературе практически нет данных о влиянии электрического воздействия на целевые характеристики ЭХУ. Таким образом, существующие решения не позволяют оперативно и достоверно определить эксплуатационный ресурс архитектурных электрохромных окон. Большинство решений подразумевает разрушающий контроль качества, по завершению которого электрохромные изделия становятся непригодными для эксплуатации.

В патентной литературе существует несколько распространенных способов контроля ЭХУ и приборов для их реализации, однако все они имеют узконаправленный характер под объекты с конкретными технологическими параметрами изготовления. Отсутствуют и серийно выпускаемые программно-аппаратные комплексы, способные автоматически производить испытания ЭХУ, регистрировать их вольтамперные, температурные и спектрально-оптические характеристики с учетом специфики этих объектов исследования.

ГЛАВА 2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

2.1 Функциональное описание электрооптических процессов в электрохромных устройствах

ЭХУ объединяют в себе сразу два процесса:

1) электрохимический, связанный с преобразованием исходного электрохромного материала в соединение на основе данного материала и катионов (анионов) электролита;

2) оптический, связанный с изменением оптической плотности вследствие образования нового соединения.

На основании вышесказанного выдвинута гипотеза о том, что электрооптические характеристики таких изделий могут подчиняться совокупности оптических и электрохимических законов.

Закон Бугера – Ламберта – Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией этого вещества и толщиной слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах, из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества (2.1):

$$D_\lambda = \lg \frac{I_{\lambda 0}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l\,, \qquad (2.1)$$

где: D_λ – оптическая плотность исследуемого вещества на длине волны λ; $I_{\lambda 0}$ – интенсивность падающего света с длиной волны λ; I_λ– интенсивность света с длиной волны λ, прошедшего через исследуемое вещество; ε_λ – молярный коэффициент поглощения исследуемого вещества на длине волны λ; C – молярная концентрация исследуемого вещества, моль/л; l – толщина слоя исследуемого вещества (длина оптического пути), см.

Таким образом, увеличение молярной концентрации исследуемого вещества при l=const прямо пропорционально увеличению оптической плотности на конкретной длине волны λ.

Для более точной оценки концентрации исследуемого вещества регистрацию оптической плотности и последующий расчет производят в минимуме оптического пропускания.

Молярная концентрация – отношение количества растворенного вещества к объему раствора (2.2):

$$C = \frac{n}{V}, \tag{2.2}$$

где: n – количество вещества, моль; V - объем раствора, л.

Количество вещества прямо пропорционально массе данного вещества (m, г) и обратно пропорционально его молярной массе (M, г/моль) (2.3):

$$n = \frac{m}{M} \tag{2.3}$$

Тогда уравнение молярной концентрации будет выглядеть следующим образом (2.4):

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \tag{2.4}$$

Подставим выражение (2.4) в выражение (2.1) (2.5):

$$D_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot m \cdot l}{M \cdot V} \tag{2.5}$$

Таким образом, масса исследуемого растворенного вещества будет прямо пропорциональна оптической плотности (2.6):

$$m_{опт.} = \frac{D_\lambda \cdot M \cdot V}{\varepsilon_\lambda \cdot l} \tag{2.6}$$

Согласно законам электролиза Фарадея, масса вещества, образующегося на электроде в результате электрохимической реакции прямо пропорциональна прошедшему через электроды электрическому заряду (2.7):

$$m_{эл.} = k \cdot Q \tag{2.7}$$

где: $m_{эл.}$ – масса образующегося вещества, г; k – электрохимический эквивалент; Q – заряд, Кл.

Электрохимический эквивалент рассчитывается для конкретной электродной реакции по выражению (2.8):

$$k = \frac{M}{z \cdot F} \tag{2.8}$$

где: M – молярная масса образующегося на электроде вещества, г/моль; z – число электронов, участвующих в электродной электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль.

С учетом выражения (2.8), масса вещества, образующегося на электроде в результате электрохимической реакции, будет равна (2.9):

$$m_{эл.} = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \tag{2.9}$$

Для ЭХУ справедливы выражения (2.6) и (2.9) в случае ряда допущений:

Допущение № 1. Активный электрохромный слой представляет собой параллелепипед, объемом V.

Допущение № 2. В процессе электрохромных реакций перехода из начального оптического состояния в конечное и из конечного в исходное ионы электролита заполняют активный электрохромный слой объемом V равномерно.

Допущение № 3. В процессе электрохромной реакции перехода из начального оптического состояния в конечное и из конечного в исходное образуется только один целевой продукт с конкретной степенью окисления.

Тогда для ЭХУ масса вещества, рассчитанная из объединенного закона Бугера-Ламберта-Бера, и масса вещества, рассчитанная через закон электролиза Фарадея, будут равны (2.10):

$$m_{опт.} = m_{эл.} \tag{2.10}$$

Следовательно (2.11):

$$\frac{D_\lambda \cdot M \cdot V}{\varepsilon_\lambda \cdot l} = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \tag{2.11}$$

В результате получим (2.12):

$$D_\lambda = \frac{Q \cdot \varepsilon_\lambda \cdot l}{z \cdot V \cdot F}, \tag{2.12}$$

где: D_λ – оптическая плотность ЭХУ на длине волны λ; Q – заряд, прошедший через ЭХУ, Кл; ε_λ – молярный коэффициент поглощения легированного

электрохромного материала на длине волны λ; l - толщина активного электрохромного слоя, см; z – число электронов, участвующих в электродной электрохромной реакции окрашивания/обесцвечивания; V – объем активного электрохромного слоя.

Согласно допущению 1 выразим объем электрохромного слоя через активную площадь электрода (S) и его толщину (l) (2.13):

$$V = S \cdot l \tag{2.13}$$

Объединим выражения (2.12) и (2.13) (формула 2.14):

$$D_\lambda = \frac{Q \cdot \varepsilon_\lambda}{z \cdot S \cdot F} \tag{2.14}$$

Учитывая, что удельный заряд $Q_{уд.}$, прошедший через активную площадь ЭХУ равен (2.15):

$$Q_{уд.} = \frac{Q}{S}, \tag{2.15}$$

получим (2.16):

$$D_\lambda = Q_{уд.} \cdot \frac{\varepsilon_\lambda}{z \cdot F} \tag{2.16}$$

Введем важный параметр, характеризующий электрохромные потери (Р, Кл) для конкретной длины волны λ (2.17):

$$P_\lambda = \frac{Q_{уд.}}{D_\lambda} \tag{2.17}$$

Перенесем удельный заряд из выражения (2.16) в левую часть (2.18):

$$\frac{Q_{уд.}}{D_\lambda} = \frac{z \cdot F}{\varepsilon_\lambda} \tag{2.18}$$

Тогда уравнение электрохромных потерь будет следующим (2.19):

$$P_\lambda = \frac{z \cdot F}{\varepsilon_\lambda} \tag{2.19}$$

Таким образом, общее уравнение электрохромного эффекта, объединяющее удельный заряд и оптическую плотность можно представить (2.20):

$$D_\lambda = Q_{уд.} \cdot P_\lambda \tag{2.20}$$

В идеальном случае, если весь электрический заряд идет только на электрохромные реакции перехода из исходного оптического состояния в конечное и из конечного в исходное, то P_λ должен быть постоянным, поскольку количество

электронов, участвующих в реакции и оптический коэффициент экстинкции постоянны для выбранной системы. Зависимость динамических электрохромных потерь от удельного заряда будет линейной и параллельной оси OX (рисунок 2.1). Данный вид кривая должна приобрести из-за того, что при нулевом значении электрического заряда электрохимическая реакция не протекает и, следовательно, не происходит изменение оптических характеристик. При подключении ЭХУ к источнику питания происходит переходный процесс, характеризующийся зарядом приэлектродных областей и, когда потенциал на границе раздела фаз электрохромный материал-электролит достигнет уровня, необходимого для начала электрохимических процессов (пороговый потенциал начала окислительно-восстановительной реакции), начнется интеркаляция ионов электролита в электрохромный материал, то есть образование нового соединения. В зависимости от электрических характеристик электрохромного материала, достижение порогового потенциала будет смещено по времени, что, в свою очередь повлияет на уровень электрохромных потерь по оси OY на рисунке 2.1. Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены электрооптические испытания ЭХУ на основе различных электрохромных материалов и на основании полученных экспериментальных данных построены графики зависимости динамических электрохромных потерь от удельного заряда на длине волны 840 нм (рисунок 2.2).

Как видно из полученных данных, характер экспериментальной зависимости динамических электрохромных потерь от удельного электрического заряда, определенный с помощью математических выражений (рисунок 2.1), совпал с зависимостями, полученными на основе экспериментальных данных (рисунок 2.2). Постепенное увеличение электрохромных потерь характеризует замедление протекающих электрохромных процессов, однако линейный характер сохраняется.

На основании полученных данных найдем уравнение прямой, характеризующей протекание электрохромной реакции. Для этого воспользуемся линейными уравнениями по двум точкам (рисунок 2.3).

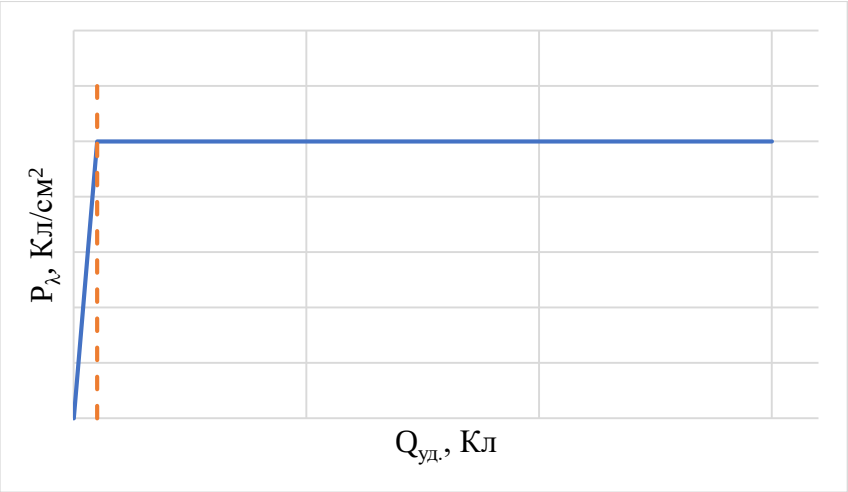


Рисунок 2.1 – Теоретический характер зависимости динамических электрохромных потерь (P_λ) от удельного заряда ($Q_{уд.}$), где пунктиром обозначено окончание переходного процесса и начало протекания электрохромных процессов (составлено автором)

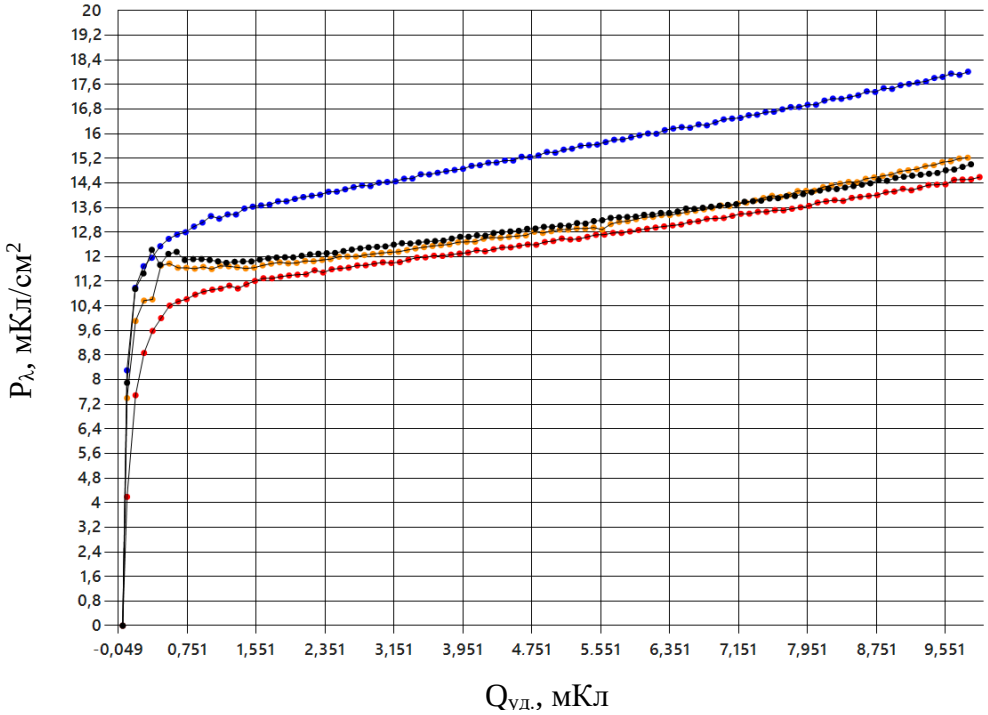


Рисунок 2.2 – Зависимость динамических электрохромных потерь (P_λ) от удельного заряда ($Q_{уд.}$) на стадии окрашивания в инфракрасном диапазоне спектра (λ=840нм) для разных серий ЭХУ, где: (▬) – образец на основе WO_3 магнетронного напыления; (▬) – образец на основе WO_3, изготовленного по технологии золь-гель синтеза; (▬) – образец с электрохромным слоем TiO_2; (▬) – образец на основе органических электрохромных электроинициируемых материалов (составлено автором)

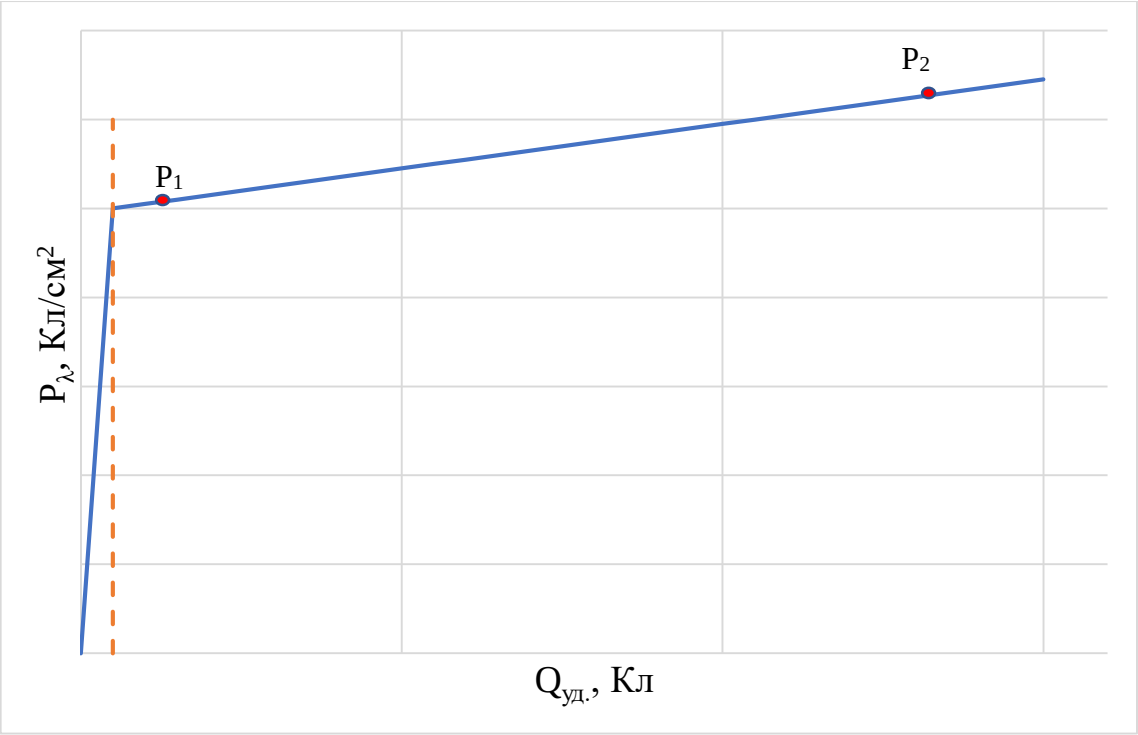


Рисунок 2.3 – Теоретическая зависимость динамических электрохромных потерь (P_λ) от удельного заряда ($Q_{уд.}$), где пунктиром обозначено окончание переходного процесса и начало протекания электрохромных процессов (составлено автором)

Координаты точек P_1 и P_2 будут соответственно: ($Q_{уд.1}$; $P_{\lambda1}$) и ($Q_{уд.2}$; $P_{\lambda2}$). Выражение прямой по двум точкам будет следующим (2.21):

$$\frac{Q_{уд.}(t) - Q_{уд.1}}{Q_{уд.2} - Q_{уд.1}} = \frac{P_\lambda(t) - P_{\lambda1}}{P_{\lambda2} - P_{\lambda1}} \quad (2.21)$$

Найдем из этого выражения динамические электрохромные потери (2.22):

$$P_\lambda(t) = \frac{Q_{уд.} - Q_{уд.1}}{Q_{уд.2} - Q_{уд.1}} \cdot (P_{\lambda2} - P_{\lambda1}) + P_{\lambda1} \quad (2.22)$$

Вместо $P_\lambda(t)$ подставим выражение (2.17) получим (2.23):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_\lambda(t)} = \frac{Q_{уд.}(t) - Q_{уд.1}}{Q_{уд.2} - Q_{уд.1}} \cdot (P_{\lambda2} - P_{\lambda1}) + P_{\lambda1} \quad (2.23)$$

Вместо $P_{\lambda1}$ и $P_{\lambda2}$ подставим выражение (2.17) (формула 2.24):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_\lambda(t)} = \frac{Q_{уд.}(t) - Q_{уд.1}}{Q_{уд.2} - Q_{уд.1}} \cdot \left(\frac{Q_{уд.2}}{D_{\lambda2}} - \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}}\right) + \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}} \quad (2.24)$$

Решим выражение в скобках (2.25):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_\lambda(t)} = \frac{Q_{уд.}(t) - Q_{уд.1}}{Q_{уд.2} - Q_{уд.1}} \cdot \frac{D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1}}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2}} + \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}} \quad (2.25)$$

Следовательно (2.26):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_{\lambda}(t)} = \frac{Q_{уд.}(t) \cdot D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - Q_{уд.}(t) \cdot D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1} - Q_{уд.1} \cdot D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} + Q_{уд.1} \cdot D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1}}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} + \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}} \quad (2.26)$$

Сгруппируем члены числителя (2.27):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_{\lambda}(t)} = \frac{Q_{уд.}(t) \cdot (D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1}) - Q_{уд.1} \cdot (D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1})}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} + \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}} \quad (2.27)$$

Разделим каждое получившееся произведение в числителе на знаменатель (2.28):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_{\lambda}(t)} = Q_{уд.}(t) \cdot \frac{(D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1})}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} - Q_{уд.1} \cdot \frac{(D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1})}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} + \frac{Q_{уд.1}}{D_{\lambda1}} \quad (2.28)$$

Вынесем $Q_{уд.1}$ за скобку (2.29):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_{\lambda}(t)} = Q_{уд.1} \cdot \left(\frac{1}{D_{\lambda1}} - \frac{(D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1})}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})}\right) + Q_{уд.}(t) \cdot \frac{(D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1})}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} \quad (2.29)$$

Обозначим k_{λ} следующем выражением (2.30):

$$k_{\lambda} = \frac{D_{\lambda1} \cdot Q_{уд.2} - D_{\lambda2} \cdot Q_{уд.1}}{D_{\lambda1} \cdot D_{\lambda2} \cdot (Q_{уд.2} - Q_{уд.1})} \quad (2.30)$$

Тогда получим (2.31):

$$\frac{Q_{уд.}(t)}{D_{\lambda}(t)} = Q_{уд.1} \cdot \left(\frac{1}{D_{\lambda1}} - k_{\lambda}\right) + Q_{уд.}(t) \cdot k_{\lambda} \quad (2.31)$$

Обозначим $P_{\lambda0}$ следующем выражением (2.32):

$$P_{\lambda0} = Q_{уд.1} \cdot \left(\frac{1}{D_{\lambda1}} - k_{\lambda}\right) \quad (2.32)$$

Тогда динамическое выражение, связывающее оптическую плотность ЭХУ с удельным зарядом и с учетом всех потерь, будет следующим (2.33):

$$D_{\lambda}(t) = \frac{Q_{уд.}(t)}{P_{\lambda0} + k_{\lambda} \cdot Q_{уд.}(t)}, \quad (2.33)$$

где: t – время протекания процесса, с.

В общем случае удельный заряд будет равен (2.34):

$$Q_{уд.} = \int I_{уд.}(t)dt, \quad (2.34)$$

где: $I_{уд.}$ – плотность тока, протекающего между электродами ЭХУ.

В случае, если ток постоянный во всем периоде времени t, то есть окрашивание/обесцвечивание ЭХУ проходит в гальваностатическом режиме, то (2.35):

$$Q_{уд.} = I_{уд.} \cdot t \quad (2.35)$$

Следующим этапом разработки математической модели являлось определение влияние изменения температуры на электрохимические процессы ЭХУ, то есть определение взаимосвязи оптической плотности, удельного электрического заряда и температуры.

Согласно эмпирическому уравнению Вант-Гоффа при увеличении температуры на каждые 10°С скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза (2.36):

$$V_{T2} = V_{T1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.36)$$

где: T_1 – исходная температура, °С; T_2 - конечная температура, °С; V_{T1}, V_{T2} - скорость реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ - температурный коэффициент уравнения Вант-Гоффа, зависящий от типа химической реакции и от реагентов, вступающих в реакции.

Эмпирическое уравнение Вант-Гоффа выбрано для описания влияния температуры на коэффициенты математической модели электрооптических процессов ЭХУ вследствие его универсального характера.

ЭХУ представляют собой электрохимические ячейки, изготовленные на основании совокупности проводников 1 и 2 рода. При этом проводники первого рода представляют собой оксидные полупроводниковые материалы, которые с увеличением температуры уменьшаю свое удельное электрическое сопротивление. Электрохромный слой на основе оксидов переходных металлов под действием электрического тока претерпевает следующее изменение: диэлектрик (обесцвеченное состояние) – полупроводник – слой с металлической проводимостью (окрашенное состояние). Соответственно на каждый из этих этапов электрохимических превращений влияние температуры на электрические характеристики будет различным. Также свой вклад в эту неопределенность вносит электрическая проводимость электролита, которая в зависимости от его концентрации может как увеличиваться, так и уменьшаться с увеличением температуры. Таким образом, описать влияние температуры на электрооптические характеристики ЭХУ общепринятыми формулами в электрохимии или в физике

полупроводников невозможно по причине совокупности различных типов проводимости, которая, к тому же, значительно изменяется под действием электрического тока. На основании всего вышеперечисленного для корректировки коэффициентов математической модели выбрано эмпирическое уравнение Вант-Гоффа.

Из уравнения (2.33) видно, что единственными параметрами, которые влияют на скорость изменения оптической плотности и могут измениться при увеличении или уменьшении температуры являются $P_{\lambda 0}$ и k_λ. Тогда с учетом влияния температуры уравнение электрохромного эффекта будет следующим (2.37):

$$D_\lambda(t) = \frac{Q_{уд.}(t)}{P_{\lambda 0} \cdot \alpha_{\lambda 1} + k_\lambda \cdot \alpha_{\lambda 2} \cdot Q_{уд.}(t)}, \quad (2.37)$$

где: α_1- первый температурный коэффициент (2.38):

$$\alpha_{\lambda 1} = \gamma_{\lambda 1}^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.38)$$

α_2 - второй температурный коэффициент (2.39):

$$\alpha_{\lambda 2} = \gamma_{\lambda 2}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (2.39)$$

Определение коэффициентов $P_{\lambda 0}$ и k_λ в разработанном специальном программном обеспечении (рассмотрено в главе 4.3) осуществляется по расчетным характеристикам зависимости P_λ от $Q_{уд}$. Для этого с помощью метода трех сигм происходит математическая предобработка данных, из массива экспериментальных данных исключаются случайные выбросы. Переходные процессы выбрасываются по временной характеристике.

Вначале определяется среднее арифметическое значение P_λ по следующему выражению (2.40):

$$\overline{P_\lambda} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^{n} P_{\lambda i}, \quad (2.40)$$

где: n – количество точек измерения.

Далее производится расчет среднеквадратичного отклонения (2.41):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^{n} (P_{\lambda i} - \overline{P_{\lambda}})^2} \quad (2.41)$$

После чего определяется доверительный интервал (2.42):

$$S = \overline{P_{\lambda}} \pm 3 \cdot \sigma \quad (2.42)$$

Значения $P_{\lambda i}$, которые не попадают в доверительный интервал, исключаются из массива данных и в расчете $P_{\lambda 0}$ и k_{λ} не учитываются.

Расчет необходимых коэффициентов производится по методу наименьших квадратов для линейной функции (формулы 2.43 и 2.44).

$$k_{\lambda} = \frac{N \cdot \sum_{i=0}^{N} Q_{уд.i} \cdot P_{\lambda i} - \sum_{i=0}^{N} Q_{уд.i} \cdot \sum_{i=0}^{N} P_{\lambda i}}{N \cdot \sum_{i=0}^{N} Q_{уд.i}^2 - \left(\sum_{i=0}^{N} Q_{уд.i}\right)^2} \quad (2.43)$$

$$P_{\lambda 0} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=0}^{N} P_{\lambda i} - k_{\lambda} \cdot \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=0}^{N} Q_{уд.i} \quad (2.44)$$

где: N – количество точек измерения после математической предобработки.

Данные коэффициенты подставляются в выражение (2.33) в результате чего происходит аппроксимация функции $D_{\lambda}(Q_{уд.})$. Температурные коэффициенты γ_1 и γ_2 подбираются на основании температурной диагностики ЭХУ.

2.2 Проверка адекватности математической модели на тестовых электрохромных устройствах с различными технологическими особенностями изготовления

Оценка качества теоретической математической модели (формула 2.33) проводилась на основе следующих параметров: коэффициента детерминации, средней ошибки аппроксимации и средней относительной погрешности.

Коэффициент детерминации рассчитывался по следующей формуле (2.45):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=0}^{n} (D_{\lambda i} - f_{\lambda i})^2}{\sum_{i=0}^{n} (D_{\lambda i} - \overline{D_{\lambda}})^2}, \quad (2.45)$$

где: $D_{\lambda i}$ – экспериментальные значения оптической плотности; $f_{\lambda i}$ – значение оптической плотности, предсказанное по выражению (2.33); $\overline{D_{\lambda}}$ – среднее арифметическое значение оптической плотности; n – количество точек измерения экспериментальных данных.

Определение средней ошибки аппроксимации осуществлялось в соответствии с формулой (2.46):

$$A = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^{n} \left| \frac{D_{\lambda i} - f_{\lambda i}}{D_{\lambda i}} \right| \cdot 100\% \qquad (2.46)$$

Регрессионная модель может считаться приемлемой, если значение коэффициента детерминации (R^2) не меньше 0,7 (по шкале Чеддока), ошибка аппроксимации не превышает 10 %.

В качестве объектов исследования использовались несколько серий образцов ЭХУ, изготовленных по принципиально разным технологиям: на основе органических и неорганических материалов.

Первая серия образцов ЭХУ была изготовлена на основе функционального слоя WO_3 по технологии золь-гель синтеза, нанесенного методом центрифугирования. В качестве варьируемого технологического параметра выступала: степень поликонденсации прекурсора (ΔР, %). Температура отжига ($T_{отж.}$, °С) WO_3 для всех образцов составляла 350 °С при скорости подъема температуры ($V_{отж.}$, °С/мин) 5 °С/мин. Средняя активная площадь ЭХУ составляла 18 $см^2$. В качестве электролита использовался модельный 1,0 М раствор перхлората лития в пропиленкарбонате (ПК). Прозрачными проводящими подложками выступали промышленные К-стекла с покрытием на основе фтор-легированного диоксида олова (FTO), обладающие удельным электрическим сопротивлением 10 Ом/$см^2$ [18, 22]. В таблице 2.1 представлена технологическая информация по образцам первой серии.

Таблица 2.1 – Технологические параметры изготовления образцов ЭХУ первой серии (по данным автора)

Образец №	Катод	Технология изготовления	ΔР, %	$T_{отж.}$, °С	$V_{отж.}$, °С/мин	Электролит	Анод
1	WO_3	золь-гель синтез	50	350	5,0	1,0 М раствор $LiClO_4$ в ПК	FTO
2			65				
3			85				
4			100				

Во второй серии исследуемых образцов, помимо электрохромного слоя WO_3, изготовленного по технологии, описанной выше, использовался в качестве

противоэлектрода электрохромный слой TiO_2, нанесенный методом центрифугирования по золь-гель технологии на К-стекло. Технологическими параметрами выступали: температура отжига электрохромного слоя TiO_2. Температура отжига WO_3 для всех образцов составляла 350 °С при скорости подъема температуры 5 °С/мин (таблица 2.2). Активная площадь, состав электролита и тип подложек такие же, как и в предыдущей серии

Таблица 2.2 – Технологические параметры изготовления образцов ЭХУ второй серии (по данным автора)

Образец №	**Катод**	**Технология изготовления**	**ΔР, %**	**$T_{отж.}$, °С**	**$V_{отж.}$, °С/мин**	**Электролит**	**Анод**	**$T_{отж.}$, °С**
1	WO_3	золь-гель синтез	100	350	5,0	1,0 М раствор $LiClO_4$ в ПК	TiO_2	150
2								250
3								350
4								450

Третья серия образцов представляла собой ЭХУ на основе WO_3, нанесенного методом магнетронного напыления. В качестве варьируемого технологического параметра выступало время нанесения (t, с). Активная площадь, состав электролита и тип подложек такие же, как и в предыдущих сериях (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Технологические параметры изготовления образцов ЭХУ третьей серии (по данным автора)

Образец №	**Катод**	**Технология изготовления**	**t, с**	**Электролит**	**Анод**
1	WO_3	магнетронное напыление	75	1,0М раствор $LiClO_4$ в ПК	FTO
2			200		
3			330		
4			500		
5			700		

Четвертая серия образцов предоставлена промышленными образцами, в качестве электрохромного материала которых использовались органические электроинициаторы. Все образцы имели одинаковые технологические параметры изготовления. Активная площадь составляла 81 $см^2$.

Испытания ЭХУ проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 $мкА/см^2$ по следующей программе: окрашивание-обесцвечивание. Экспериментальным путем было определено, что безопасным диапазоном по напряжению для образцов на основе WO_3 является питание до 3,2 В, а для ЭХУ на

основе органических электроинициаторов 1,2 В. Оценка проводилась в видимой области на длине волны 680 нм и в ближней инфракрасной области при 840 нм.

На рисунках 2.4 и 2.5 представлены значения коэффициента детерминации и средней ошибки аппроксимации для стадий окрашивания и обесцвечивания в видимом диапазоне спектра для первой серии образцов. На основании полученных данных можно сделать вывод, что среднее значение коэффициента детерминации составляет 0,991 для стадии окрашивания и 0,993 для стадии обесцвечивания, при этом среднее значение ошибки аппроксимации 4,22 % и 4,33 % соответственно.

На рисунках 2.6 и 2.7 представлены значения коэффициента детерминации и средней ошибки аппроксимации для стадий окрашивания и обесцвечивания в инфракрасном диапазоне спектра для первой серии образцов. В инфракрасной области для первой серии образцов ЭХУ среднее значения коэффициента детерминации для стадии окрашивания составляет 0,999, а для стадии обесцвечивания – 0,982. Средняя ошибка аппроксимации находится в диапазоне от 1,77 % до 3,97 % для стадии окрашивания и от 3,26 % до 6,99 % для стадии обесцвечивания.

На рисунках 2.8 – 2.11 представлены результаты проверки математической модели на второй серии образцов ЭХУ. В видимом диапазоне спектра среднее значение коэффициента детерминации для стадии окрашивания составило 0,988, а для стадии обесцвечивания – 0,994, что сопоставимо с результатами, полученными на первой серии образцов. Средняя ошибка аппроксимации для стадии окрашивания находилась в диапазоне от 3,26 % до 6,99 %, а для стадии обесцвечивания – от 2,25 % до 6,53 %. В инфракрасном диапазоне спектра для второй серии образцов на стадии окрашивания среднее значение коэффициента детерминации составляло 0,997, а на стадии обесцвечивания – 0,997, при этом средняя ошибка аппроксимации не превышала 4,32 %.

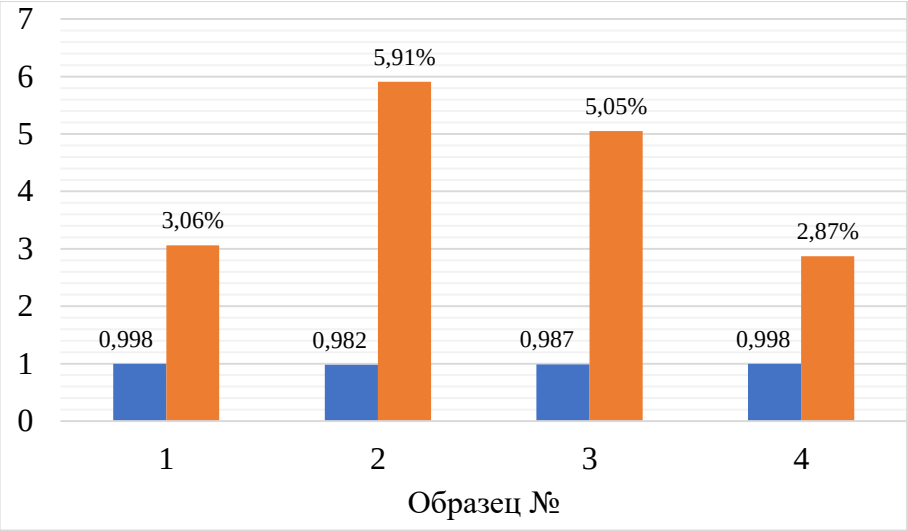


Рисунок 2.4 – Результаты проверки адекватности математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

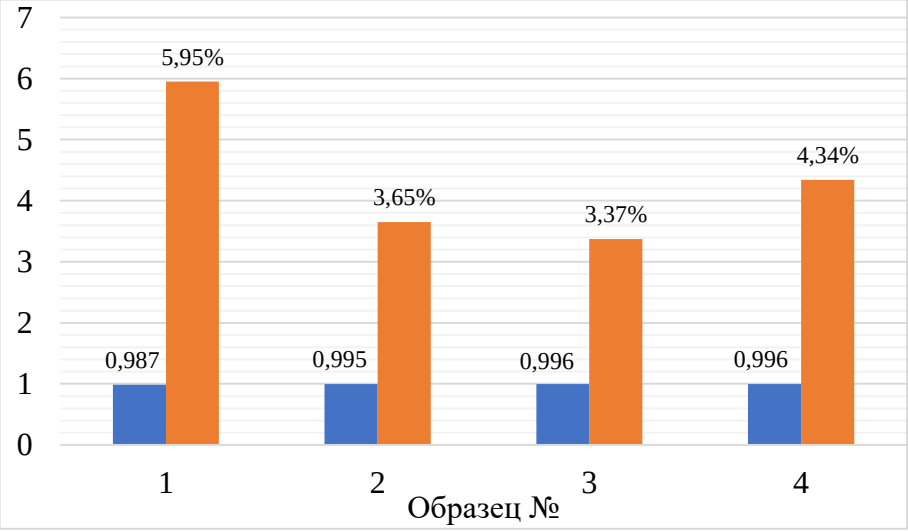


Рисунок 2.5 – Результаты проверки адекватности математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

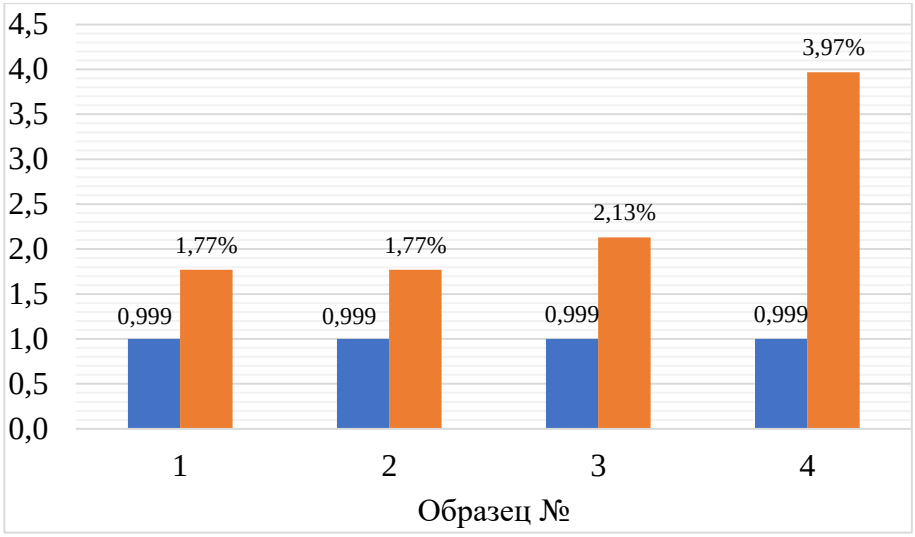


Рисунок 2.6 – Результаты проверки адекватности математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ= 840 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

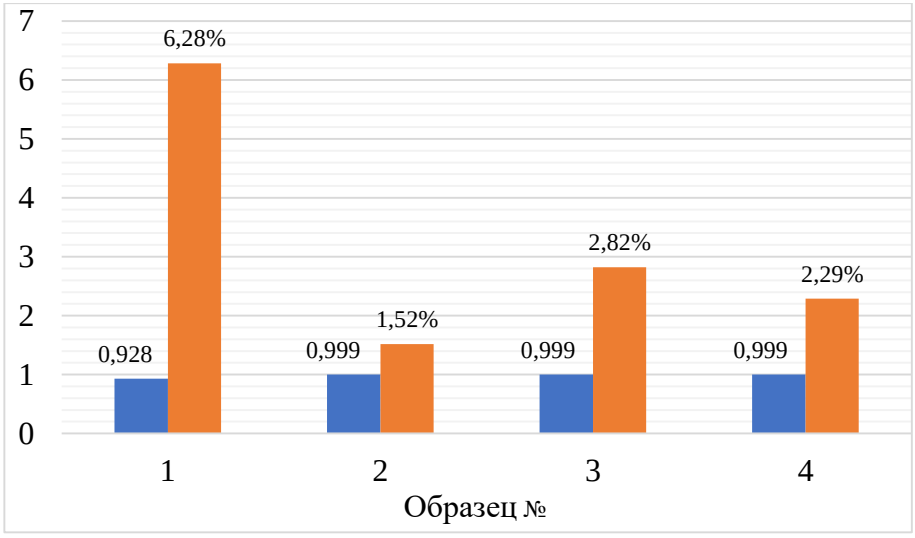


Рисунок 2.7 – Результаты проверки адекватности математической модели для первой серии образцов ЭЭХУ (λ= 840 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

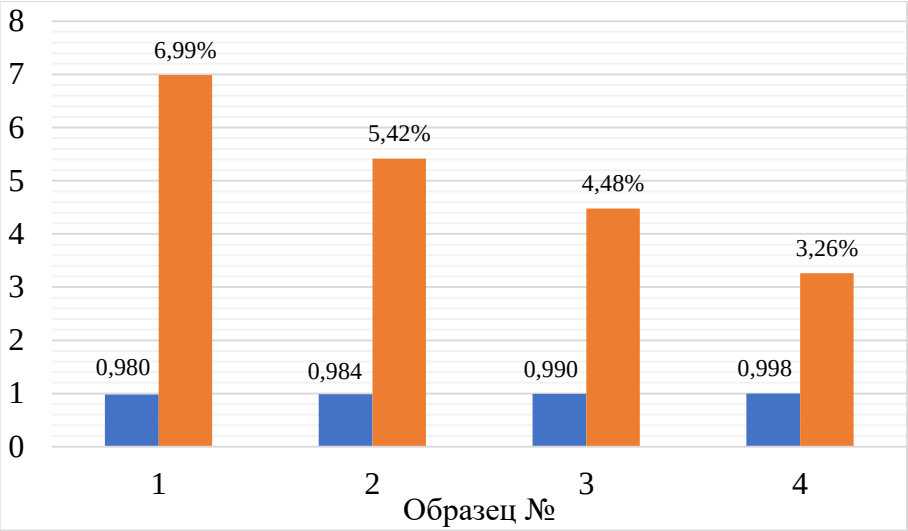


Рисунок 2.8 – Результаты проверки адекватности математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии окрашивания,
где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, %
(составлено автором)

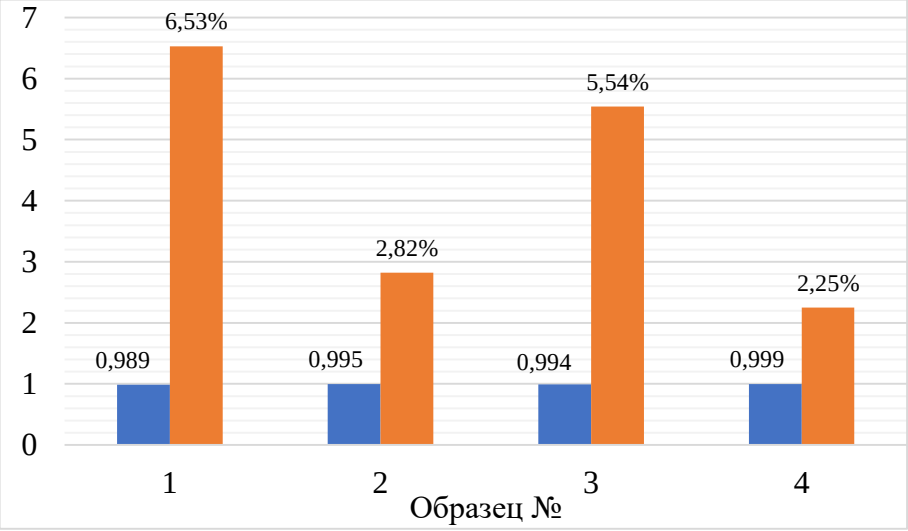


Рисунок 2.9 – Результаты проверки адекватности математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии обесцвечивания,
где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, %
(составлено автором)

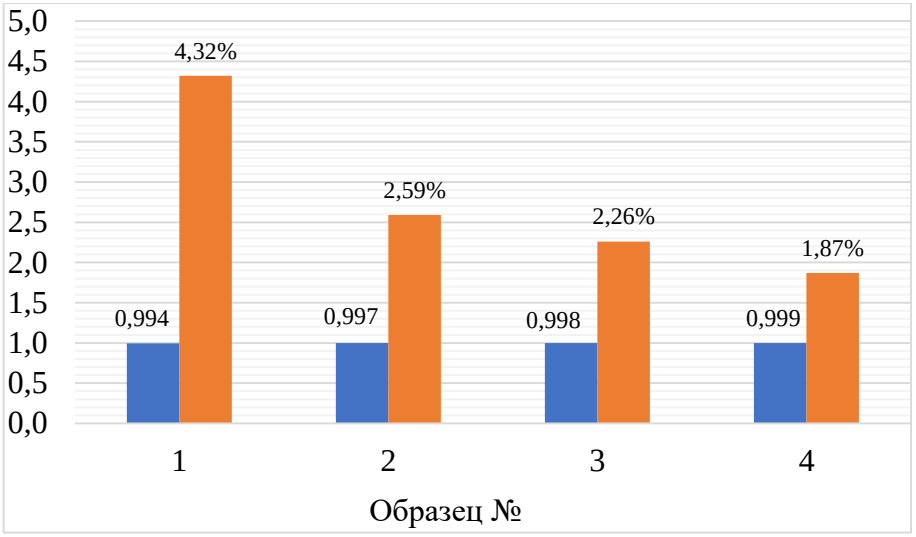


Рисунок 2.10 – Результаты проверки адекватности математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

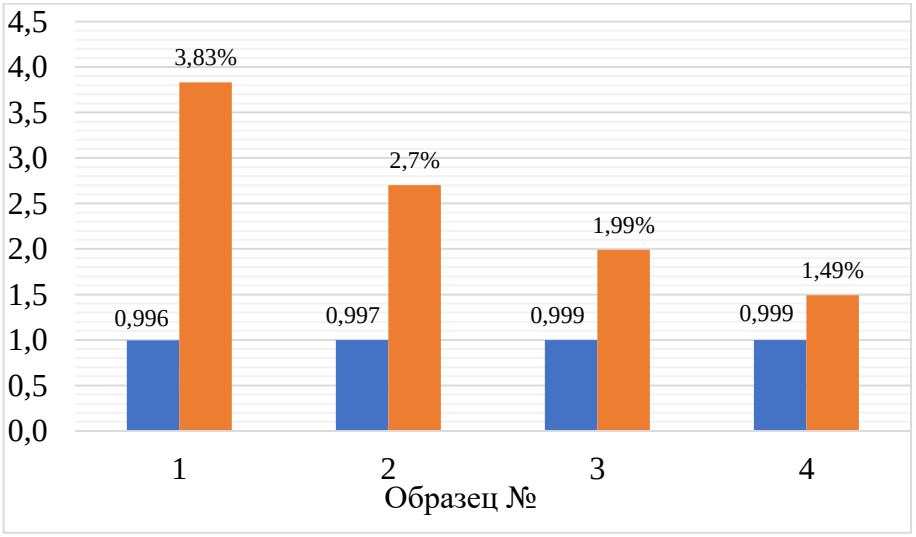


Рисунок 2.11 – Результаты проверки адекватности математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ= 840 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

На рисунках 2.12–2.15 представлены результаты проверки математической модели на третьей серии образцов ЭХУ. Наибольшее отклонение разработанной теоретической модели от экспериментальных данных для стадии обесцвечивания присуще 2 образцу третьей серии ЭХУ. В ходе электрооптических испытаний было установлено, что данный образец на стадии окрашивания в видимой области

обладает контрастом по оптической плотности (ΔD) 0,19, а на стадии обесцвечивания 0,13, что говорит о неполном возвращение в исходное оптическое состояние и как следствие - свидетельствует о плохой деинтеркаляции ионов Li^+.

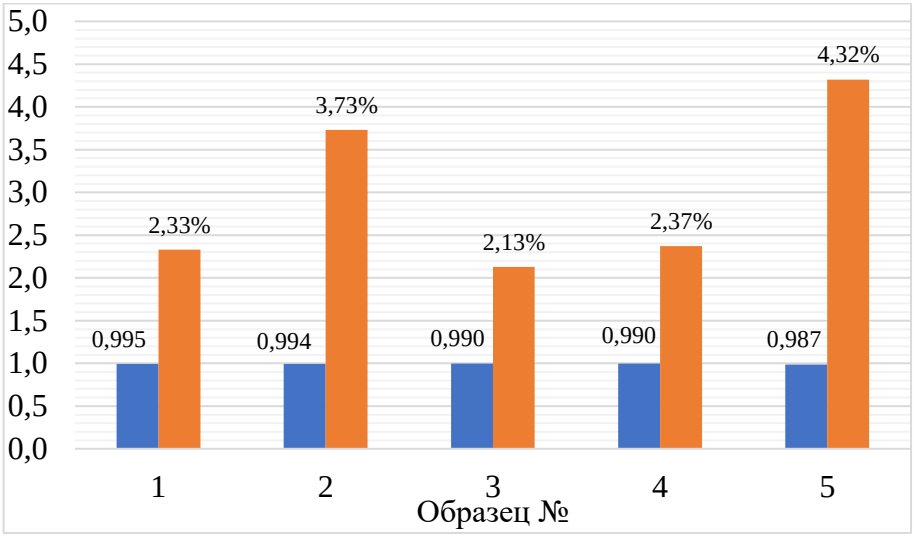


Рисунок 2.12 – Результаты проверки адекватности математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

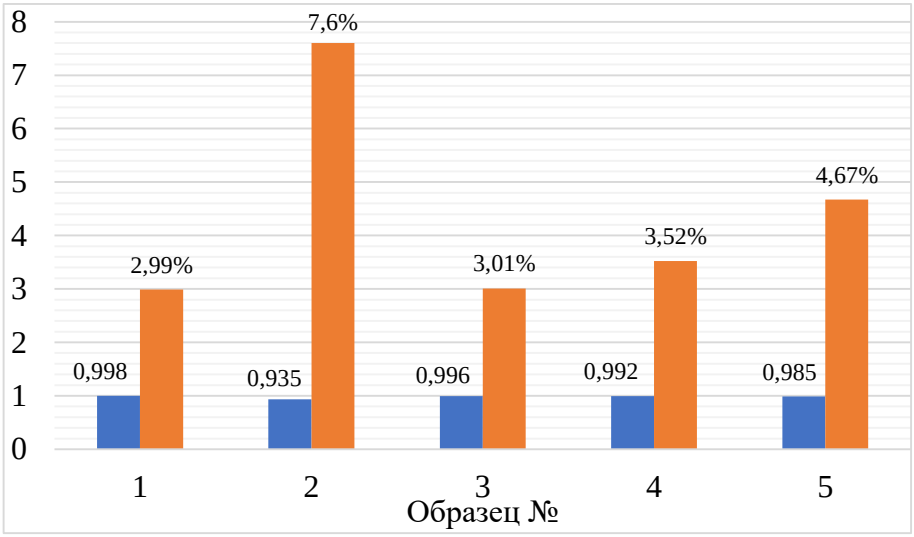


Рисунок 2.13 – Результаты проверки адекватности математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

Похожие значения по оптическим характеристикам (на стадии окрашивания ΔD=0,12, а на стадии обесцвечивания ΔD=0,06) и оценочным параметрам

(R^2=0,9356; A=7,84 %) получены и в инфракрасном диапазоне спектра для данного образца (рисунки 2.14 и 2.15). Также следует отметить общий узкий рабочий оптический диапазон, который в среднем в 3 раза отличается от других образцов данной серии.

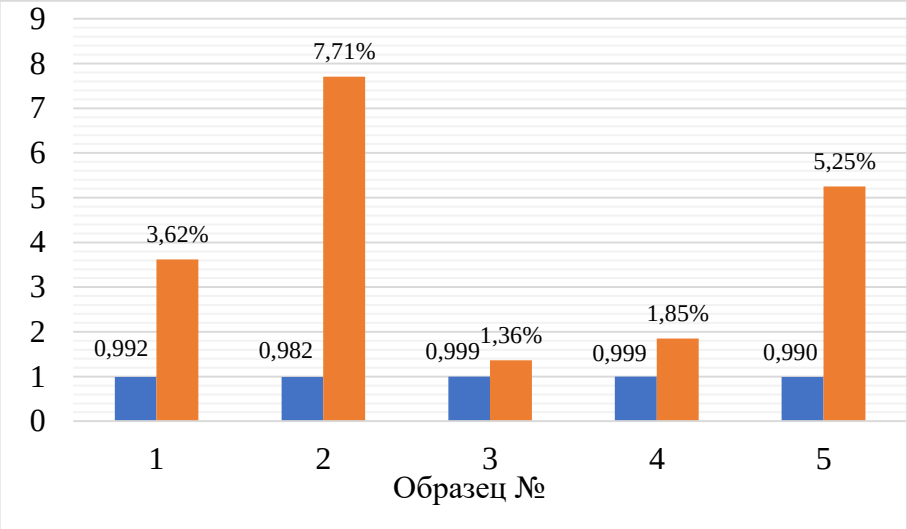


Рисунок 2.14 – Результаты проверки адекватности математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания,
где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, %
(составлено автором)

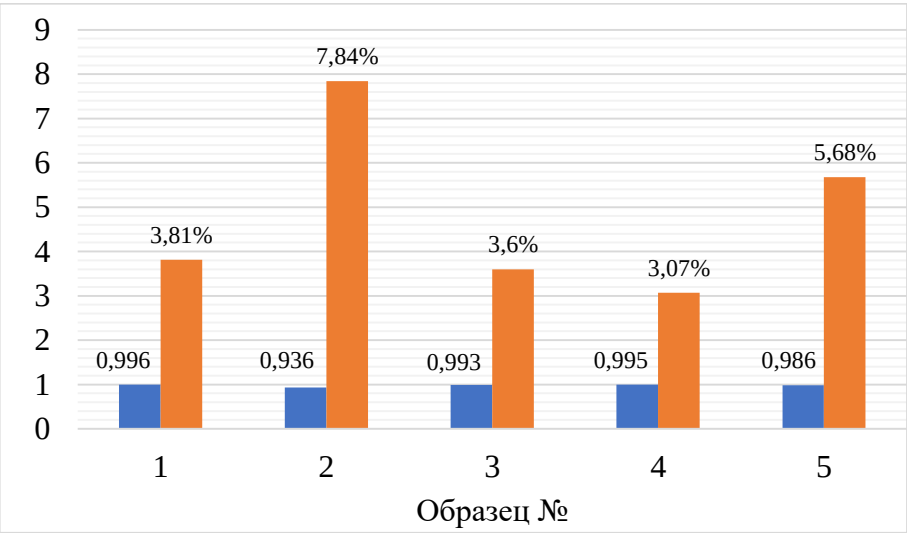


Рисунок 2.15 – Результаты проверки адекватности математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ= 840 нм) для стадии обесцвечивания,
где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, %
(составлено автором)

На рисунках 2.16–2.19 представлены результаты для четвертой серии ЭХУ, изготовленных уже на основе органических электрохромных материалов. Для данной серии образцов в видимом диапазоне спектра среднее значение коэффициента детерминации на стадии окрашивания составило 0,998, а для стадии обесцвечивания – 0,999. При этом средняя ошибка аппроксимации не превышала 3,38 % для обоих стадий, что сопоставимо с результатами, полученными на предыдущих сериях образцов. В инфракрасной области были получены схожие результаты. Минимальное значение коэффициента детерминации для стадии окрашивания составило 0,998, а для стадии обесцвечивания примерно 0,999. Средняя ошибка аппроксимации не превышала 2,98 % для обоих стадий.

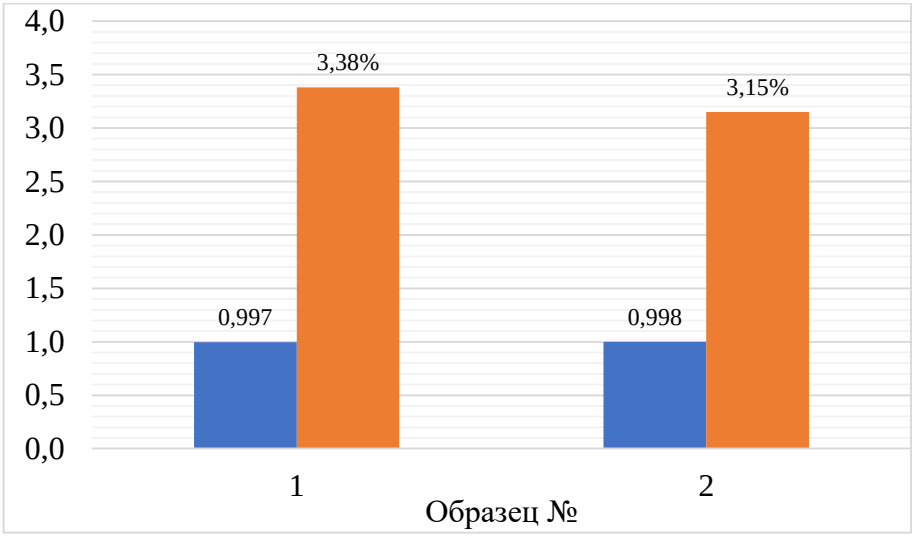


Рисунок 2.16 – Результаты проверки адекватности математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

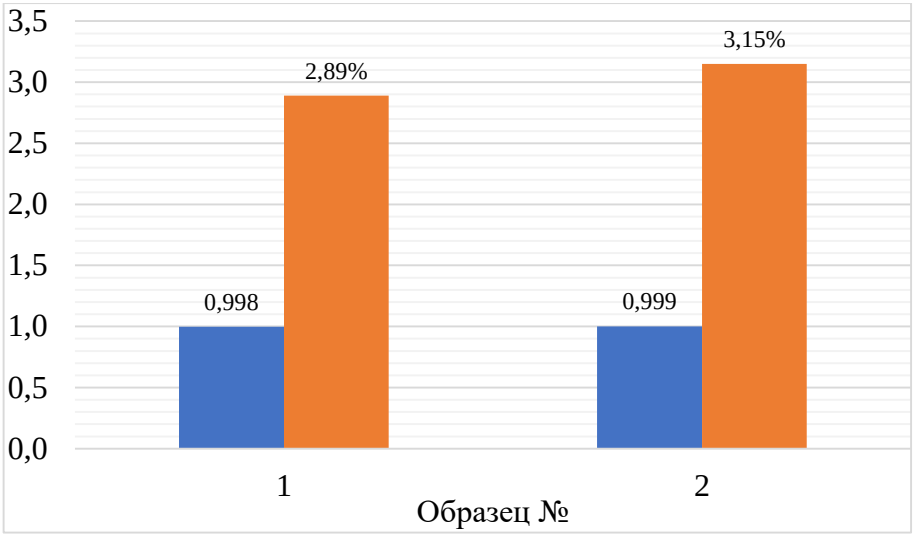


Рисунок 2.17 – Результаты проверки адекватности математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ= 680 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

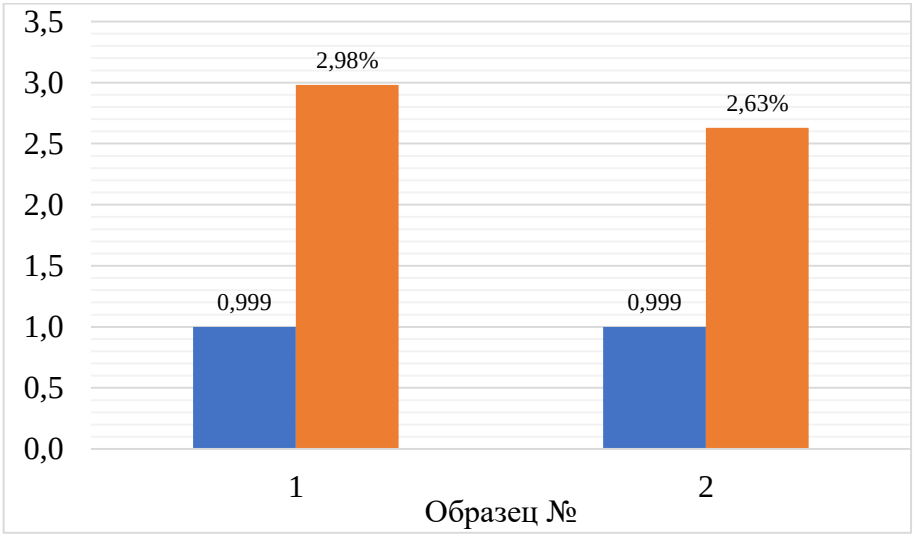


Рисунок 2.18 – Результаты проверки адекватности математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ= 840 нм) для стадии окрашивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

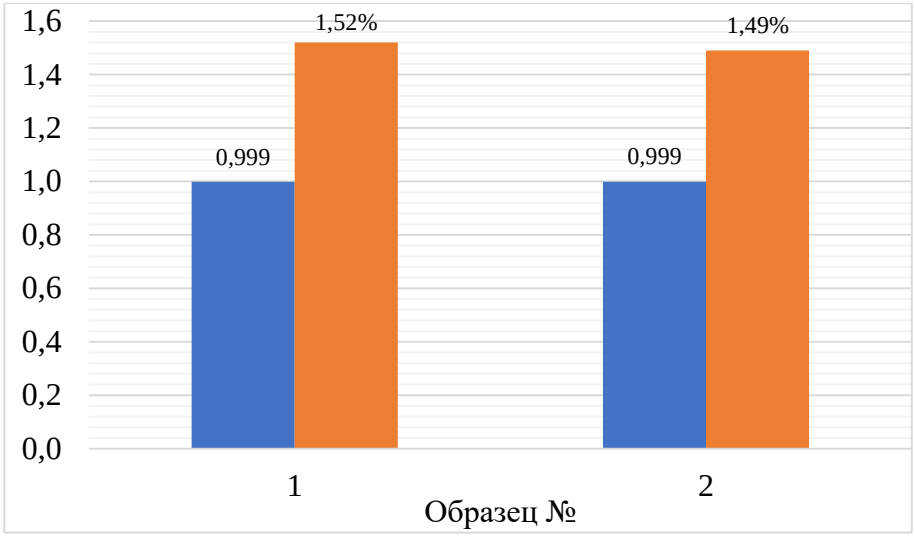


Рисунок 2.19 – Результаты проверки адекватности математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ= 840 нм) для стадии обесцвечивания, где ( ) – коэффициент детерминации; ( ) – средняя ошибка аппроксимации, % (составлено автором)

Таким образом была проведена проверка разработанной математической модели (выражение 2.33) на четырех сериях образцов ЭХУ, активные покрытия которых изготовлены на основе органической и неорганической технологии, при этом у образцов варьировались технологические параметры, такие как: температура отжига, скорость подъема температуры, способ и время нанесения и пр. На основании проверки можно сделать следующие выводы:

1) в независимости от технологических параметров изготовления ЭХУ разработанная математическая модель хорошо описывает их электрооптические характеристики, что подтверждается: высоким коэффициентом детерминации, близким к единице, низкой ошибкой аппроксимации, не превышающей 8 %. Характер зависимости электрохромных потерь (P_{λ}) от удельного заряда ($Q_{уд.}$), предсказанный математическими расчетами, совпал с характером зависимостей, полученных на основе экспериментальных данных.

2) наибольшее совпадение математической модели с экспериментальными данными исследуемых ЭХУ наблюдалось в ближней инфракрасной области, что объясняется максимумом поглощения для образующихся в ходе электрохимических реакций соединений.

3) обнаружена корреляция между оценочными параметрами с электрохромными свойствами образцов. Так, например, для 1 образца второй серии диапазон изменения оптической плотности в видимой области составил 0,20, а в инфракрасной 0,24, при этом R^2=0,980 и R^2=0,993 соответственно. Второй образец данной серии обладает диапазоном изменения оптической плотности 0,28 и 0,32 и коэффициентом детерминации 0,983 и 0,997 для видимой и ИК области соответственно. Такая же тенденция присутствует и для других образцов.

2.3 Оценка влияния температуры на коэффициенты математической модели

После подтверждения адекватности математической модели без учета температурных коэффициентов на четырех сериях образцов ЭХУ, изготовленных на основе неорганических и органических материалов, были проведены их температурные испытания в диапазоне от -20 °С до +60 °С с шагом в 20 °С и найдены температурные коэффициенты α_1 и α_2 по формулам (2.47 - 2.48):

$$\alpha_{\lambda 1(T_2)} = \frac{P_{\lambda 0(T_2)}}{P_{\lambda 0(T_1)}}, \quad (2.47)$$

$$\alpha_{\lambda 2(T_2)} = \frac{k_{\lambda(T_2)}}{k_{\lambda(T_1)}}, \quad (2.48)$$

где: T_1 – температура стандартных испытаний, 20 °С; T_2 – температура нагрева / охлаждения образца ЭХУ.

Проверка возможности использования уравнения Вант-Гоффа в качестве температурных поправочных коэффициентов для математической модели осуществлялась по следующим выражениям (2.49 и 2.50):

$$\gamma_{\lambda 1(T_2)} = \sqrt[\frac{T_2-T_1}{10}]{\alpha_{1(T_2)}}, \quad (2.49)$$

$$\gamma_{\lambda 2(T_2)} = \sqrt[\frac{T_2-T_1}{10}]{\alpha_{2(T_2)}}, \quad (2.50)$$

где: $\gamma_{\lambda 1(T_2)}$ и $\gamma_{\lambda 2(T_2)}$ – температурные коэффициенты согласно уравнению Вант-Гоффа при температуре T_2.

Подтверждением температурных изменений электрооптических коэффициентов математической модели по закону Вант-Гоффа будут следующие равенства (2.51 и 2.52):

$$\gamma_{\lambda 1(-20)} = \gamma_{\lambda 1(0)} = \gamma_{\lambda 1(40)} = \gamma_{\lambda 1(60)}, \quad (2.51)$$

$$\gamma_{\lambda 2(-20)} = \gamma_{\lambda 2(0)} = \gamma_{\lambda 2(40)} = \gamma_{\lambda 2(60)} . \quad (2.52)$$

Средние значения $\overline{\gamma_{\lambda 1}}$ и $\overline{\gamma_{\lambda 2}}$ на разных температурах рассчитывались по следующим выражениям (2.53 и 2.54):

$$\overline{\gamma_{\lambda 1}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \gamma_{\lambda 1(Ti)} , \quad (2.53)$$

$$\overline{\gamma_{\lambda 2}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \gamma_{\lambda 2(Ti)} , \quad (2.54)$$

где: N – количество температурных коэффициентов. В данном случае поскольку измерения проводили на четырех разных температурах, N=4; T_i –температура в диапазоне от -20 °С до +60 °С с шагом 20 °С.

После этого определялись абсолютные погрешности (2.55) и (2.56):

$$\Delta\gamma_{\lambda 1(Ti)} = \left|\gamma_{\lambda 1(Ti)} - \overline{\gamma_{\lambda 1}}\right| , \quad (2.55)$$

$$\Delta\gamma_{\lambda 2(Ti)} = \left|\gamma_{\lambda 2(Ti)} - \overline{\gamma_{\lambda 2}}\right| , \quad (2.56)$$

где: $\Delta\gamma_{\lambda 1(Ti)}$ и $\Delta\gamma_{\lambda 2(Ti)}$ – абсолютная погрешность измерения первого и второго температурных коэффициентов Вант-Гоффа.

После этого средняя абсолютная погрешность измерений (2.57 и 2.58):

$$\Delta\gamma_{\lambda 1} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \Delta\gamma_{\lambda 1(Ti)} , \quad (2.57)$$

$$\Delta\gamma_{\lambda 2} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \Delta\gamma_{\lambda 2(Ti)} , \quad (2.58)$$

где: $\Delta\gamma_{\lambda 1}$ и $\Delta\gamma_{\lambda 2}$ – средняя абсолютная погрешность измерения первого и второго температурных коэффициентов Вант-Гоффа.

И делался перерасчет на среднюю относительную погрешность измерения (2.59) и (2.60):

$$\varepsilon_{\lambda 1} = \frac{\Delta\gamma_{\lambda 1}}{\overline{\gamma_{\lambda 1}}} \cdot 100\% , \quad (2.59)$$

$$\varepsilon_{\lambda 2} = \frac{\Delta\gamma_{\lambda 2}}{\overline{\gamma_{\lambda 2}}} \cdot 100\% , \quad (2.60)$$

где: $\varepsilon_{\lambda 1}$ и $\varepsilon_{\lambda 2}$ – средняя относительная погрешность измерения первого и второго температурных коэффициентов Вант-Гоффа.

Чем больше степень соответствия изменения коэффициентов математической модели под действием различных температур уравнению Вант-Гоффа, тем ниже значения $\varepsilon_{\lambda 1}$ и $\varepsilon_{\lambda 2}$. В идеальном случае $\varepsilon_{\lambda 1}=0$ и $\varepsilon_{\lambda 2}=0$. Однако из-за сложностей термостатирования и измерения оптических характеристик при температурном воздействии возможны отклонения. В случае, если коэффициенты математической модели не изменяются по уравнению Вант-Гоффа, отклонения будут существенными, а значения $\varepsilon_{\lambda 1}$ и $\varepsilon_{\lambda 2}$ составят десятки процентов.

Температурные испытания первой серии образцов в видимом диапазоне спектра показали следующие результаты: максимальная отклонение коэффициентов Вант-Гоффа составило 3,85 %, при этом для большинства образцов данной серии этот параметр не превышает 1,0 % (таблица 2.4, рисунки 2.20 и 2.21).

Таблица 2.4 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для первой серии образцов ЭХУ на длине волны 680 нм (по данным автора)

№	ΔР, %	Стадия		Видимая область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	50	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	18,87	18,71	17,76	16,74	16,85
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,985**	**0,974**	**-**	**0,971**	**0,987**
			k_{λ}	0,577	0,542	0,53	0,514	0,49
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,979**	**0,989**	**-**	**0,985**	**0,981**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	25,43	23,76	23,11	23,55	21,86
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,976**	**0,986**	**-**	**1,009**	**0,986**
			k_{λ}	-2,46	-1,72	-1,36	-1	-0,74
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,862**	**0,889**	**-**	**0,857**	**0,859**
2	65	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	21,21	20,99	19,62	19,01	18,87
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,981**	**0,967**	**-**	**0,984**	**0,990**
			k_{λ}	-0,74	-0,34	-0,19	-0,09	-0,05
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,712**	**0,748**	**-**	**0,688**	**0,716**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	20,3	19,78	18,01	17,06	16,18
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,971**	**0,954**	**-**	**0,973**	**0,974**
			k_{λ}	-0,33	-0,29	-0,27	-0,24	-0,23
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,951**	**0,965**	**-**	**0,943**	**0,961**
3	85	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	23,24	22,59	20,96	19,64	18,78
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,975**	**0,963**	**-**	**0,968**	**0,973**
			k_{λ}	-0,31	-0,34	-0,41	-0,39	-0,56
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,072**	**1,098**	**-**	**0,975**	**1,081**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	20,26	19,42	18,83	17,31	17,13
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,982**	**0,985**	**-**	**0,959**	**0,977**
			k_{λ}	-0,16	-0,23	-0,33	-0,49	-0,64
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,198**	**1,198**	**-**	**1,219**	**1,180**

Продолжение таблицы 2.4

№	ΔP, %	Стадия		Видимая область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
4	100	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	21,98	18,99	16,24	14,15	12,28
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,927**	**0,925**	**-**	**0,933**	**0,933**
			k_{λ}	0,14	0,12	0,1	0,08	0,07
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,919**	**0,913**	**-**	**0,894**	**0,915**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	19,78	18,39	17,66	16,97	15,76
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,972**	**0,980**	**-**	**0,980**	**0,972**
			k_{λ}	-0,18	-0,2	-0,24	-0,27	-0,32
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,075**	**1,095**	**-**	**1,061**	**1,075**

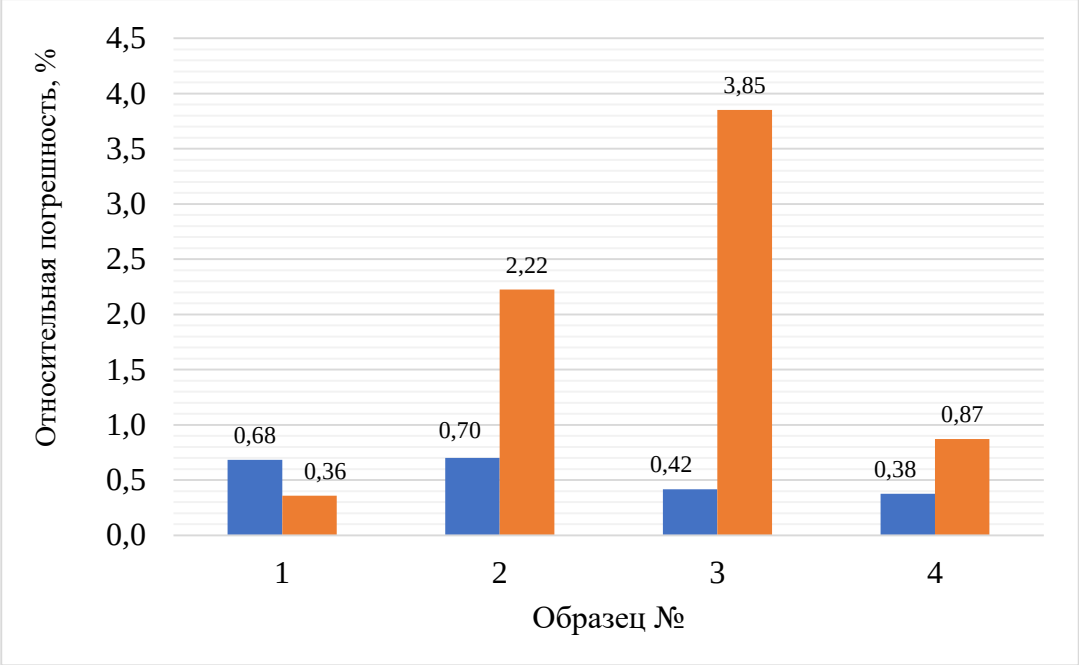


Рисунок 2.20 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

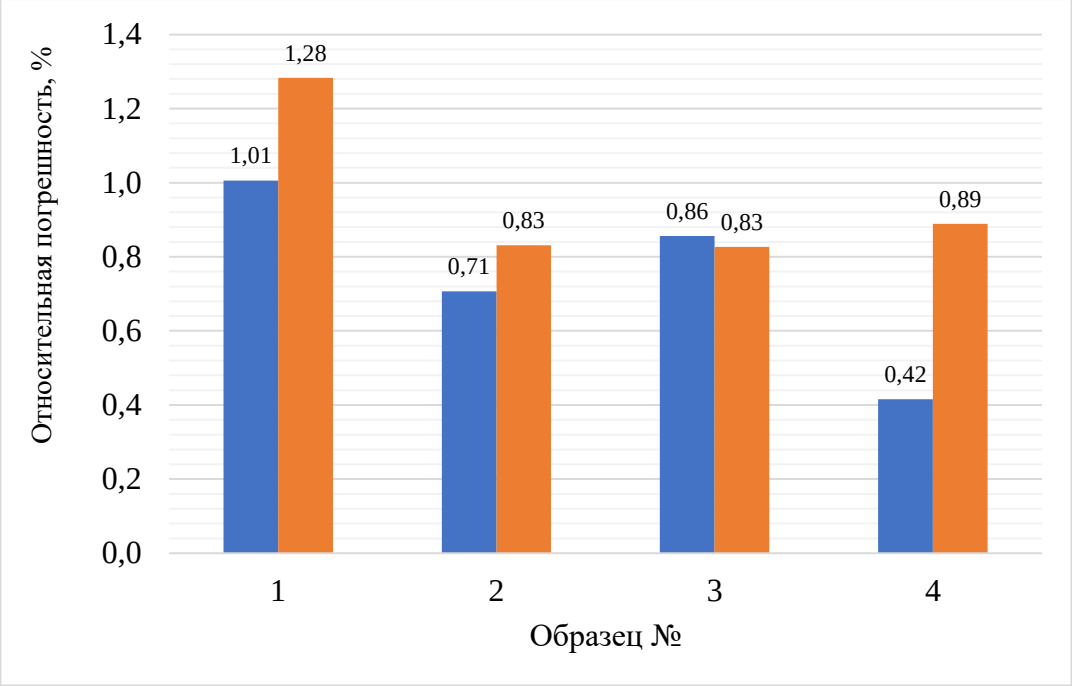


Рисунок 2.21 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

Похожие результаты были получены и в инфракрасной области спектра (таблица 2.5 и рисунки 2.22 – 2.23). В инфракрасной области для первой серии образцов на длине волны 840нм результаты соответствия температурным характеристикам следующие: максимальное отклонение температурных коэффициентов Вант-Гоффа составило 2,53 %. Также, как и в видимом диапазоне, для большинства образцов максимальное отклонение не превысило 1,0 %.

Таблица 2.5 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для первой серии образцов ЭХУ на длине волны 840 нм (по данным автора)

№	ΔP, %	Стадия		Инфракрасная область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	50	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	17,35	16,01	14,89	13,06	12,43
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,962**	**0,964**	**-**	**0,937**	**0,956**
			k_{λ}	0,74	0,73	0,74	0,74	0,76
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,000**	**1,007**	**-**	**1,000**	**1,007**
			$P_{\lambda 0}$	18,41	18,18	17,73	17,74	16,96
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,991**	**0,988**	**-**	**1,000**	**0,989**
			k_{λ}	-1,36	-1,14	-0,92	-0,69	-0,62
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,907**	**0,898**	**-**	**0,866**	**0,906**

Продолжение таблицы 2.5

№	ΔP, %	Стадия		Инфракрасная область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
2	65	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	13,72	12,75	11,52	10,69	9,82
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,957**	**0,951**	-	**0,963**	**0,961**
			k_{λ}	0,95	0,63	0,53	0,42	0,31
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,864**	**0,917**	-	**0,890**	**0,875**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	14,41	14,69	15,09	15,29	15,91
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,012**	**1,014**	-	**1,007**	**1,013**
			k_{λ}	-0,15	-0,16	-0,18	-0,19	-0,22
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,047**	**1,061**	-	**1,027**	**1,051**
3	85	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	13,13	13,63	12,95	12,86	12,57
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,997**	**0,975**	-	**0,997**	**0,993**
			k_{λ}	0,12	0,21	0,31	0,47	0,72
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,268**	**1,215**	-	**1,231**	**1,235**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	17,72	17,08	16,54	16,67	15,59
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,983**	**0,984**	-	**1,004**	**0,985**
			k_{λ}	-0,31	-0,29	-0,21	-0,15	-0,11
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,907**	**0,851**	-	**0,845**	**0,851**
4	100	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	8,57	9,28	9,36	9,71	10,08
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,022**	**1,004**	-	**1,019**	**1,019**
			k_{λ}	0,55	0,45	0,38	0,31	0,26
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,912**	**0,919**	-	**0,903**	**0,909**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	18,6	17,67	17,08	16,74	15,68
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,979**	**0,983**	-	**0,990**	**0,979**
			k_{λ}	-0,46	-0,45	-0,43	-0,4	-0,39
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,983**	**0,978**	-	**0,964**	**0,976**

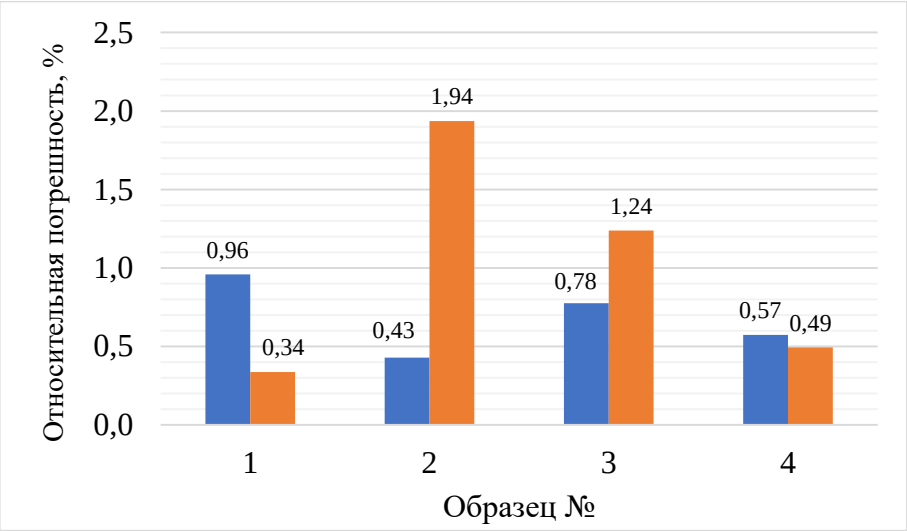


Рисунок 2.22 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

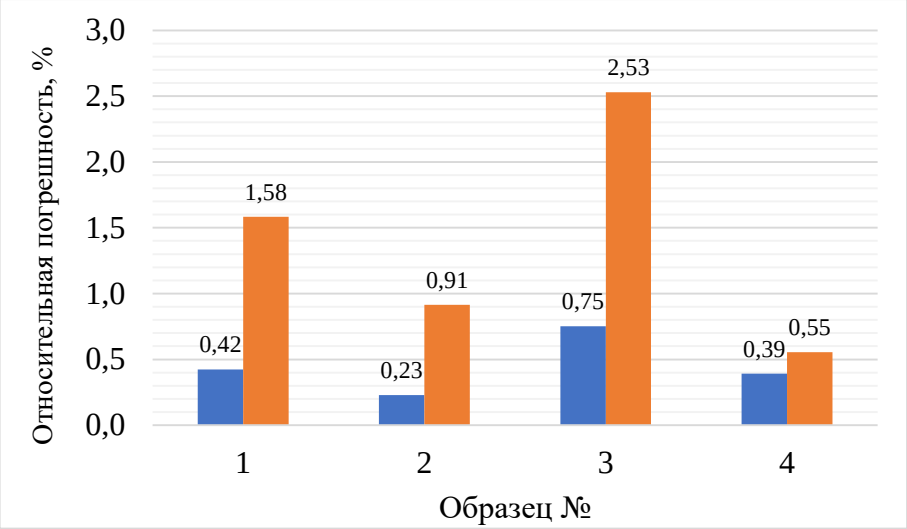


Рисунок 2.23 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для первой серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

Результаты соответствия температурных характеристик коэффициентов математической модели уравнению Вант-Гоффа для второй серии образцов представлены в таблицах 2.6 и 2.7 и на рисунках 2.24 и 2.25.

Таблица 2.6 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для второй серии образцов ЭХУ на длине волны 680 нм (по данным автора)

№	**$T_{отж.}$, °C**	**Стадия**		**Видимая область**				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	150	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	23,35	22,85	20,79	19,2	17,97
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,971**	**0,954**	-	**0,961**	**0,964**
			k_{λ}	-0,99	-0,52	-0,29	-0,16	-0,06
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,736**	**0,747**	-	**0,743**	**0,674**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	18,78	17,27	16,84	16,62	15,64
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,973**	**0,987**	-	**0,993**	**0,982**
			k_{λ}	0,16	0,16	0,15	0,14	0,14
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,984**	**0,968**	-	**0,966**	**0,983**
2	200	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	20,64	19,88	18,78	18,45	17,82
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,977**	**0,972**	-	**0,991**	**0,987**
			k_{λ}	-0,42	-0,33	-0,26	-0,24	-0,17
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,887**	**0,888**	-	**0,961**	**0,899**
			$P_{\lambda 0}$	20,1	19,82	18,32	17,87	16,26
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,977**	**0,961**	-	**0,988**	**0,971**
			k_{λ}	-0,98	-0,54	-0,28	-0,16	-0,09
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,731**	**0,720**	-	**0,756**	**0,753**

Показатель таблицы 2.6

№	$T_{отж.}$, °C	Стадия		Видимая область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
3	350	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	19,32	18,47	17,98	17,79	16,17
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,982**	**0,987**	-	**0,995**	**0,974**
			k_{λ}	-0,65	-0,45	-0,35	-0,27	-0,21
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,857**	**0,882**	-	**0,878**	**0,880**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	18,28	18,42	17,86	17,11	16,17
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,994**	**0,985**	-	**0,979**	**0,975**
			k_{λ}	-0,44	-0,38	-0,34	-0,33	-0,25
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,938**	**0,946**	-	**0,985**	**0,926**
4	450	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	31,55	31,79	31,01	30,84	30,11
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,994**	**0,982**	-	**0,996**	**0,989**
			k_{λ}	-1,21	-0,97	-0,67	-0,51	-0,36
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,863**	**0,831**	-	**0,872**	**0,856**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	39,76	38,21	38,66	38,35	38,03
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,986**	**1,012**	-	**0,992**	**0,991**
			k_{λ}	-0,84	-0,79	-0,74	-0,66	-0,65
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,969**	**0,968**	-	**0,944**	**0,968**

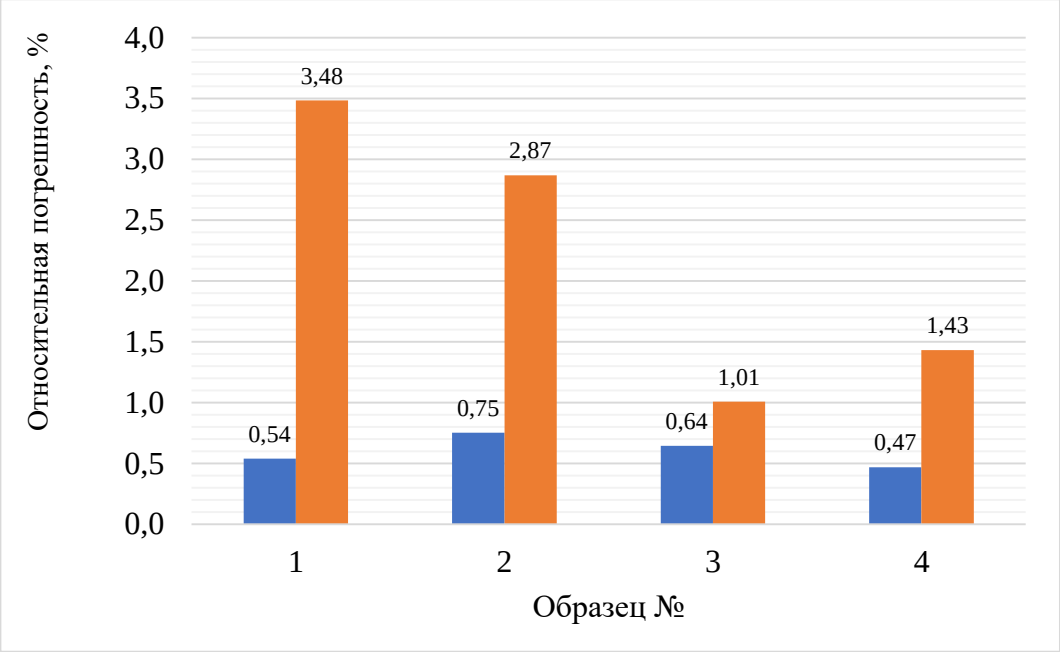


Рисунок 2.24 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

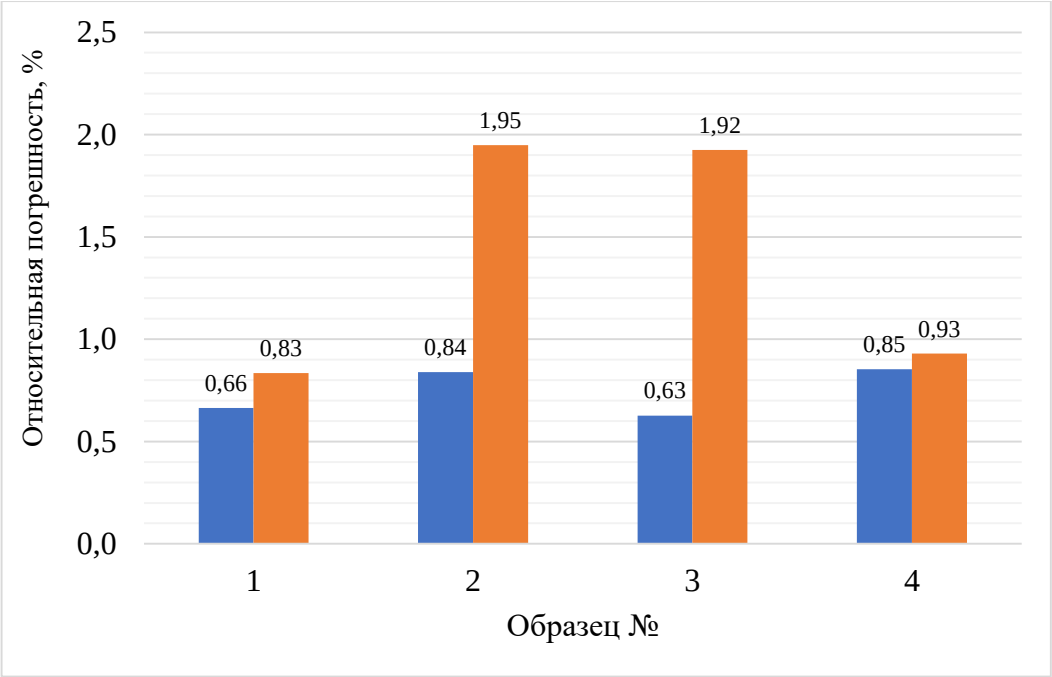


Рисунок 2.25 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

Температурные испытания второй серии образцов на длине волны 680нм показали следующие результаты: максимальная отклонение коэффициентов Вант-Гоффа составило 3,48%, при этом для большинства образцов данной серии этот параметр не превышает 2,0%. Схожие результаты были получены в ближней инфракрасной области (таблица 2.7, рисунки 2.26 и 2.27). В инфракрасном диапазоне максимальное значение $\varepsilon_{\lambda 1}$ и $\varepsilon_{\lambda 2}$ не превышает 0,93 % при этом среднее значение по всем образцам серии составляет 0,70 %.

Таблица 2.7 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для второй серии образцов ЭХУ на длине волны 840 нм (по данным автора)

№	$T_{отж.}$, °C	Стадия		Инфракрасная область				
				-20	0	20	40	60
1	150	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	13,98	12,53	12,25	11,82	11,2
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,968**	**0,989**	-	**0,982**	**0,978**
			k_{λ}	0,32	0,37	0,39	0,41	0,44
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,051**	**1,027**	-	**1,025**	**1,031**

Продолжение таблицы 2.7

№	$T_{отж.}$, °C	Стадия		Инфракрасная область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	150	Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	16,73	16,98	16,68	16,81	16,33
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,999**	**0,991**	**-**	**1,004**	**0,995**
			k_{λ}	-0,15	-0,19	-0,23	-0,27	-0,33
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,113**	**1,100**	**-**	**1,083**	**1,094**
2	200	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	13,86	12,99	11,37	10,68	9,27
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,952**	**0,936**	**-**	**0,969**	**0,950**
			k_{λ}	0,27	0,29	0,34	0,39	0,46
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,059**	**1,083**	**-**	**1,071**	**1,078**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	20,41	18,57	17,76	16,35	15,8
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,966**	**0,978**	**-**	**0,959**	**0,971**
			k_{λ}	-0,9	-0,71	-0,52	-0,39	-0,31
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,872**	**0,856**	**-**	**0,866**	**0,879**
3	350	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	14,01	12,69	10,99	9,7	8,72
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,941**	**0,931**	**-**	**0,939**	**0,944**
			k_{λ}	0,38	0,39	0,44	0,5	0,56
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,037**	**1,062**	**-**	**1,066**	**1,062**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	17,03	16,34	16,32	15,32	15,53
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,989**	**0,999**	**-**	**0,969**	**0,988**
			k_{λ}	-1,09	-0,84	-0,68	-0,56	-0,44
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,889**	**0,900**	**-**	**0,907**	**0,897**
4	450	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	25,39	24,32	23,67	22,55	22,38
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,971**	**0,977**	**-**	**0,958**	**0,976**
			k_{λ}	-1,23	-1,06	-0,96	-0,89	-0,78
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,940**	**0,952**	**-**	**0,963**	**0,949**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	29,1	28,07	27,25	26,82	25,17
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,975**	**0,977**	**-**	**0,987**	**0,968**
			k_{λ}	-0,96	-0,73	-0,54	-0,42	-0,31
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,866**	**0,860**	**-**	**0,882**	**0,870**

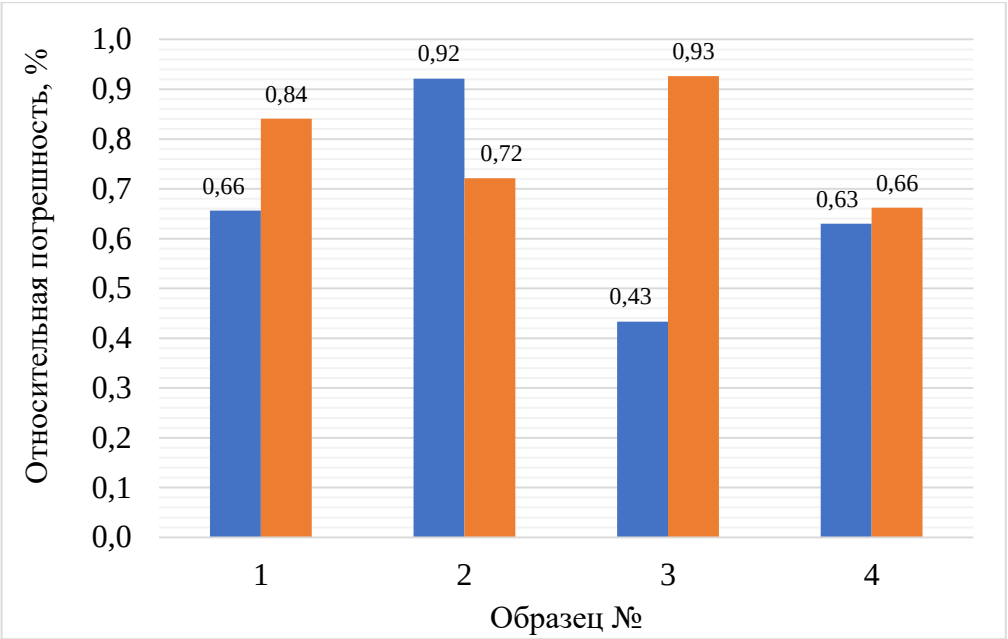


Рисунок 2.26 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

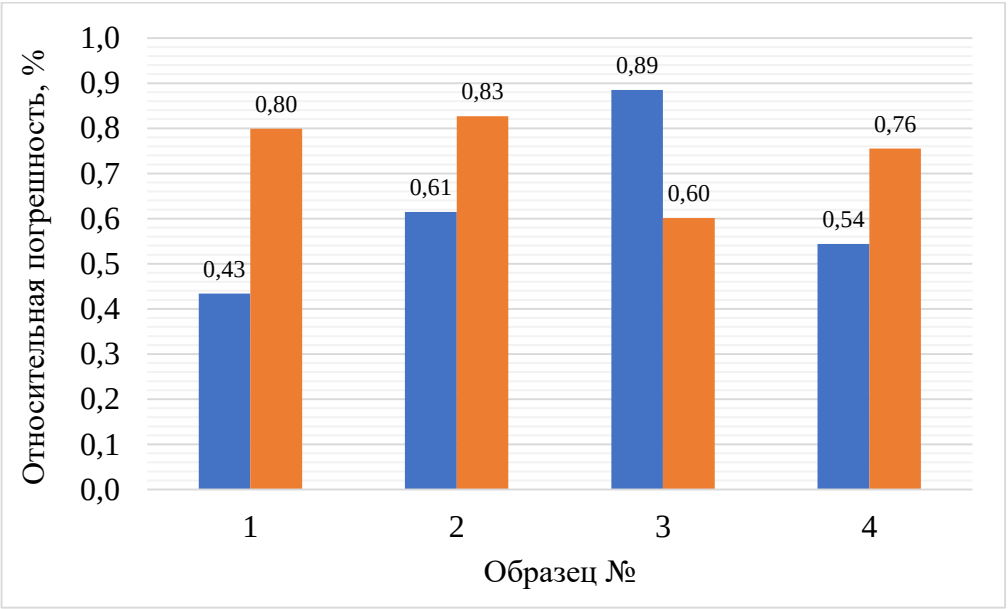


Рисунок 2.27 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для второй серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

В таблицах 2.8 и 2.9 и на рисунках 2.28 – 2.31 представлены результаты для третьей серии образцов для видимого и инфракрасного диапазонов спектра.

Таблица 2.8 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для третьей серии образцов ЭХУ на длине волны 680 нм (по данным автора)

№	$t_{нан.}$, с	Стадия		Видимая область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	75	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	7,76	8,67	10,38	12,43	15,16
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,075**	**1,094**	**-**	**1,094**	**1,099**
			k_{λ}	2,49	2,31	2,012	1,82	1,66
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,948**	**0,933**	**-**	**0,951**	**0,953**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	39,45	31,55	23,36	17,54	13,64
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,877**	**0,860**	**-**	**0,867**	**0,874**
			k_{λ}	-0,87	-0,96	-0,97	-0,97	-1,04
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,028**	**1,005**	**-**	**1,000**	**1,018**
2	200	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	20,76	17,93	14,42	11,47	9,98
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,913**	**0,897**	**-**	**0,892**	**0,912**
			k_{λ}	-2,67	-1,94	-1,44	-1,09	-0,67
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,857**	**0,862**	**-**	**0,870**	**0,826**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	16,32	13,63	11,25	9,77	7,75
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,911**	**0,909**	**-**	**0,932**	**0,911**
			k_{λ}	0,32	0,45	0,66	0,98	1,48
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,198**	**1,211**	**-**	**1,219**	**1,224**
3	330	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	7,29	7,63	8,32	8,86	9,72
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,034**	**1,044**	**-**	**1,032**	**1,040**
			k_{λ}	3,87	2,79	2,31	1,86	1,41
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,879**	**0,910**	**-**	**0,897**	**0,884**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	19,02	17,39	16,23	14,74	13,65
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,961**	**0,966**	**-**	**0,953**	**0,958**
			k_{λ}	-0,37	-0,35	-0,35	-0,36	-0,36
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,986**	**1,000**	**-**	**1,014**	**1,007**
4	500	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	55,2	39,91	28,45	20,77	14,52
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,847**	**0,844**	**-**	**0,854**	**0,845**
			k_{λ}	-4,79	-4,62	-4,48	-4,52	-4,37
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,983**	**0,985**	**-**	**1,004**	**0,994**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	25,04	21,96	18,18	15,48	13,11
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,923**	**0,910**	**-**	**0,923**	**0,922**
			k_{λ}	-0,39	-0,41	-0,44	-0,46	-0,5
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,031**	**1,036**	**-**	**1,022**	**1,032**
5	700	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	52,21	35,81	24,19	16,69	11,86
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,825**	**0,822**	**-**	**0,831**	**0,837**
			k_{λ}	-3,93	-3,69	-3,5	-3,36	-3,2
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,971**	**0,974**	**-**	**0,980**	**0,978**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	12,65	12,87	12,71	12,94	13,14
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,001**	**0,994**	**-**	**1,009**	**1,008**
			k_{λ}	-0,77	-0,74	-0,73	-0,73	-0,72
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,987**	**0,993**	**-**	**1,000**	**0,997**

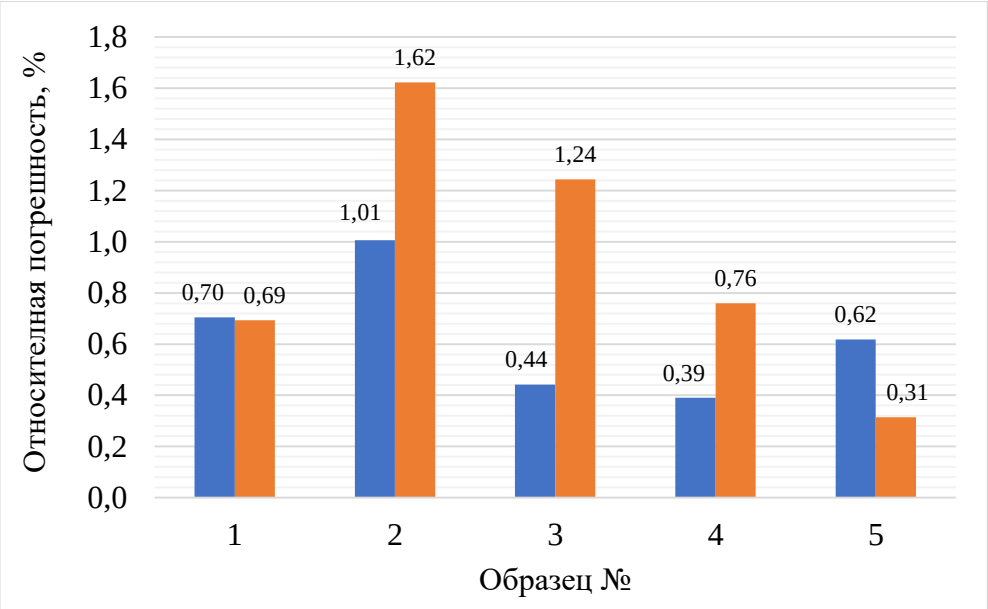


Рисунок 2.28 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

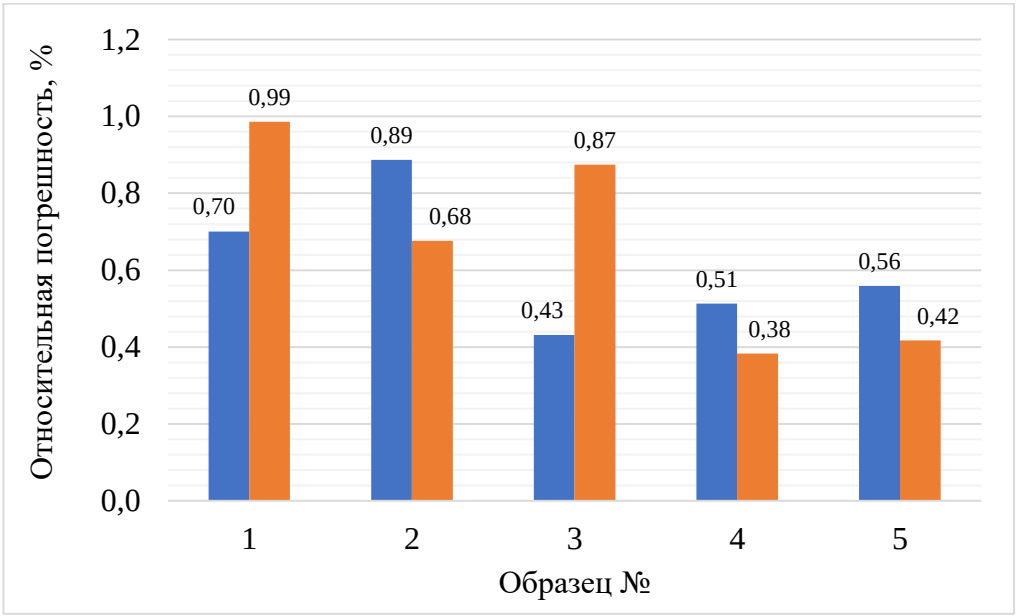


Рисунок 2.29 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

Для третьей серии образцов на длине волны 680 нм максимальная средняя относительная погрешность по температурным коэффициентам Вант-Гоффа

составила 1,62 % (для образца №2 на стадии окрашивания) при среднем значении для всех образцов серии 0,71 %.

Таблица 2.9 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для третьей серии образцов ЭХУ на длине волны 840 нм (по данным автора)

№	$t_{нан.}$, с	Стадия		Инфракрасная область				
				-20	**0**	**20**	**40**	**60**
1	75	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	19,42	18,27	17,94	17,28	16,42
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,980**	**0,991**	**-**	**0,981**	**0,978**
			k_{λ}	0,76	1,12	1,72	2,66	4,16
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,227**	**1,239**	**-**	**1,244**	**1,247**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	13,69	18,32	26,05	35,89	49,88
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,174**	**1,192**	**-**	**1,174**	**1,176**
			k_{λ}	-1,13	-0,68	-0,44	-0,28	-0,17
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,790**	**0,804**	**-**	**0,798**	**0,788**
2	200	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	9,37	13,75	22,61	37,07	59,92
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,246**	**1,282**	**-**	**1,280**	**1,276**
			k_{λ}	-4,03	-3,13	-2,18	-1,56	-1,12
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,858**	**0,835**	**-**	**0,846**	**0,847**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	13,59	15,69	17,29	19,15	22,33
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,062**	**1,050**	**-**	**1,052**	**1,066**
			k_{λ}	5,84	3,61	2,43	1,65	1,21
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,803**	**0,820**	**-**	**0,824**	**0,840**
3	330	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	9,52	11,64	15,02	18,81	23,91
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,121**	**1,136**	**-**	**1,119**	**1,123**
			k_{λ}	3,29	2,69	2,22	1,84	1,64
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,906**	**0,908**	**-**	**0,910**	**0,927**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	22,95	21,79	20,95	20,39	18,75
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,977**	**0,981**	**-**	**0,987**	**0,973**
			k_{λ}	0,38	0,25	0,16	0,1	0,07
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,806**	**0,800**	**-**	**0,791**	**0,813**
4	500	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	28,41	25,81	23,07	21,22	18,53
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,949**	**0,945**	**-**	**0,959**	**0,947**
			k_{λ}	1,29	1,87	3,19	5,17	8,47
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,254**	**1,306**	**-**	**1,273**	**1,277**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	10,69	14,58	19,49	26,62	34,55
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,162**	**1,156**	**-**	**1,169**	**1,154**
			k_{λ}	0,34	0,29	0,29	0,28	0,28
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,961**	**1,000**	**-**	**0,983**	**0,991**
5	700	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	22,61	23,75	23,64	24,34	24,55
			$\gamma_{\lambda 1}$	**1,011**	**0,998**	**-**	**1,015**	**1,009**
			k_{λ}	-5,57	-3,83	-2,81	-2,11	-1,43
			$\gamma_{\lambda 2}$	**0,843**	**0,857**	**-**	**0,867**	**0,845**
		Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	23,18	21,39	19,11	17,03	15,95
			$\gamma_{\lambda 1}$	**0,953**	**0,945**	**-**	**0,944**	**0,956**
			k_{λ}	-0,45	-0,83	-1,38	-2,33	-3,84
			$\gamma_{\lambda 2}$	**1,323**	**1,289**	**-**	**1,299**	**1,292**

В инфракрасной области для третьей серии образцов максимальное значение средней относительной погрешности составило 1,23 %, что сопоставимо с видимым диапазоном. Среднее значение $\varepsilon_{\lambda 1}$ и $\varepsilon_{\lambda 2}$ по всем образцам серии составляет 0,73 % (рисунки 2.30 и 2.31).

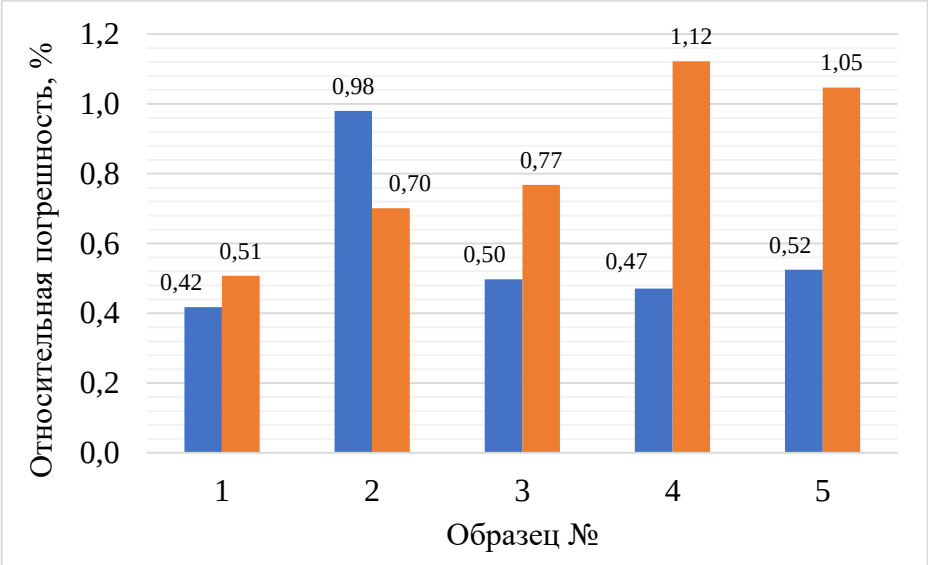


Рисунок 2.30 – Относительные погрешности температурных коэффициентов математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

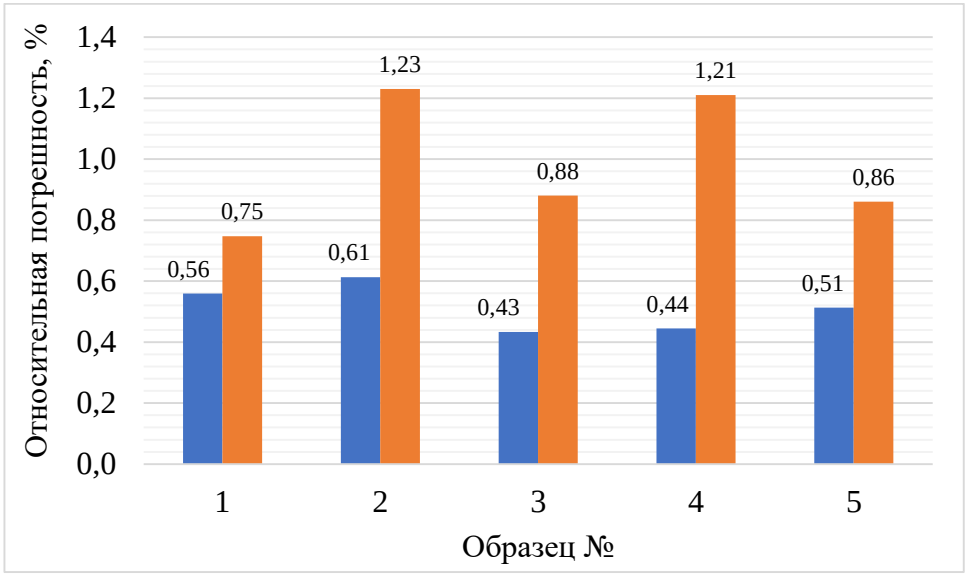


Рисунок 2.31 – Относительные погрешности температурных коэффициентов математической модели для третьей серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

В таблицах 2.10 и 2.11 и на рисунках 2.32 - 2.35 представлены результаты для четвертой серии ЭХУ, изготовленных на основе органических электроинициируемых материалов.

Таблица 2.10 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ на длине волны 680 нм (по данным автора)

№	Стадия		Видимая область				
			-20	0	20	40	60
1	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	26,78	22,79	19,94	17,89	15,02
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,929**	**0,935**	-	**0,947**	**0,932**
		k_{λ}	-2,39	-1,76	-1,28	-0,94	-0,71
		$\gamma_{\lambda 2}$	**0,855**	**0,853**	-	**0,857**	**0,863**
	Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	19,43	19,29	18,61	17,89	17,59
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,989**	**0,982**	-	**0,980**	**0,986**
		k_{λ}	-0,03	-0,06	-0,09	-0,14	-0,23
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,316**	**1,225**	-	**1,247**	**1,264**
2	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	25,96	22,85	20,34	18,43	16,65
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,941**	**0,943**	-	**0,952**	**0,951**
		k_{λ}	-1,32	-1,21	-1,12	-1,02	-0,99
		$\gamma_{\lambda 2}$	**0,960**	**0,962**	-	**0,954**	**0,970**
	Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	20,85	20,61	19,76	19,58	18,95
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,987**	**0,979**	-	**0,995**	**0,990**
		k_{λ}	-0,08	-0,12	-0,18	-0,26	-0,39
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,225**	**1,225**	-	**1,202**	**1,213**

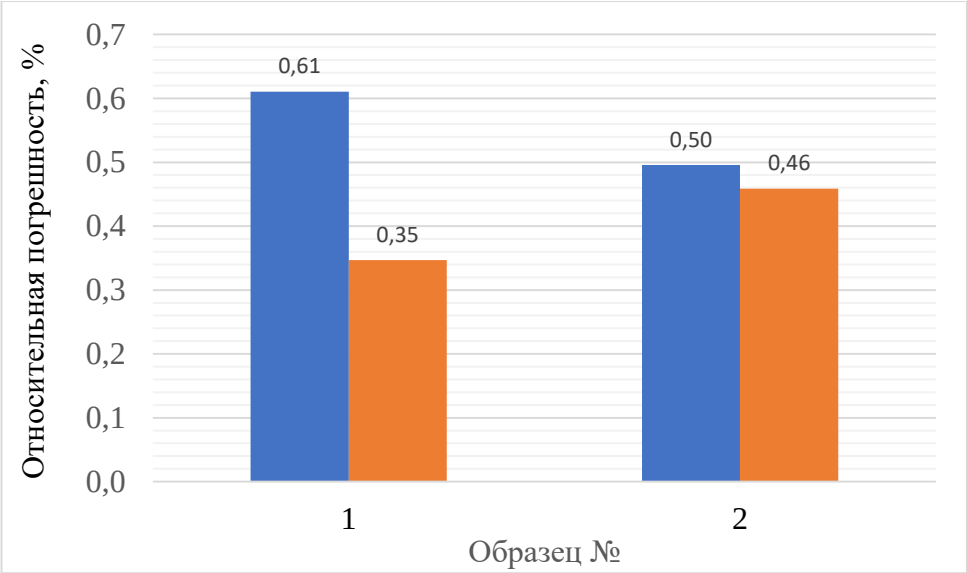


Рисунок 2.32 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

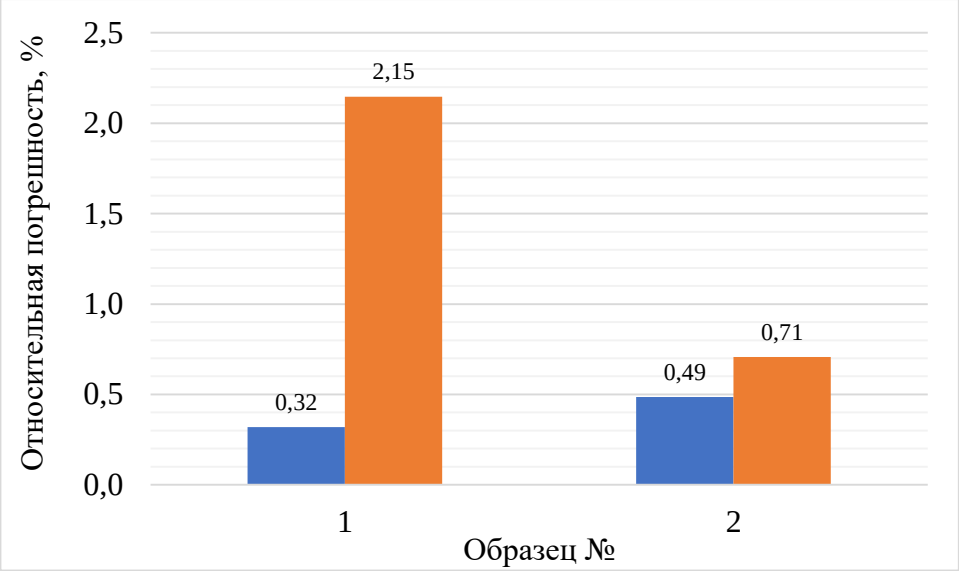


Рисунок 2.33 – Относительные погрешности (ε, %) температурных коэффициентов математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ=680 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

Для образцов на основе органических электрохромных материалов в видимом диапазоне спектра максимальная относительная погрешность оценки температурных коэффициентов Вант-Гоффа составило 2,15 %.

Таблица 2.11 – Результаты оценки влияния температуры на коэффициенты математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ на длине волны 840 нм (по данным автора)

№	Стадия		Инфракрасная область				
			-20	0	20	40	60
1	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	27,65	25,82	23,13	21,3	19,14
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,956**	**0,946**	-	**0,960**	**0,954**
		k_{λ}	0,32	0,49	0,68	0,93	1,28
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,207**	**1,178**	-	**1,169**	**1,171**
	Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	25,62	24,6	24,49	24,33	23,58
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,989**	**0,998**	-	**0,997**	**0,991**
		k_{λ}	0,11	0,12	0,15	0,18	0,22
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,081**	**1,118**	-	**1,095**	**1,100**
2	Окрашивание	$P_{\lambda 0}$	26,47	24,68	22,16	20,44	18,66
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,957**	**0,948**	-	**0,960**	**0,958**
		k_{λ}	0,56	0,63	0,79	0,97	1,23
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,090**	**1,120**	-	**1,108**	**1,117**
	Обесцвечивание	$P_{\lambda 0}$	24,19	23,77	23,55	23,49	22,06
		$\gamma_{\lambda 1}$	**0,993**	**0,995**	-	**0,999**	**0,984**
		k_{λ}	0,02	0,03	0,05	0,08	0,12
		$\gamma_{\lambda 2}$	**1,257**	**1,291**	-	**1,265**	**1,245**

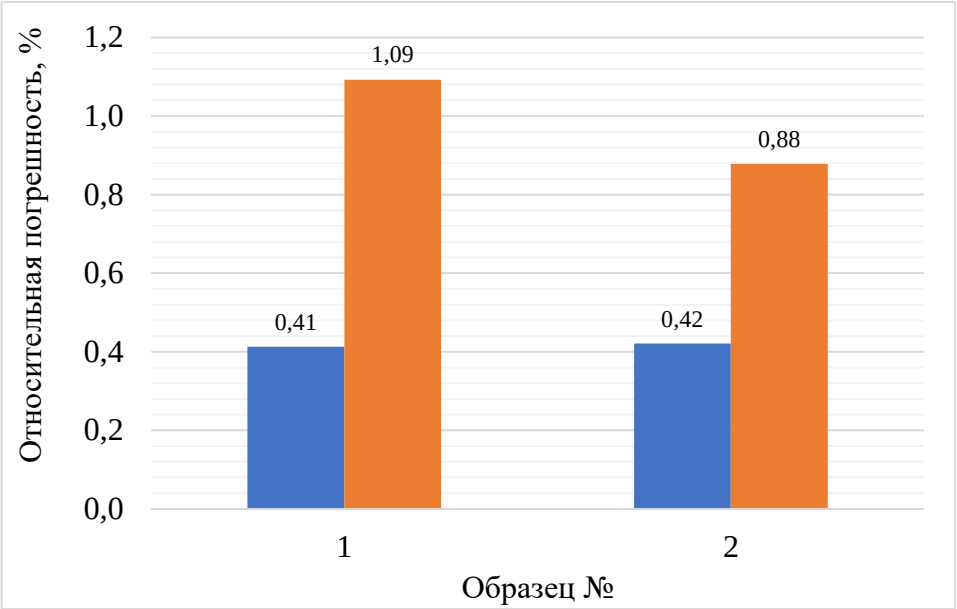


Рисунок 2.34 – Относительные погрешности температурных коэффициентов математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии окрашивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

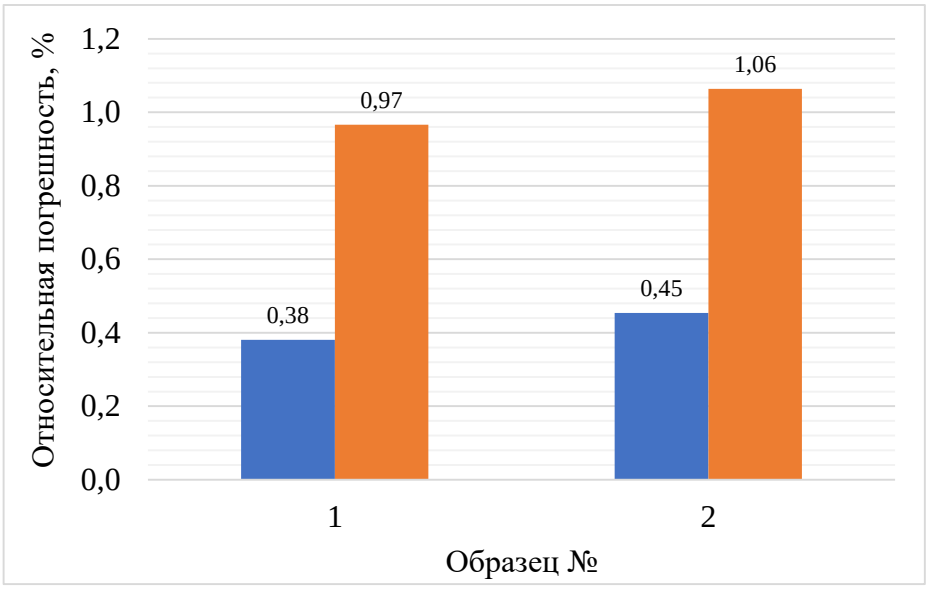


Рисунок 2.35 – Относительные погрешности температурных коэффициентов математической модели для четвертой серии образцов ЭХУ (λ=840 нм) для стадии обесцвечивания, где: ( ) – $\varepsilon_{\lambda 1}$, %; ( ) – $\varepsilon_{\lambda 2}$, % (составлено автором)

В инфракрасной области для образцов на основе органических электрохромных материалов максимальная средняя относительная погрешность измерения температурных коэффициентов Вант-Гоффа не превышала 1,09 %.

Таким образом, на основании проведенных температурных испытаний ЭХУ, изготовленных по принципиально разным технологическим параметрам, можно сделать вывод, что поправочные температурные коэффициенты, вычисляемые на основании температурного эмпирического уравнения Вант-Гоффа, хорошо описывают динамику изменения электрооптических коэффициентов математической модели в независимости от технологии изготовления ЭХУ, что подтверждается низкими значениями средней относительной погрешности измерения, в большинстве случаев не превышающей значения 1,5 % - 2,0 %. Максимальное значение этого оценочного параметра наблюдается в тех случае, когда электрооптические коэффициенты математической модели близки к 0.

2.4 Оценка фазового состава электрохромного материала по коэффициентам математической модели

Электрохромные устройства - это сложные электрохимические ячейки, изготовленные с использованием проводников 1 и 2 рода. При этом проводники первого рода представляют собой оксидные полупроводниковые материалы, такие как: диоксид олова, легированный фтором ($SnO_2{\cdot}F$) или триоксид индия легированного оловом (In_2O_3:Sn), оксиды переходных металлов (WO_3, V_2O_5, TiO_2, и др.). В свою очередь под действием электрического тока оксиды переходных металлов вступают в электрохимическую реакцию с ионами электролита, приводящую к образованию нового соединения. При этом сопровождающими факторами являются изменение электрической проводимости от практически диэлектрического состояния (в обесцвеченном состоянии) до высокой электронной проводимости (в окрашенном состоянии), изменение ширины запрещенной зоны и диэлектрической проницаемости.

В совокупности с целевой электрохимической реакцией под действием электрического тока проходят побочные процессы, как например: электролиз электролита, джоулевые потери энергии, образование устойчивых побочных соединений (переокисление/перевосстановление электрохромного слоя). Определенная часть побочных процессов не сказывается на эксплуатационном ресурсе ЭХУ (потеря заряда на образование и поддержание двойного

электрического слоя), а другая часть может значительно его снизить. Помимо этого, на эксплуатационный ресурс будут влиять фазовый состав, наличие дефектов в кристаллической решетке электрохромного материала и морфология электрохромного материала (в случае использования покрытий на основе оксидов переходных металлов), количество электрохромных слоев, тип электролита и содержание влаги в системе.

Так, например, наличие локальных дефектов (наличие вакансий или примесей) в кристаллической решетке триоксида вольфрама, связанных с нарушением технологических режимов нанесения покрытий, вызывает - уменьшение удельного электрического сопротивления в этой точке, вследствие чего увеличивается локальная плотность тока и повышается интенсивность интеркаляции ионов электролита. В результате этого происходит локальное перевосстановление электрохромного материала и необратимое образование устойчивых соединений, что в свою очередь еще больше увеличивает локальную плотность тока. В процессе эксплуатации данный эффект вызывает постепенное перевосстановление близлежащих слоев триоксида вольфрама, что приводит к ухудшению электрооптических характеристик всего изделия. По такому же принципу происходит разрушение электрохромного материала и в случае наличия микродефектов.

В силу протекания множества параллельных процессов в структуре ЭХУ достаточно сложно оценить влияние побочных процессов на эксплуатационный ресурс. Использование общепринятых электрохимических методов исследования ограничивается размерами электродов ЭХУ и может использоваться только на образцах малой площади, соизмеримой с площадью стандартного электрохимического электрода (водородного электрода). Для архитектурных умных окон такой подход не пригоден, так как количество дефектов и неоднородностей электрохромного покрытия прямо пропорционально зависит от активной площади, что значительно влияет на эксплуатационные характеристики. Применение вольтамперометрических или импедансометрических методов анализа также не может дать достоверных результатов, поскольку в процессе

электрохромных реакций окрашивания/обесцвечивания изменяются внутреннее сопротивление, диэлектрические потери и емкость на несколько порядков. При этом значения данных параметров существенно зависят от частоты тестового сигнала и величины приложенного потенциала. Более того, с помощью вышеперечисленных методов полученные экспериментальные данные впоследствии сложно сопоставить с оптическими характеристиками и эксплуатационным ресурсом ЭХУ, поскольку на эксплуатационный ресурс изделий оказывает влияния не только технологические особенности изготовления, но и методы (режимы) электрического управления.

На сегодняшний день единственным параметром неразрушающего контроля качества является электрохромная эффективность. Она характеризует эффективность преобразования электрического заряда в изменение оптической плотности и рекомендуется к использованию в российском и международном стандартах по испытанию ЭХУ [3, 105]. Однако, как было обнаружено некоторыми исследователями в этой области, данный параметр не всегда коррелирует, а иногда и полностью противоречит результатам оценки эксплуатационного ресурса методом разрушающего контроля с помощью циклических испытаний. Это можно объяснить тем, что электрохромная эффективность является интегральным параметром, в котором не учитывается вклад побочных процессов. Следует отметить, что в стандартах не регламентируется длина волны, на которой необходимо производить оптические измерения, и многие авторы научных работ берут среднее арифметическое значение изменения оптической плотности в широком диапазоне спектра, что несомненно влияет на достоверность получаемых результатов.

Целью данной работы являлось, в частности, разработка метода неразрушающего контроля качества архитектурных электрохромных окон для оперативного и достоверного определения их электрооптической стабильности.

Количественно определить степень влияния побочных электрохимических процессов на электрооптические и эксплуатационные характеристики ЭХУ можно с помощью разработанной математической модели, построенной на основании

отношения удельного электрического заряда к оптической плотности. Для этого рассмотрим физический смысл коэффициентов модели.

Из выражения 2.37 можно сделать вывод, что коэффициент $P_{\lambda 0}$ является независимым параметром математической модели. Отрицательное значение $P_{\lambda 0}$ принять не может, поскольку изменения значений оптической плотности (ΔD_λ) или удельного электрического заряда ($\Delta Q_{уд}$) всегда будут больше или равно нулю (то есть $\Delta Q_{уд.} \geq 0$ и $\Delta D_\lambda \geq 0$). В случае, если электрический ток не протекает в системе ($\Delta Q_{уд.}=0$) не будет происходить и изменение оптической плотности ($\Delta D_\lambda=0$), следовательно пересечение с осью ординат в любой точке кроме нуля невозможно, что подтверждается экспериментальными зависимостями.

Рассмотрим диапазон от начала координат до первой регистрируемой точки на графике $P_\lambda(Q_{уд.})$. Пусть в ЭХУ поступило минимальное количество заряда, необходимого для начала процесса интеркаляции ионов электролита в поверхностный слой электрохромного материала. В зависимости от морфологии поверхности часть электрического заряда пойдет на образование двойных электрических слоев, а вторая часть – на окислительно-восстановительные процессы, при этом степень изменения оптической плотности будет прямо пропорциональна развитости поверхности функционального слоя, то есть площади границы двух фаз: электрохромный материал / электролит. Начало окислительно-восстановительных реакций будет характеризоваться минимальным необходимым уровнем потенциала на поверхности электрохромного слоя. В зависимости от толщины этого слоя и его удельного электрического сопротивления, на нем будет происходить некоторое падение напряжения. Соответственно минимальное значение заряда, необходимого для начала окислительно-восстановительных процессов, будет определяться поверхностным потенциалом.

Коэффициент $P_{\lambda 0}$ характеризуется отношением удельного электрического заряда к оптической плотности на длине волны λ, в максимуме оптического поглощения для образующегося вещества. Исходя из вышесказанного, данный коэффициент математической модели будет характеризовать начало процесса интеркаляции ионов электролита. Чем выше значение $P_{\lambda 0}$, тем больше

электрического заряда прошло до момента начала интеркаляции, то есть до момента достижения необходимого уровня потенциала, что связано с падением напряжения на внутреннем сопротивлении ЭХУ, исходными морфологическими особенностями электрохромного слоя и емкостью приэлектродных областей. Таким образом коэффициент $P_{\lambda 0}$ можно назвать коэффициентом инициальных потерь, характеризующим исходное сопротивление электрохромного слоя и его границу раздела фаз с электролитом в первоначальный момент времени.

На основании определения коэффициента инициальных потерь ($P_{\lambda 0}$, Кл/см^2) можно установить физический смысл второго коэффициента математической модели (k_λ). Для этого рассмотрим динамику процесса окрашивания/обесцвечивания. В идеальном случае, когда структура электрохромного слоя однородна и изотропна и в системе не протекают побочные окислительно-восстановительные процессы, а ионы электролита распределяются во всем объеме равномерно, то согласно математической модели $k_\lambda=0$. Однако, на основании экспериментальных данных видно отклонение этого коэффициента или в положительную ($k_\lambda>0$), или в отрицательную ($k_\lambda<0$) сторону. Это связано с тем, что реальная морфология электрохромного слоя неоднородна, она обладает анизотропными свойствами. При этом интеркаляция ионов электролита происходит постепенно, продвигаясь от границы раздела фаз электрохромный слой – электролит к проводящему слою, и наоборот при деинтеркаляции. Таким образом в случае, если поверхность электрохромного материала более плотная, по сравнению с его объемной структурой, то коэффициент приобретет отрицательное значение ($k_\lambda<0$), то есть интеркаляция / деинтеркаляция ионов электролита в глубине покрытия происходит более интенсивно, по сравнению с поверхностью, что отражается на отношении удельного электрического заряда к оптической плотности. Для электрохромного слоя с развитой поверхностью и плотной объемной структурой значение коэффициента будет положительным ($k_\lambda>0$). На основании вышесказанного можно назвать k_λ коэффициентом объемных потерь, характеризующим влияние морфологических особенностей в объеме электрохромного покрытия на отношение удельного электрического заряда к

оптической плотности, по сравнению с характеристиками поверхностного слоя. При этом на данный коэффициент также оказывают влияние дефекты структуры электрохромного покрытия, концентрация и химический состав электролита.

Из-за множества факторов, оказывающих влияние на скорость изменения оптической плотности под действием электрического тока, невозможно оценить вклад побочных процессов в кинетику электрооптических процессов. Однако, любые необратимые процессы будут вызывать изменения в электрохимической системе, отклоняя ее исходное состояние. Причем характер таких процессов может быть как электрохимическим, так и физическим. Необратимые электрохимические процессы вызывают образование побочных продуктов реакции, которые в независимости от внешних электрических воздействий, не возвращаются в исходное состояние. К таким процессам можно отнести электролиз раствора электролита, сопровождающийся выделением газообразных продуктов реакции. Необратимым физическим процессом является разрушение электрохромного материала, вызванное микро- и нанодефектами его структуры, наличием вакансий в кристаллической решетке, слабой адгезией с проводящим слоем.

Проверка работоспособности предлагаемого метода оценки фазового состава проводилась на сериях ЭХУ с активной площадью 0,05 м^2. В качестве неорганического электрохромного материала использовалось покрытие на основе триоксида вольфрама (WO_3) [18, 22]. Прозрачные проводящие слои были изготовлены из диоксида олова, легированного фтором ($SnO_2{\cdot}F$). В качестве варьируемых параметров выступали температура отжига электрохромного материала (от 200 до 450 °С) и скорость подъема температуры при отжиге (от 2,5 до 10 °С/мин). Электролитом служил 1,0 М раствор перхлората лития в пропиленкарбонате. Диапазон рабочих напряжений для данной системы составил от -3,2 до +2,9 В. Максимум оптического поглощения данного типа электрохромного материала находится в ближней инфракрасной области, в диапазоне длин волн от 770 до 1000 нм.

Установлено, что параметр инициальных потерь взаимосвязан с толщиной электрохромного материала и с температурой его отжига (рисунки 2.36 и 2.37).

Толщина электрохромного слоя определялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

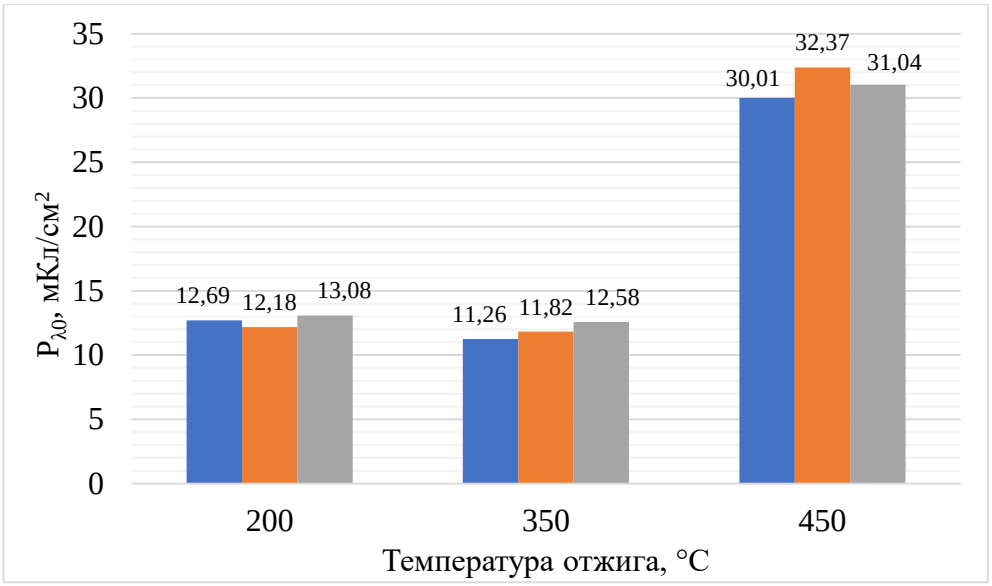


Рисунок 2.36 – Зависимость коэффициентов инициальных потерь изделий от технологических параметров изготовления их электрохромных покрытий, где: – скорость подъема температуры при отжиге 2,5 °С/мин; – скорость подъема температуры при отжиге 5 °С/мин; – скорость подъема температуры при отжиге 10 °С/мин (составлено автором)

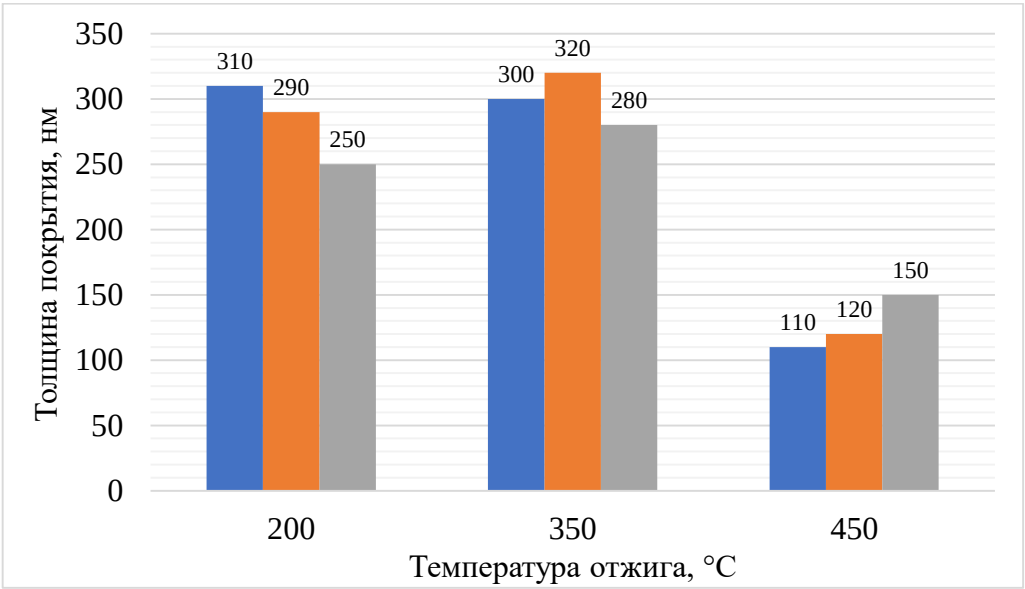


Рисунок 2.37 – Зависимость толщины электрохромного покрытия от технологических параметров их изготовления, где: – скорость подъема температуры при отжиге 2,5 °С/мин; – скорость подъема температуры при отжиге 5 °С/мин; – скорость подъема температуры при отжиге 10 °С/мин (составлено автором)

Взаимосвязь параметра инициальных потерь с толщиной электрохромного материала определяли по коэффициенту корреляции Пирсона по следующему уравнению (2.62):

$$r = \frac{\sum\left(\left(h_i - \bar{h}\right) \cdot \left(P_{\lambda 0i} - \overline{P_{\lambda 0}}\right)\right)}{\sqrt{\sum\left(h_i - \bar{h}\right)^2 \cdot \sum\left(P_{\lambda 0i} - \overline{P_{\lambda 0}}\right)^2}}, \quad (2.62)$$

где: h_i – толщина электрохромного покрытия i-го образца, нм; $\bar{h}$ – среднее значение толщин электрохромного материала по всем образцам, нм; $P_{\lambda 0i}$– коэффициент инициальных потерь i-го образца, мКл/см^2; $\overline{P_{\lambda 0}}$ – среднее значение коэффициента инициальных потерь по всем образцам, мКл/см^2; r – коэффициент корреляции Пирсона.

На основании полученных экспериментальных данных для выборки из 12 образцов установлено, что коэффициент корреляции Пирсона составляет −0,997 ($p < 0,01$), что свидетельствует о статистически значимой обратной взаимосвязи между толщиной электрохромного покрытия и коэффициентом инициальных потерь.

Для образцов ЭХУ, у которых температура отжига электрохромных материалов составляла 450 °С, параметр инициальных потерь достигает наибольшего значения. Это связано с тем, что при температурах в диапазоне от 410 °С до 425 °С аморфный WO_3 переходит в кристаллическую фазу, в следствие чего происходит усадка электрохромного материала, его уплотнение и уменьшение толщины (рисунок 2.38). Данный факт также подтверждается результатами рентгенофазового анализа (РФА). Образцы покрытий с температурой отжига (200 - 350) °С обладают спектром, на котором видны пики, характерные для оксида олова SnO_2 тетрогональной модификации и отсутствуют пики, характеризующие наличие кристаллической фазы WO_3.

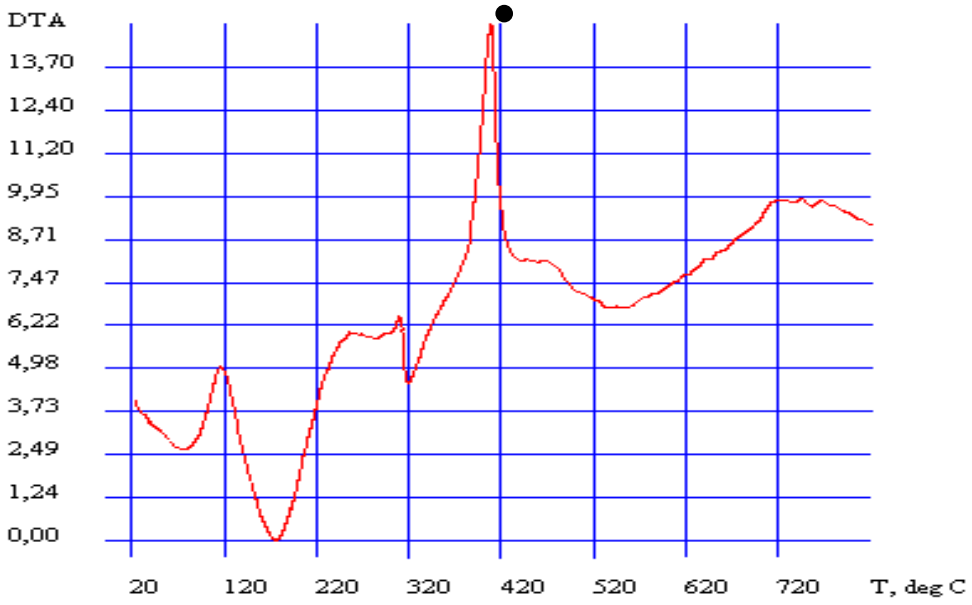


Рисунок 2.38 – Зависимость разности температур эталона и электрохромного материала на основе WO_3 (DTA) от температуры, где: ● – температура начала кристаллизации (составлено автором)

Таким образом, на основании данных электрооптических испытаний и дифференциально-термического анализа установлено, что наибольшее влияние на коэффициент инициальных потерь $P_{\lambda 0}$ оказывает фазовое состояние электрохромного материала. Для системы «аморфный WO_3 – электролит» значение $P_{\lambda 0}$ не превышает 14 мКл/см², тогда как для системы «кристаллический WO_3 – электролит» оно составляет более 20 мКл/см². Данное различие обусловлено структурными особенностями материала: в аморфной фазе отсутствует дальний порядок и распределение свободного объема менее упорядочено, что облегчает первичное внедрение ионов лития и снижает затраты заряда на инициализацию интеркаляции; в кристаллической решетке, напротив, наличие упорядоченных междоузельных позиций создает более высокий энергетический барьер для начала интеркаляции.

Определения фазового состава электрохромного материала по коэффициенту инициальных потерь позволяет проводить оперативную отбраковку изделий без применения рентгенофазовых методов анализа, что существенно сокращает время и трудоёмкость контроля. Экспериментально подтверждено, что наличие кристаллической фазы в электрохромном слое является деградационным

фактором, обусловленным, по-видимому, повышенной внутренней напряжённостью и снижением эффективности интеркаляции ионов электролита. В результате эксплуатационный ресурс таких устройств уменьшается в среднем на 20–25 %, что подтверждается результатами циклических испытаний по ГОСТ Р 56759-2015 (рисунок 2.39). Таким образом, предложенный коэффициент обеспечивает раннее выявление потенциально ненадёжных изделий на ранней стадии контроля.

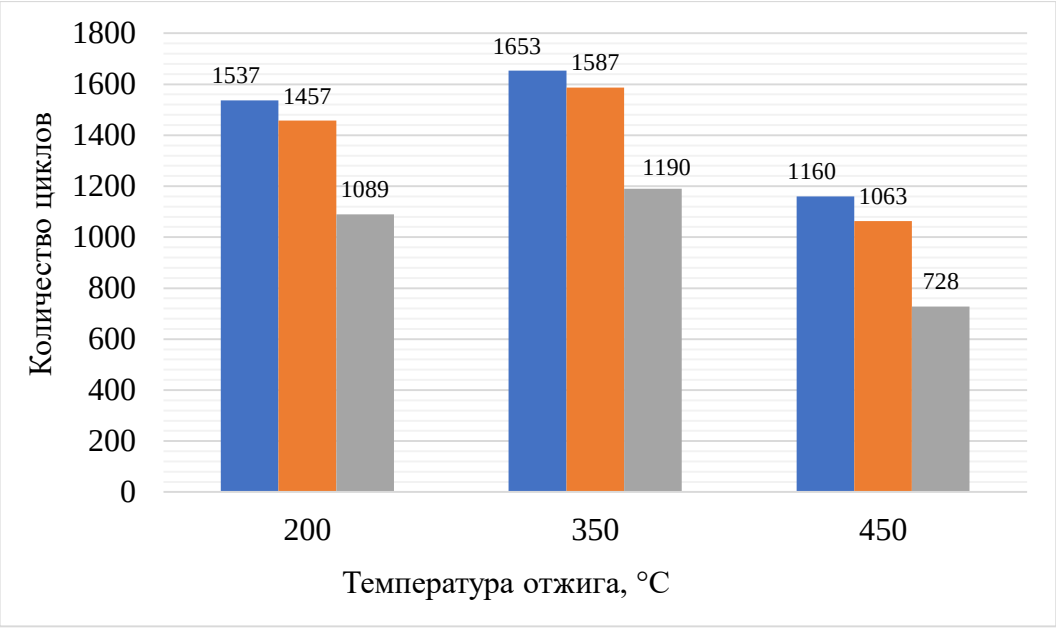


Рисунок 2.39 – Зависимость эксплуатационного ресурса ЭХУ, определенного методом циклических испытаний на разрушение, от технологических параметров их изготовления, где цветом обозначены скорости подъема температуры: ( ) – 2,5 °C/мин; ( ) – 5 °C/мин; ( ) – 10 °C/мин (составлено автором)

Коэффициент объемных потерь k_λ характеризует изменение интенсивности интеркаляции ионов электролита по мере их продвижения в объем электрохромного материала. При однородной по толщине структуре покрытия данный коэффициент принимает значение, близкое к нулю, что подтверждается как теоретическими расчетами, так и экспериментальными данными для ряда образцов. Отрицательное значение коэффициента указывает на ускорение процесса интеркаляции по мере продвижения ионов вглубь материала: для достижения той же степени интеркаляции x требуется меньший электрический заряд, что свидетельствует о наличии повышенного свободного объема во внутренних слоях

по сравнению с поверхностным слоем. Положительное значение коэффициента, напротив, указывает на увеличение заряда, необходимого для достижения эквивалентной степени интеркаляции, что характерно для более плотной упаковки внутренней структуры электрохромного материала относительно его поверхности.

2.5 Выводы по главе 2

1. Разработана математическая модель электрооптических процессов в ЭХУ, основанная на сочетании оптического закона Бугера-Ламберта-Бера, объединенного закона электролиза Фарадея и эмпирического уравнения Вант-Гоффа. Проверка адекватности математической модели на четырех сериях образцов ЭХУ, изготовленных на основе органических и неорганических электрохромных материалов, показала, что коэффициент детерминации находится в диапазоне от 0,92 до 0,999 при его среднем значении 0,98, а значение средней ошибки аппроксимации не превышает 7,84 %. Полученные результаты свидетельствует об адекватности и универсальности разработанной модели.

2. Установлено, что коэффициенты математической модели изменяются в соответствии с эмпирическим температурным уравнением Вант-Гоффа, что подтверждается результатами температурных испытаний, при этом, значения средней относительной погрешности измерения в большинстве случаев не превышали значения 1,5 % - 2,0 %, а максимальное значение составило 3,85 %.

3. Определено, что коэффициенты математической модели $P_{\lambda 0}$ и k_{λ} зависят от фазового состава и морфологии электрохромного материала. Установлено, что для системы «аморфный WO_3 – электролит» значение коэффициента инициальных потерь $P_{\lambda 0}$ не превышает 14 мКл/см², тогда как для системы «кристаллический WO_3 – электролит» оно составляет более 20 мКл/см², что подтверждается результатами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Коэффициент объемных потерь k_{λ} качественно характеризует однородность морфологии электрохромного покрытия по толщине: при однородной структуре его значение близко к нулю, отрицательные значения указывают на ускорение интеркаляции в глубине материала, положительные – на её замедление, что отражает наличие свободного объема или более плотной упаковки внутренних слоев соответственно.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНЫХ, АЛГОРИТМИЧЕСКИХ И ПРИБОРНЫХ СРЕДСТВ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

3.1 Разработка приборных средств

В настоящее время не существует серийно производимых аппаратных средств, способных обеспечивать широкий диапазон выходных напряжения и тока с одновременной регистрацией электрических и спектрально-оптических характеристик [98]. Для реализации разработанных методов ставилась задача разработать автоматизированный программно-технический измерительный комплекс вольтамперных, температурных и спектрально-оптических характеристик ЭХУ (ПТК).

Опираясь на опыт российских и зарубежных ученых, а также на основе полученных экспериментальных данных определено, что для диагностики и управления параметрами ЭХУ необходимо использовать следующие стадии: окрашивание – разряд приэлектродных областей – обесцвечивание – разряд приэлектродных областей [30].

В зависимости от удельных электрических характеристик электрохромного материала, электролита, противоэлектрода и проводящих слоев для протекания электрохимических реакций окрашивания / обесцвечивания необходимо поддержание разных напряжений. Для большинства ЭХУ диапазон допустимых напряжений не превышает 12,0 В. При этом плотность протекающего тока должна находиться в диапазоне до 500 мкА/см^2. Также важными особенностями управления ЭХУ является необходимость поддержания потенциастатического и гальваностатического режимов работы [20]. Для минимизации негативного влияния изменения полярности электропитания, а также для реализации разработанного зарядно-разрядного метода управления, необходимо наличие регулируемой по току электрической нагрузки. На основании этих требований разработана блок-схема программно-технического комплекса (рисунок 3.1).

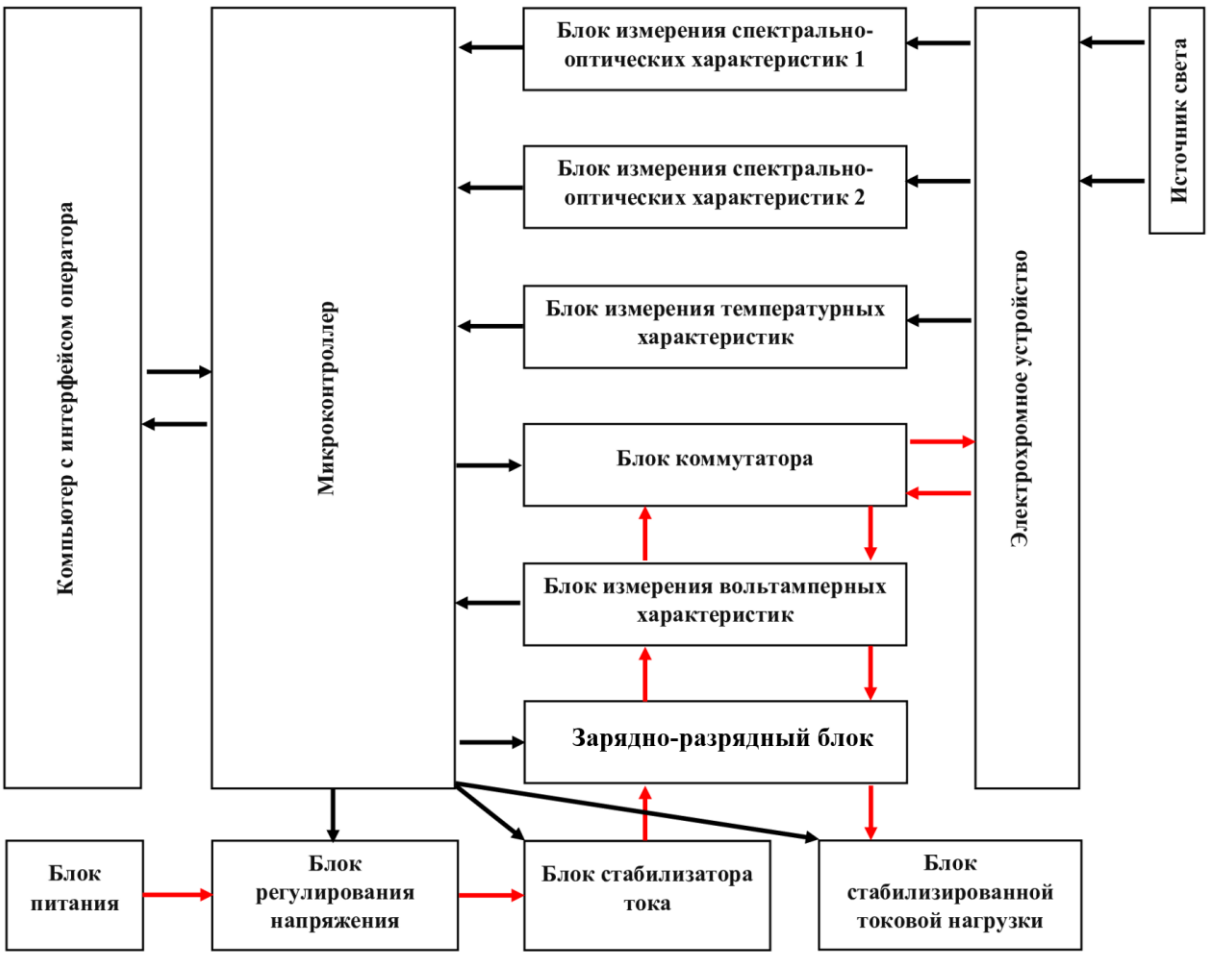


Рисунок 3.1- Блок-схема программно-технического комплекса (составлено автором)

Блок регулирования напряжения необходим для поддержания безопасных диапазонов окислительно-восстановительного потенциала ЭХУ.

Блок стабилизатора тока обеспечивает гальваностатический режим работы ЭХУ. В этом режиме, независимо от сопротивления устройства, ток, протекающий через него, должен оставаться постоянным (I = const).

Зарядно-разрядный блок предназначен для практического применения предложенных методов контроля и диагностики ЭХУ.

Блок стабилизированной токовой нагрузки обеспечивает заданную плотность тока для разряда приэлектродных областей ЭХУ.

Блок коммутатора предназначен для изменения полярности электропитания ЭХУ.

Ниже описан пример реализации данного комплекса. В зависимости от решаемых задач, типа ЭХУ и его площади, электрическая схема может быть

скорректирована. Моделирование электрической схемы производилось в кроссплатформенной веб-ориентированной среде автоматизации проектирования электроники «EasyEDA». Для исследования электрооптических характеристик ранее описанных ЭХУ программно-технический комплекс должен обеспечивать максимальное выходное напряжение в 12,0 В и максимальный ток в 1,0 А. На основе этих требований были произведены расчёты и разработана электрическая схема.

Блоком питания в предлагаемой конструкции выступает импульсный блок питания со следующими выходными характеристикам: напряжение 18,0 В, сила тока 3,0 А. В качестве микроконтроллера из-за простоты использования и низкой стоимости выбрана схема на базе чипа Atmega328.

Блок регулирования напряжения реализован на основе биполярного составного *npn* транзистора TIP122, применяемого в схемах импульсных источников питания, усилителей и преобразователей (рисунок 3.2).

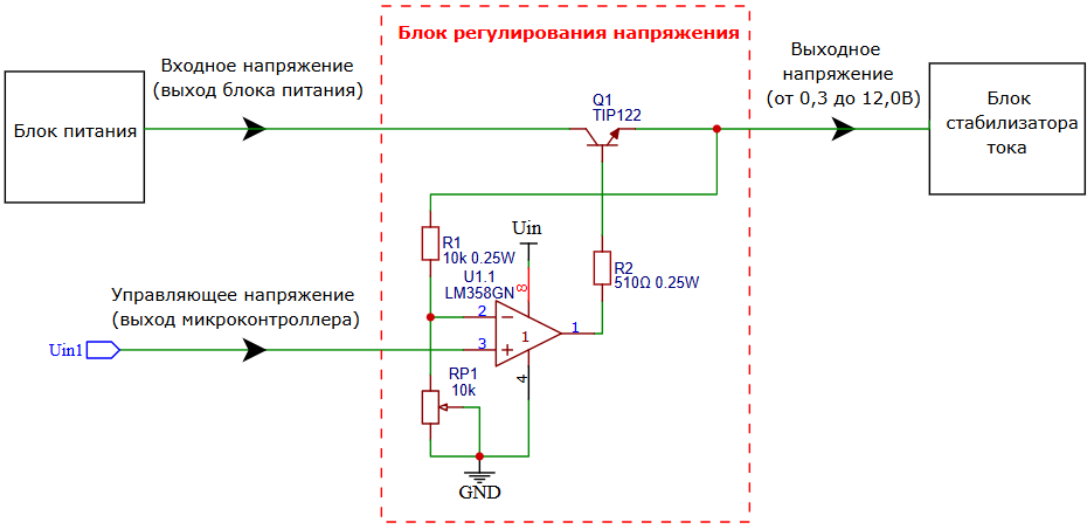


Рисунок 3.2 – Блок регулирования напряжения (составлено автором)

Управление данным транзистором осуществляется с помощью операционного усилителя LM358 по отрицательной обратной связи. Резистор RP1 задает максимальное выходное напряжение и настраивается таким образом, чтобы напряжение на выходе Q1 не превышало 12,0 В. Данная схема позволяет регулировать напряжение в диапазоне от 300,0 мВ до 12,0 В и может быть заменена на готовый DC-DC преобразователь со схожими характеристиками.

Выходной ток регулируется с помощью *n-канального* MOSFET транзистора IRFZ44NPBF, максимальное значение которого задается с помощью резистора R6 (рисунок 3.3). Исходя из электротехнического расчета установлено, что необходимая рассеиваемая мощность данного резистора должна составлять больше 5 Ватт.

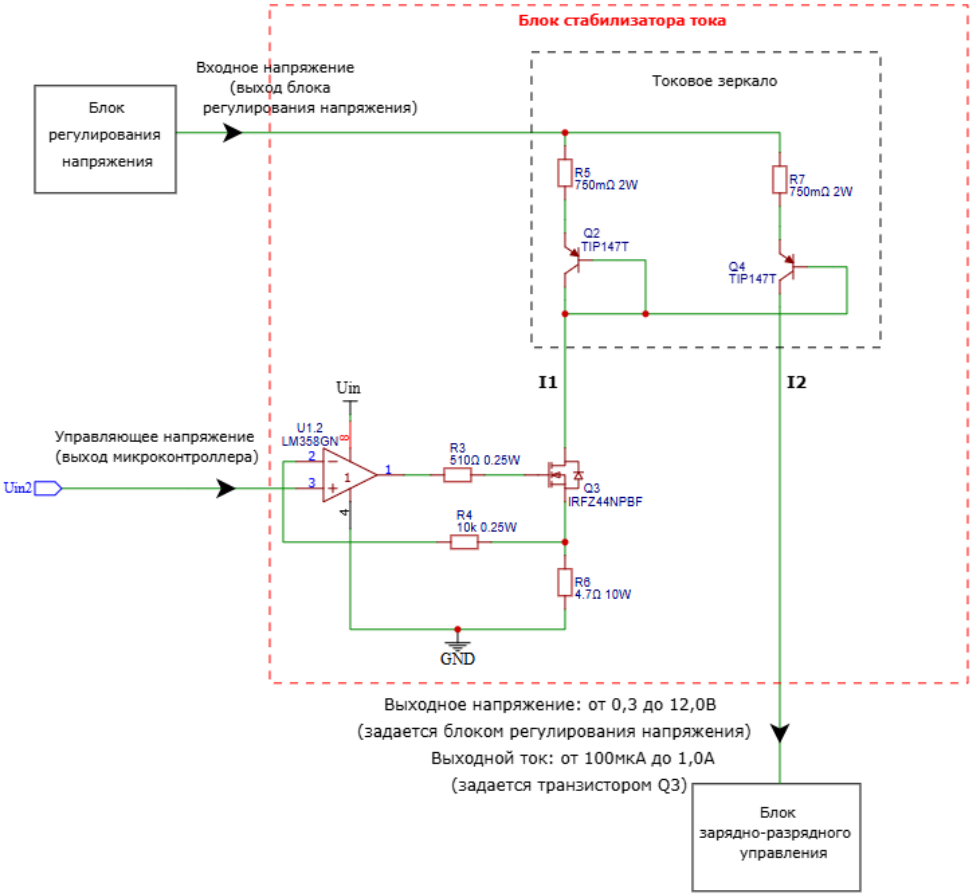


Рисунок 3.3 – Блок стабилизатора тока (составлено автором)

Для корректного измерения напряжения на электродах ЭХУ используется токовое зеркало (обозначено пунктиром). Его применение обусловлено тем, что используемый в качестве датчика тока и напряжения модуль INA226 производит измерение электрических характеристик относительно минусового провода (GND). Токовое зеркало задает ток I2 таким образом, чтобы он равнялся току I1. При этом ток I1 задается стабилизатором тока, выполненным на основе транзистора Q3. Обратная связь для стабилизации тока осуществлена с помощью операционного усилителя LM358. Данная часть схемы позволяет регулировать выходной ток в диапазоне от 100 мкА до 1,0 А и может быть легко заменена на промышленный стабилизатор тока с необходимыми характеристиками.

Блок стабилизированной токовой нагрузки выполнен таким же образом, как блок стабилизатора тока (рисунок 3.3), за исключением наличия токового зеркала. Также следует отметить, что функции блока стабилизатора тока и стабилизированной токовой нагрузки может выполнять одна и та же схема, в зависимости от способа подключения к ней ЭХУ.

Зарядно-разрядный блок необходим для компенсации переходных и краевых процессов в ЭХУ. Его основной задачей является попеременный (с определенной частотой) заряд и разряд приэлектродных областей ЭХУ, то есть подключение его электродов к источнику постоянного тока (выход блока стабилизатора тока) и к стабилизированной токовой нагрузке. В конкретной реализации данный блок (выделен пунктиром) выполнен на базе MOSFET-ключей (рисунок 3.4).

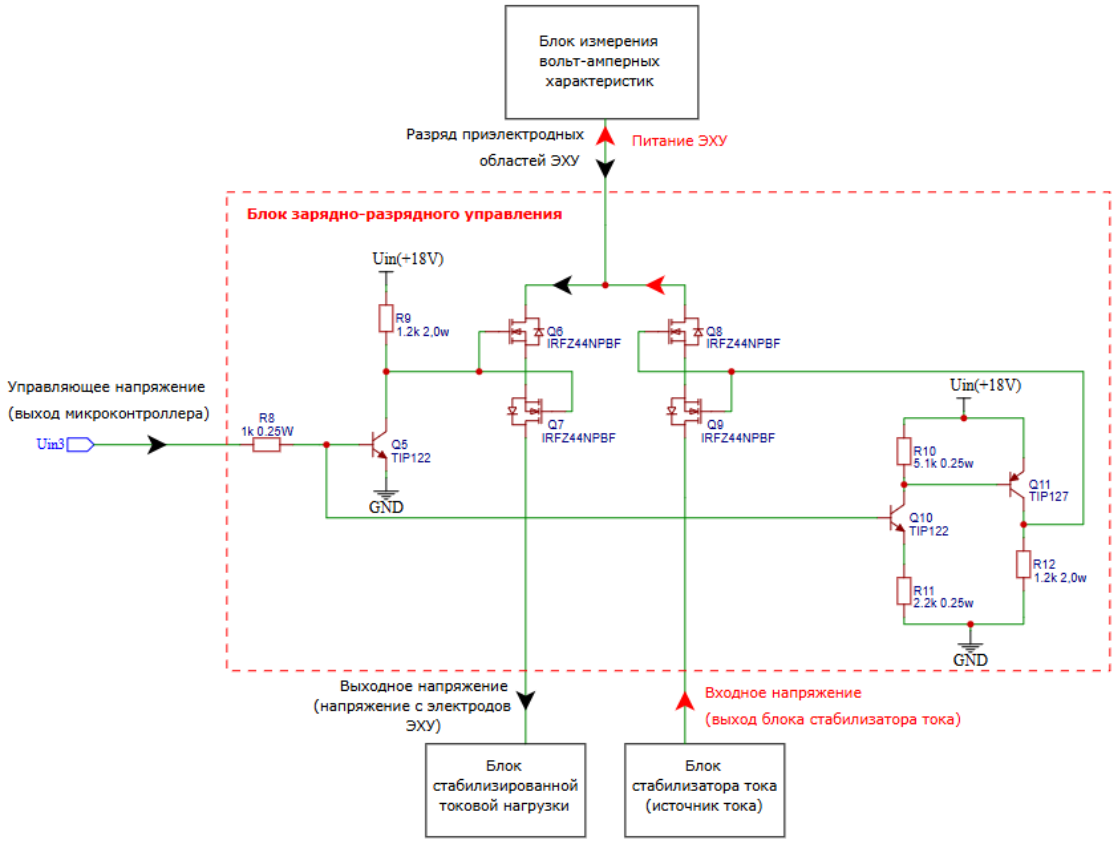


Рисунок 3.4 – Зарядно-разрядный блок (составлено автором)

При подаче на общий вход положительного напряжения, равного 5,0 В, происходит открытие транзисторов Q8 и Q9 и закрытие транзисторов Q6 и Q7, то есть ЭХУ через блок измерения вольтамперных характеристик и коммутатор подключается к источнику тока. И наоборот, при подаче на общий вход напряжения, равного нулю, происходит открытие транзисторов Q6 и Q7 и закрытие

транзисторов Q8 и Q9, то есть ЭХУ через блок измерения вольтамперных характеристик и коммутатор подключается к блоку стабилизированной токовой нагрузке и осуществляется разряд приэлектродных областей. Управление транзисторными ключами реализуется с помощью микроконтроллера, который генерирует импульсный сигнал в широком диапазоне частот (от 0,01 Гц до 10,00 кГц).

Блок измерения электрических характеристик реализован на базе прецизионной микросхемы INA226 производства Texas Instruments. Данная микросхема предназначена для измерения напряжения в широком диапазоне тока и напряжения. Преимуществом данной микросхемы является наличие 16 битного аналого-цифрового преобразователя, позволяющего минимизировать погрешности измерения до 0,1%. Шунт для измерения тока имеет сопротивление 100мОм, что позволяет наиболее точно регистрировать вольтамперные характеристики в независимости от внутреннего сопротивления исследуемого изделия. Связь с микроконтроллером осуществляется по шине I^2C.

Блок коммутатора состоит из реле HLS-4078-DC5V, необходимого для изменения выходной полярности электропитания, и подключается к выходу токового зеркала через блок измерения электрических характеристик и к контактам ЭХУ. Отличительной особенностью данного реле является низкий ток срабатывания (40 мА) и отсутствие дребезга контактов. Управление реле осуществляется микроконтроллером через маломощный биполярный *npn* транзистор 2N2222A, предназначенный для цепей коммутации малой мощности. Для подавления импульсов, возникающих из-за индуктивности обмотки реле, используется диод 1N4148 (рисунок 3.5).

Блоки измерения спектрально-оптических характеристик 1 и 2 состоят из двух датчиков: BH1750 и TSL2561, работающих в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах соответственно (рисунок 3.6). Инфракрасные датчики имеют встроенные интегрирующие 16 битные аналого-цифровые преобразователи и позволяют производить измерение интенсивности освещенности с разрешением до 0,1люкс. Датчики BH1750 имеют также 16 битные аналого-цифровые

преобразователи и позволяют регистрировать интенсивность освещенности с разрешением до 1,0 люкс. Использование двух одинаковых блоков спектрально-оптических характеристик обусловлено необходимостью их измерения в двух точках крупногабаритного ЭХУ: в центре и с краю, около токоподводящей шины.

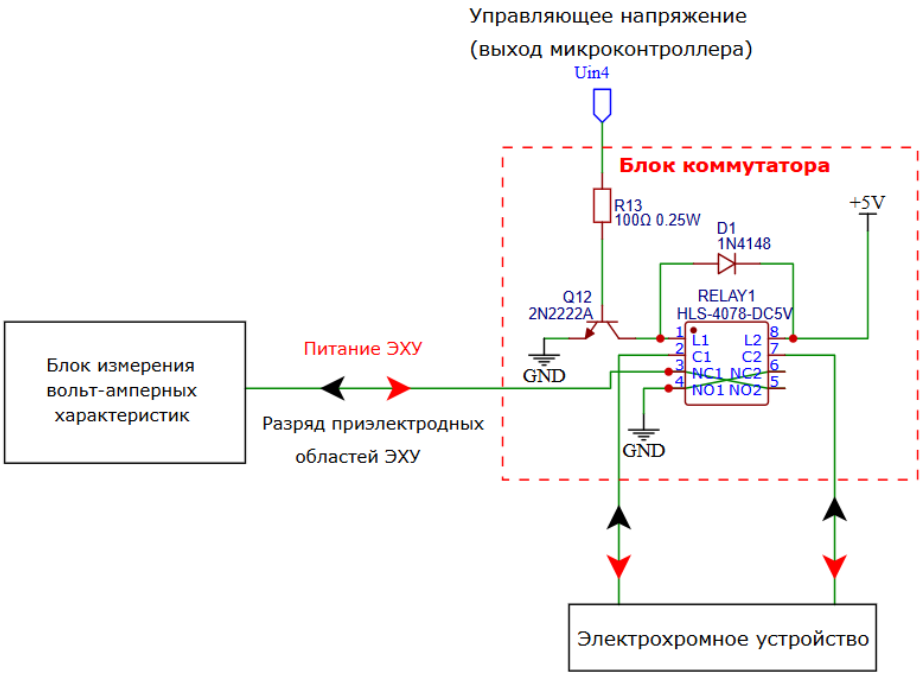


Рисунок 3.5- Блок коммутатора (составлено автором)

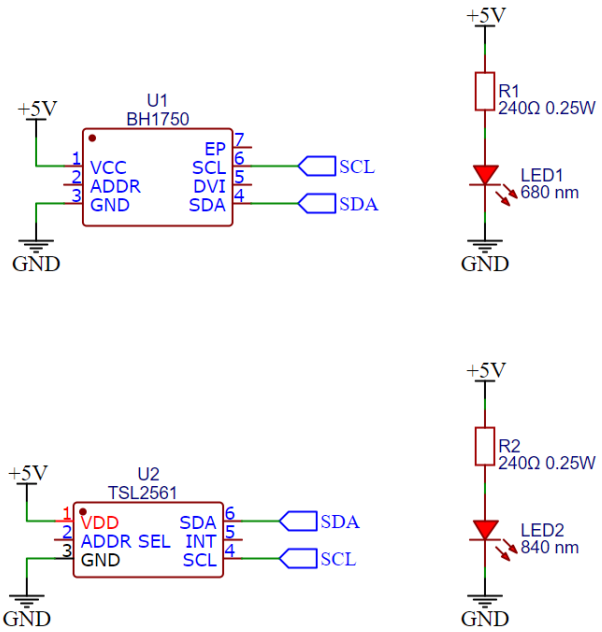


Рисунок 3.6 – Блок измерения спектрально-оптических характеристик (составлено автором)

В качестве источников света (рисунок 3.6) используются светодиоды с длинами волн 680 нм и 840 нм. Данные длины волн выбраны исходя из

спектральной зависимости максимума поглощения WO_3, легированного ионами Li^+ (рисунок 3.7). Блок измерения температурных характеристик представляет собой модуль на основе термопары и 16-битного аналого-цифрового преобразователя, позволяющих регистрировать температуру в диапазоне от -50,0 °С до +450,0 °С и с разрешением 1,0 °С.

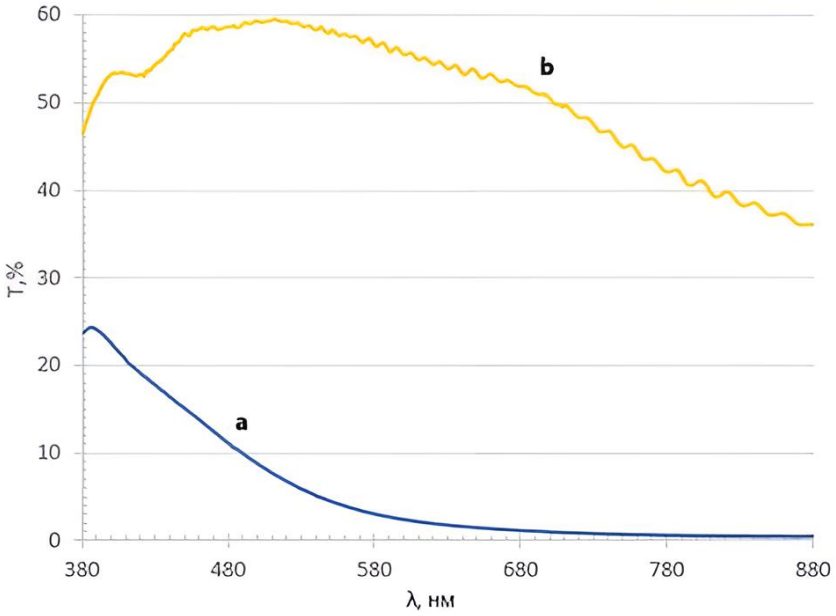


Рисунок 3.7 – Типичная зависимость светопропускания (Т, %) ЭХУ на основе функционального покрытия WO_3 в окрашенном (a) и обесцвеченном (b) состоянии от длины волны (λ, нм) (составлено автором)

Следующий этап разработки программно-технического комплекса состоял в трассировке двусторонней печатной платы с использованием системы автоматизированного проектирования «EasyEDA». С учетом входной и выходной мощности устройства была разработана модель печатной платы (рисунки 3.8 и 3.9).

Спроектированная плата изготавливалась на основе двухстороннего текстолита с использованием фоторезиста ФП-383. Проводящие токовые дорожки имеют ширину от 0,5 мм до 2,0 мм и толщину 50 мкм. Конечные размеры платы составили 120х120 мм. Радиоэлектронные компоненты, которые в процессе эксплуатации могут выделять тепло, были вынесены на края печатной платы с целью прикрепления их к пассивным элементам охлаждения. Основу монтажно-сборочных работ составляли процессы формирования электрических и механических соединений.

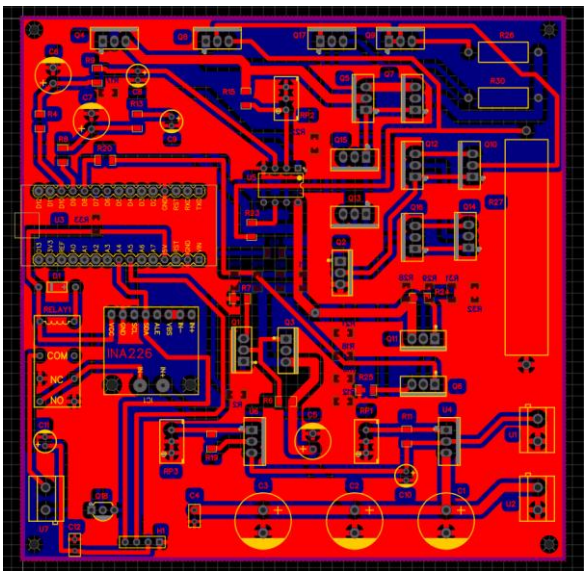


Рисунок 3.8 – Верхняя сторона трассированной платы программно-технического комплекса (составлено автором)

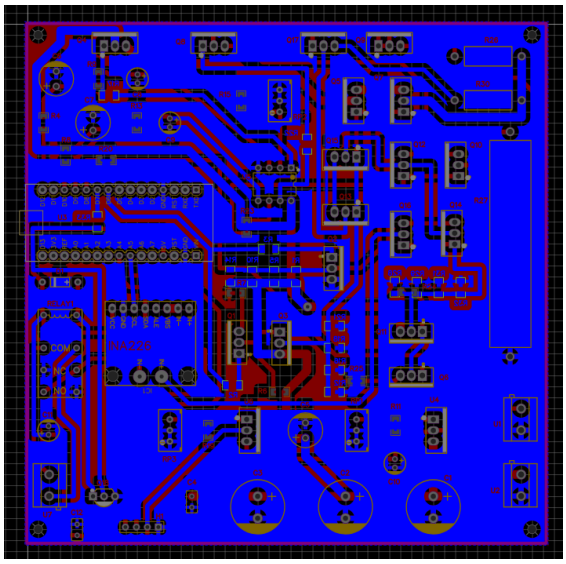


Рисунок 3.9 – Нижняя сторона трассированной платы программно-технического комплекса (составлено автором)

С помощью системы автоматизированного проектирования «Компас» разработана 3D модель корпуса программно-технического комплекса (рисунок 3.10), а также корпус спектрально-оптического датчика. Печать необходимых деталей осуществлялась с помощью аддитивных технологий методом FDM печати. Изготовленный программно-технический комплекс представлен на рисунке 3.11.

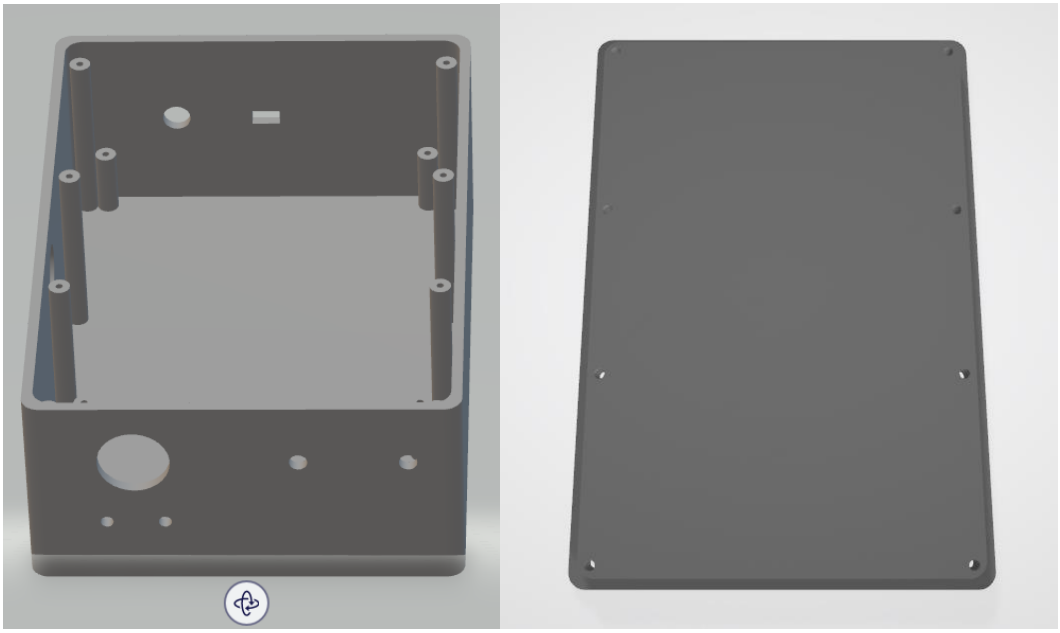


Рисунок 3.10 – 3D модель корпуса программно-технического комплекса (составлено автором)



Рисунок 3.11 – Программно-технический комплекс для автоматизированного управления параметрами и диагностики ЭХУ (фото автора)

3.2 Разработка программного обеспечения для микроконтроллера

Разработка программного обеспечения для микроконтроллера осуществлялась в среде программирования Arduino IDE на языке низкого уровня программирования C++. Программная часть состоит из бесплатной программной оболочки (IDE).

Разработанное программное обеспечение предназначено для осуществления функций контроля аппаратной части программно-технического комплекса и как следствие – для управления оптическими и электрическими характеристиками

ЭХУ. Осуществление передачи управляющих команд от персонального компьютера на микроконтроллер происходит через USB порт на частоте 9600 бит/с.

В основе разработанного протокола обмена данными между персональным компьютером (ПК) и программно-техническим комплексом (ПТК) лежит буквенно-цифровой массив, характеризующий текущую стадию, скорость регистрации электрооптических характеристик, уровень выдаваемых значений напряжения и тока (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Протокол управления программно-техническим комплексом персонального компьютера (по данным автора)

Команда	**Шифр**
Калибровка оптических датчиков	Cal
Начало испытаний	Con_1
Окончание испытаний	Con_0
Номер цикла	N_номер
Разделитель между командами	;
Стадия окрашивания	A
Стадия разряда ЭХУ после окрашивания	B
Стадия саморазряда ЭХУ после окрашивания	C
Стадия обесцвечивания	D
Стадия разряда ЭХУ после обесцвечивания	E
Стадия саморазряда ЭХУ после обесцвечивания	F
Интервал между регистрацией, мс	T_интервал
Напряжение, мВ	U_напряжение
Сила тока, мА	I_ток
Частота, Гц	Fr

После получения команды с компьютера программное обеспечение микроконтроллера производит ее расшифровку и реализует путем управления схемотехнической частью. В зависимости от выбранной стадии микроконтроллер осуществляет подключение ЭХУ к источнику питания, стабилизированной токовой нагрузке, реализует размыкание или изменение полярности электропитания. Параллельно с этим программа получает данные измерений с датчиков, преобразует их в единый формат в соответствии с разработанным протоколом связи и производит передачу на персональный компьютер. В качестве разделителя используется точка с запятой. В строку экспериментальных данных входит: номер цикла (тип переменной int), стадия (тип переменной string), напряжение (тип переменной int), сила тока (тип переменной int), интенсивность

света в инфракрасной области по датчику TSL2561 (тип переменной int), интенсивность света в видимой области по датчику BH1750 (тип переменной double), время стадии (тип переменной double). Пример протокола отправки данных с программно-технического комплекса на персональный компьютер выглядит следующим образом: номер цикла; стадия; напряжение [В]; сила тока [мА]; светопропускание в видимой области [люкс]; светопропускание в инфракрасной области [люкс]; время испытаний [с]; частота [Гц]. Общий объем программы составил 28 Кб. На рисунке 3.12 представлен алгоритм работы микроконтроллера.



Рисунок 3.12 – Алгоритм работы микроконтроллера программно-технического комплекса (составлено автором)

3.3 Программа для автоматизированной диагностики и управления параметрами электрохромных устройств

Для реализации работы комплекса разработано прикладное программное обеспечение (ПО) на языке высокого уровня VB.Net. После установки на персональный компьютер ПО реализует взаимодействие пользователя с комплексом, а также осуществляет регистрацию получаемых экспериментальных данных и автоматическое управление ЭХУ по заданным параметрам [84] (рисунок 3.13).

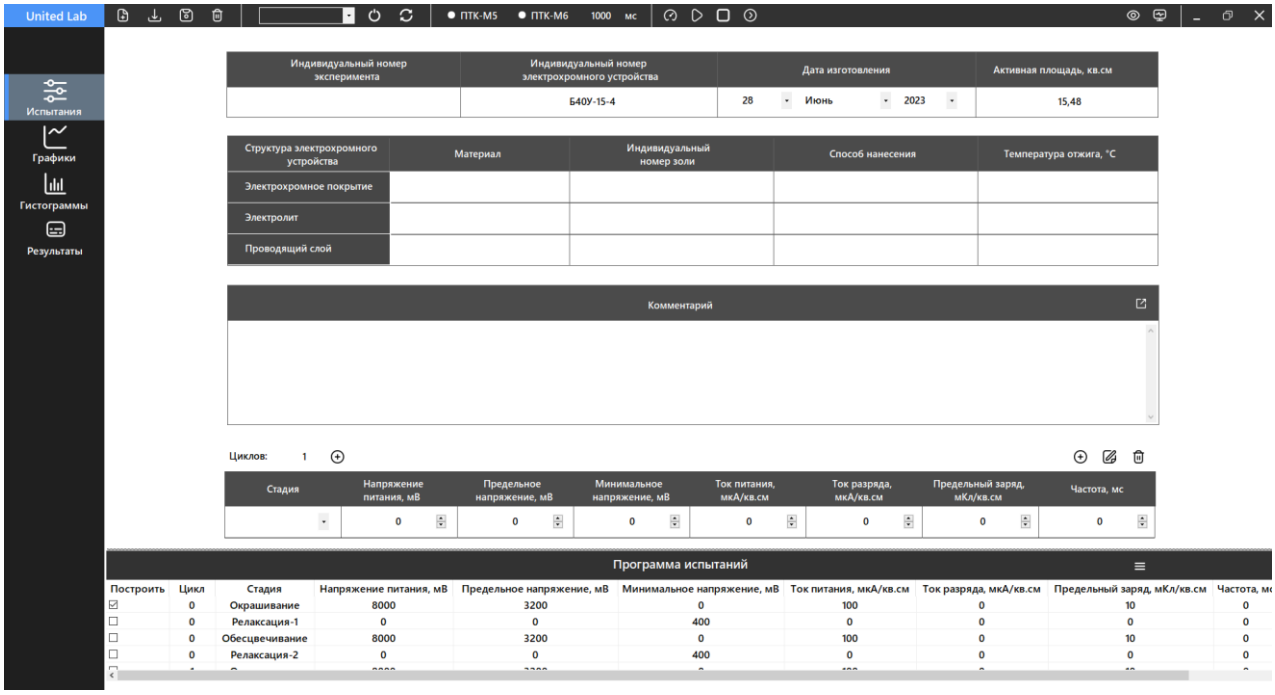


Рисунок 3.13 – Интерфейс программы для автоматизированного управления параметрами и диагностики ЭХУ (составлено автором)

Программа предназначена для автоматизированной диагностики и управления параметрами ЭХУ с целью определения их целевых характеристик, таких как: электрохромная эффективность, светопропускание в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области, электрический заряд и др. [18, 32].

Основными управляющими параметрами являются: напряжение на электродах ЭХУ, прошедший через них электрический ток и заряд. Данные параметры задаются перед началом электрооптических испытаний в разделе «Программа испытаний». В случае отклонения текущих электрооптических значений от заданных, программа автоматически переводит испытания на

следующую стадию с целью поддержания работоспособности ЭХУ и последующего адекватного анализа экспериментальных данных (рисунок 3.14). После проведения диагностики ЭХУ устройств экспериментальные данные сохраняются в формате «*. ul» в виде буквенно-цифрового массива данных согласно разработанному протоколу.

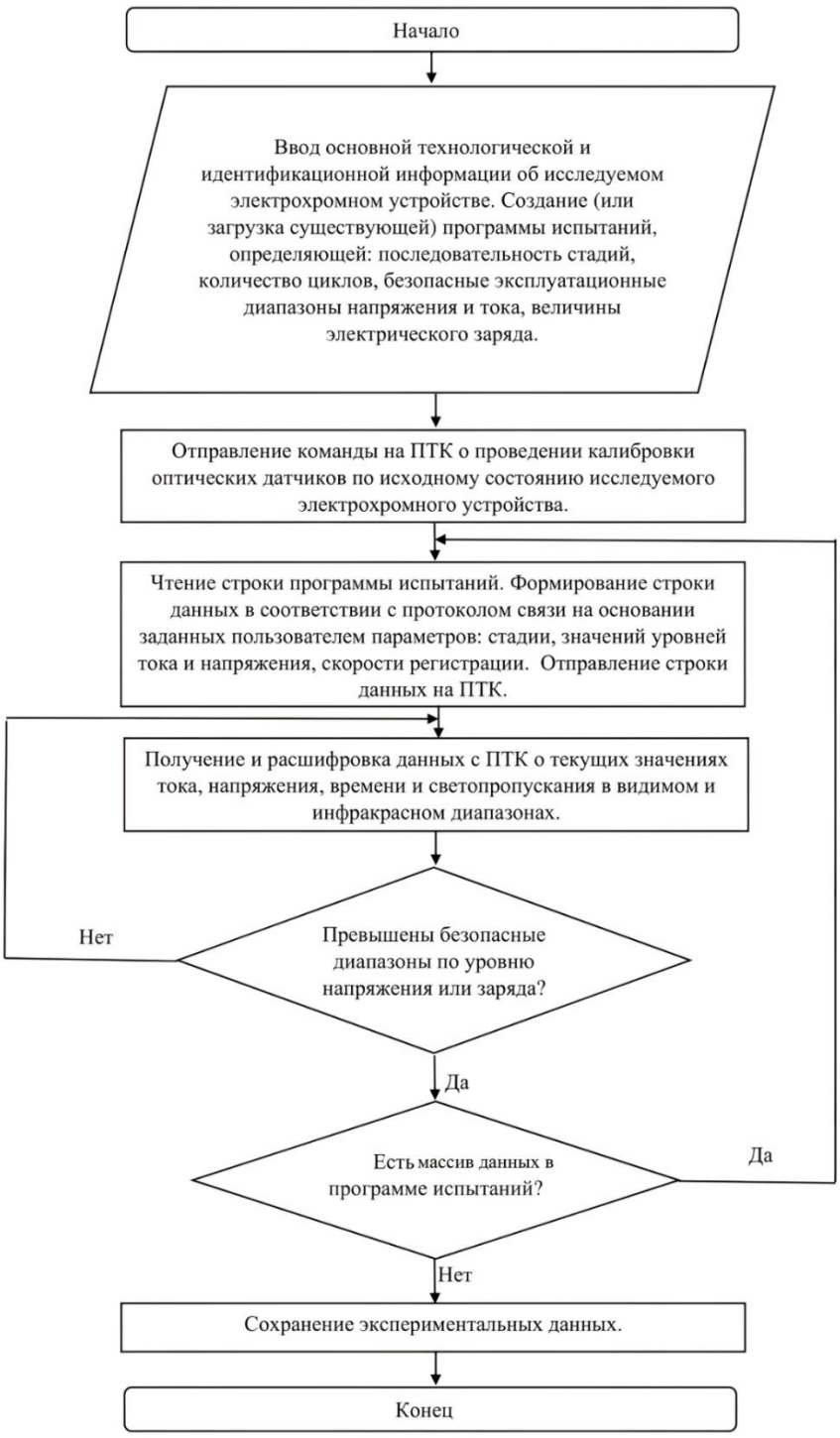


Рисунок 3.14 – Алгоритм управления параметрами и диагностики ЭХУ (составлено автором)

Помимо диагностики и управления параметрами ЭХУ программа предназначена для автоматизации процесса вычислений и визуализации целевых электрооптических характеристик ЭХУ, таких как: скорость окрашивания (обесцвечивания), электрохромная эффективность, потребляемые мощность и энергия. Разработанная программа осуществляет построение необходимых графиков, диаграмм и таблиц, производит аппроксимацию экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Результатом обработки информации служит предоставление требуемой и достоверной информации. Данная программа реализует системную обработку экспериментальных данных, позволяя коррелировать управляющие воздействия со спектрально-оптическими характеристиками. Построение необходимых графиков осуществляется как во время проведения диагностики ЭХУ, так и после нее за счет обработки массива экспериментальных данных сохраненного файла. В таблице 3.2 представлены основные параметры, по которым происходит построение графиков, таблиц и диаграмм. Напряжение и время записаны в исходном файле с массивом экспериментальных данных и дополнительной математической обработки не требуют. Светопропускание записывается в люксах, которые необходимо перевести в проценты и в оптическую плотность. Также необходимо дополнительно рассчитать ряд электрических параметров, таких как: плотность тока, удельную мощность, удельный заряд и удельную энергию.

Таблица 3.2 – Параметры для построения графиков и гистограмм (по данным автора)

Параметр	**OX**	**OY**
Напряжение, мВ	U, мВ	
Плотность тока, мА/см^2	$I_{уд.}$, мА/см^2	
Удельная мощность, мВт/см^2	$W_{уд.}$, мВт/см^2	
Удельный заряд, мКл/см^2	$Q_{уд.}$, мКл/см^2	
Текущее время, с	t, с	-
Светопропускание в видимой области, %	-	T(вид.), %
Светопропускание в инфракрасной области, %	-	T(ИК), %
Оптическая плотность в инфракрасной области	-	D(ИК)
Оптическая плотность в видимой области	-	D(вид.)
Отношение удельного заряда к оптической плотности в инфракрасной области, Кл	-	$Q_{уд.}$/D(ИК)

Продолжение таблицы 3.2

Параметр	OX	OY
Отношение удельного заряда к оптической плотности в видимой области, Кл	-	$Q_{уд.}$/D(вид.)

Расчет светопропускания во всем диапазоне спектра производится по формуле (3.1):

$$T_\lambda = \frac{I_{\lambda i}}{I_{\lambda max}} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где: T_λ (%) – текущее светопропускание для длины волны λ; $I_{\lambda i}$ (лк) – текущее светопропускание для длины волны λ; $I_{\lambda max}$ (лк) – максимальное светопропускание для длины волны λ (определяется из калибровочных данных для конкретного изделия).

Для расчета оптической плотности на стадии окрашивания используется формула (3.2):

$$D_i = \lg \frac{I_{\lambda i}}{I_{\lambda max}}, \quad (3.2)$$

где: $I_{\lambda min}$ - минимальное светопропускание для длины волны λ, лк.

Расчет удельного заряда производится по формуле (3.3):

$$Q_{уд.\ i} = \frac{(I_i + I_{i-1})}{2 \cdot S} \cdot \Delta t, \quad (3.3)$$

где: I_i – значение силы тока i-го элемента массива, А; I_{i-1} - значение силы тока (i-1)-го элемента массива, А; Δt – интервал времени между двумя элементами массива, с; S – активная площадь ЭХУ, см^2.

Удельная мощность рассчитывается (3.4):

$$W_{уд.\ i} = \frac{I_i \cdot U_i}{S}, \quad (3.4)$$

где: U_i – текущее значение напряжения, В.

Построение графиков в приложении начинается с загрузки одного или нескольких файлов с массивом экспериментальных данных. После добавления файлов программное обеспечение производит проверку их адресов и, в случае отсутствия совпадений с ранее добавленными файлами, обрабатывает экспериментальные данные, классифицирует их по номеру цикла и стадии и добавляет в программу испытаний. Добавление файла с сохраненными

экспериментальными данными происходит по алгоритму, представленному на рисунке 3.15.

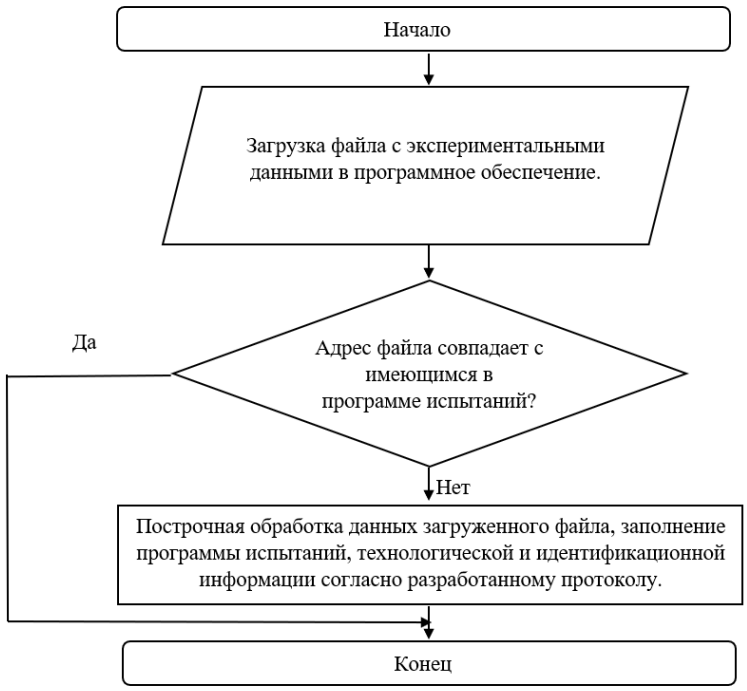


Рисунок 3.15 – Алгоритм обработки загруженного файла (составлено автором)

После этого пользователь выбирает параметры осей OX и OY для построения необходимого графика, а также в списке программы испытаний номера циклов и стадий. При нажатии на кнопку «Построить» происходит чтение выделенных элементов в программе испытаний, обращение по адресу к файлу с массивом экспериментальных данных, математическая обработка данных и построение графика (рисунок 3.16). Построение гистограмм и таблиц происходит по схожему алгоритму.

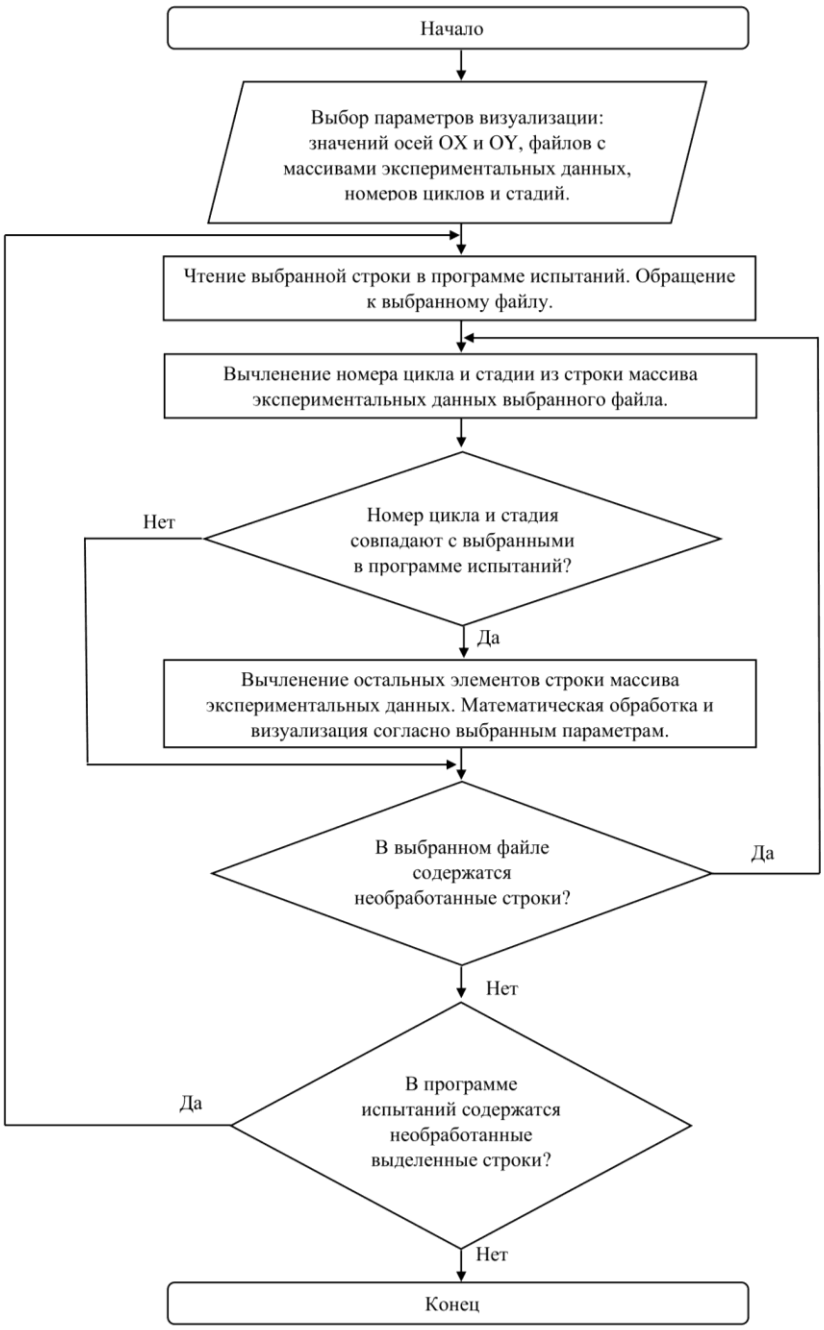


Рисунок 3.16 – Алгоритм математической обработки и визуализации выбранных экспериментальных данных (составлено автором)

3.4 Достоверность получаемых экспериментальных данных

Достоверность получаемых экспериментальных данных обусловлена тем, что в качестве измерительных частей программно-технического комплекса используются готовые модули с гарантированными производителями характеристиками.

Измерение тока осуществляется с помощью модуля, изготовленного на базе микросхемы INA226 производства Texas Instruments Incorporation, который

позволяет регистрировать напряжение в диапазоне до 36 В и ток до 20 А. Благодаря встроенному 16 битному аналого-цифровому преобразователю и шине связи с микроконтроллером I^2C минимизировано влияние наводных токов на результаты измерения. Также в микросхеме присутствует встроенный R-C фильтр входного напряжения, позволяющий минимизировать влияние шумов, исходящих от источника питания. Данная микросхема предназначена для использования в измерительном оборудовании, зарядно-разрядных устройствах и диагностическом оборудовании. В диапазоне от -40 °C до +125 °C производитель гарантирует ошибку усиления измеряемого напряжения цепи и падения напряжения на шунте в диапазоне от 0,02% до 0,1 %. При температуре окружающей среды от 20 ° C до 30 °C ошибка усиления минимальна (рисунки 3.17 и 3.18). Разрешение регистрации напряжения цепи и падения напряжения на шунте составляет 1,25 мВ и 2,5 мкВ соответственно. В качестве измерительного шунта в модуле INA 226 используется прецизионный (с относительной погрешность 0,1 %) SMD резистор номиналом 100 мОм.

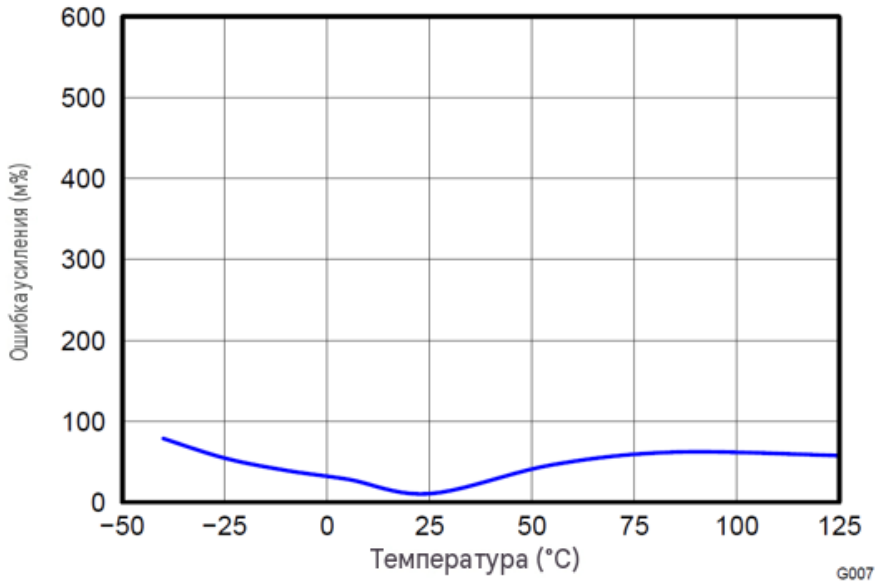


Рисунок 3.17 – Зависимость ошибки усиления (Gain Error (m%)) от температуры (Temperature (°C) измеряемого падения напряжения на шунте [140]

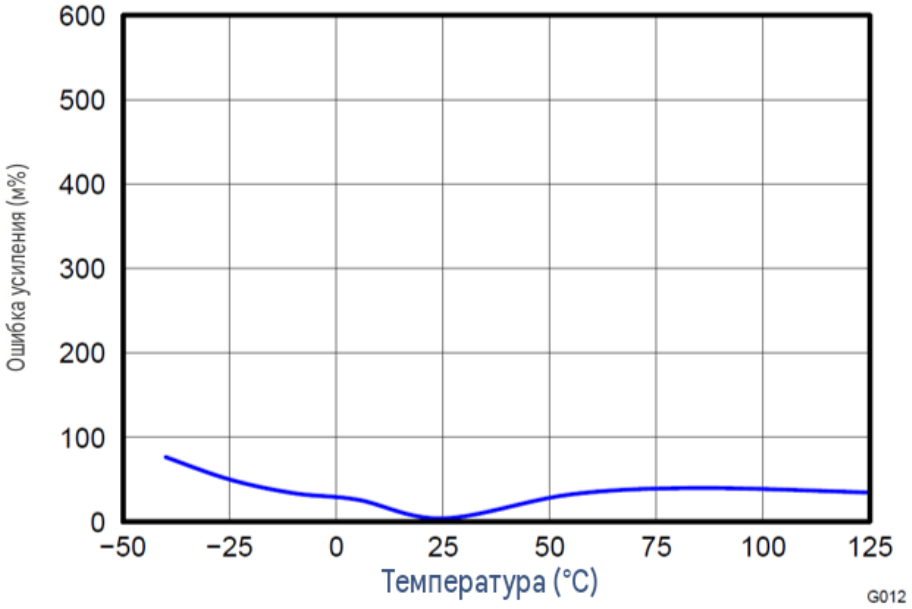


Рисунок 3.18 – Зависимость ошибки усиления (Gain Error (m%)) от температуры (Temperature (°C)) измеряемого напряжения в цепи [140]

В зависимости от выбранного времени преобразования, интервала измерения и количества усреднений, уровень шума различается при регистрации электрических характеристик. С целью минимизации погрешности измерений в разработанном программно-техническом комплексе заданы максимальные значения времени измерения, интервала преобразования и количества усреднений, что соответствует рекомендациям производителя. На рисунке 3.19 представлен график зависимости уровня шума от интервала преобразования.

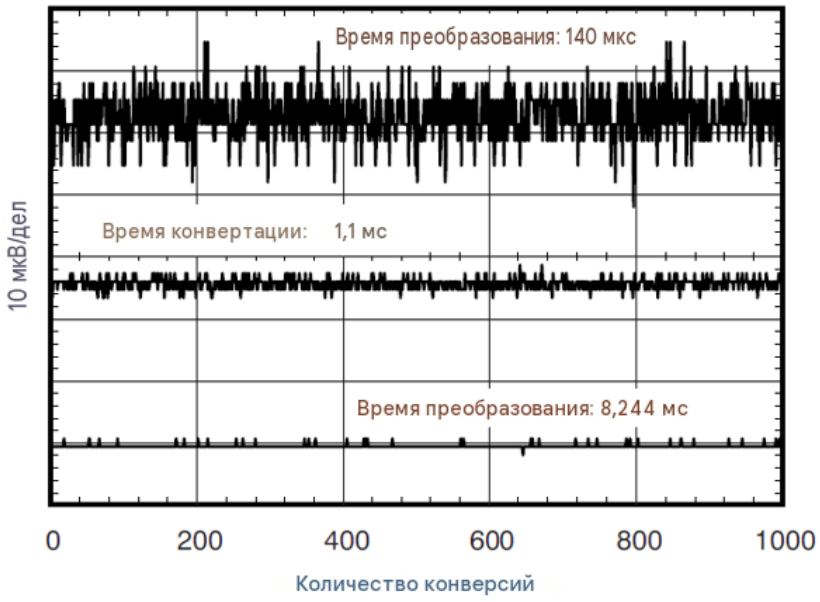


Рисунок 3.19 – Влияние интервала преобразования (Conversion time) на уровень шума при измерении электрических характеристик для микросхемы INA226 [140]

Измерение оптических характеристик в видимом диапазоне спектра осуществляется с помощью модуля GY-302 на базе микросхемы BH1750 производства ROHM Semiconductor. Данный модуль представляет собой 16-битный датчик освещённости (люксметр) с интерфейсом I^2C. Фотодиод на микросхеме BH1750 оснащен светофильтром, пропускающим видимый диапазон спектра (рисунок 3.20).

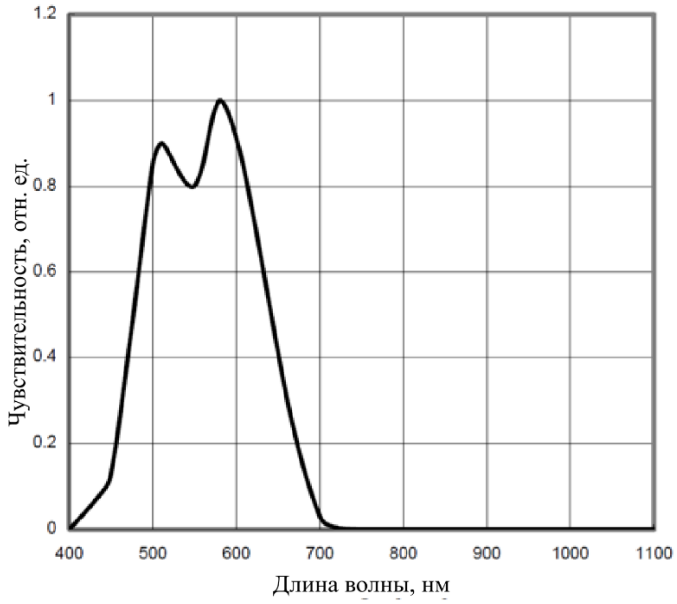


Рисунок 3.20 – Спектральная чувствительность микросхемы BH1750 в зависимости от длины волны (Wavelength [nm]) падающего излучения [131]

Микросхема BH1750 регистрирует интенсивность падающего на него света, которая преобразуется в выходное напряжение с помощью операционного усилителя. Встроенный аналого-цифровой преобразователь выдает 16-битные цифровые данные. Диапазон регистрации по интенсивности падающего света согласно паспортным данным модуля составляет от 1 до 65535 люкс [131]. Время измерения составляет 120 мс.

Оптические характеристики в ближней инфракрасной области измеряются с помощью модуля TSL2561 производства Texas Advanced Optoelectronic Solution. Данный модуль содержит два канала измерения интенсивности падающего излучения: канал 0 с откликом в широком участке спектра, включающем видимый и инфракрасный диапазоны, и канал 1 с откликом в более узком участке, включающем в основном инфракрасный диапазон. В каждом канале имеется свой

первичный оптический датчик — фотодиод с соответствующим спектром отклика (рисунок 3.21) [139].

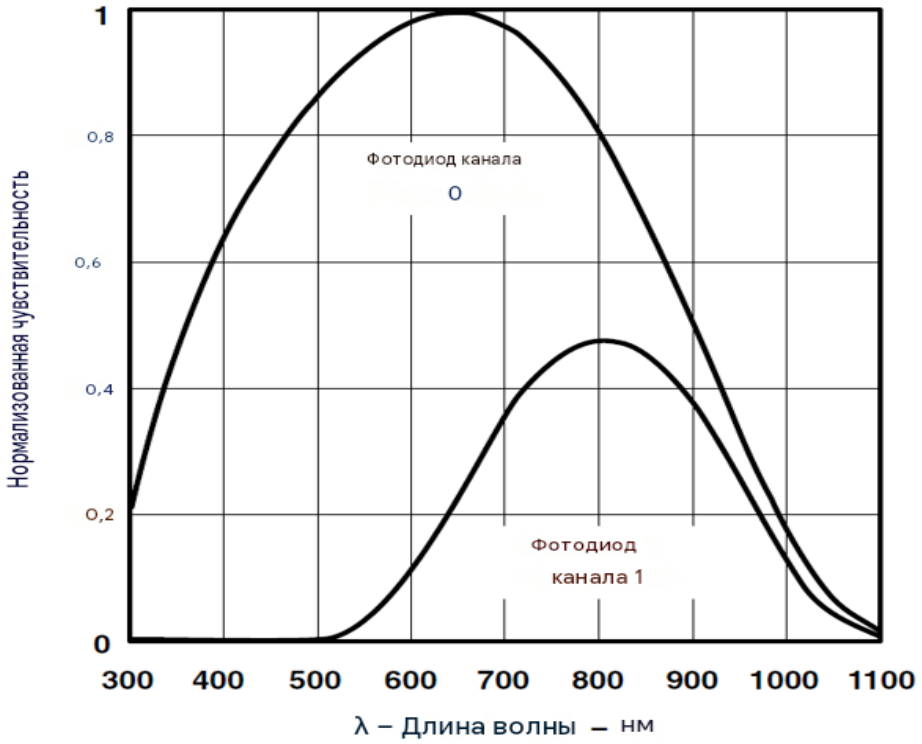


Рисунок 3.21 – Спектральная чувствительность микросхемы TSL2561 в зависимости от длины волны (Wavelength [nm]) падающего излучения [139]

Сигналы от фотодиодов каждого канала оцифровываются с помощью встроенных модулей АЦП, преобразование в которых запускается одновременно, после чего передаются по шине связи I^2C. Для повышения помехоустойчивости датчик снабжён встроенным режекторным фильтром пульсаций уровня освещённости с частотами модуляции 50/60 Гц [139].

Для достижения минимальной погрешности измерений время преобразования, интервал измерения и количество усреднений для датчиков BH1750 и TSL2561 заданы максимальными согласно рекомендациям производителей. Также, перед каждым испытанием ЭХУ проводится калибровка оптических датчиков по его исходному пропусканию, после чего все дальнейшие математические расчеты производятся в относительных единицах согласно общепринятой методологии.

3.5 Алгоритмическое и схемотехническое решение для компенсации переходных процессов при контроле электрохромных устройств

При проведении контрольных испытаний ЭХУ возникает проблема искажающего влияния переходных процессов на результаты измерений. В процессе окрашивания часть электрического заряда накапливается в приэлектродных областях, образуя емкостную составляющую, величина которой зависит от химического состава, толщины, диэлектрической проницаемости и развитости поверхности электрохромного материала. Для устройств на основе WO_3 данный показатель может достигать 13 000 мкФ/см² [146, 114, 130, 110].

При последующей смене полярности питающего напряжения для реализации стадии обесцвечивания происходит резкий перезаряд приэлектродных областей. Данный процесс сопровождается скачкообразным увеличением плотности тока (длительностью до 1,0 с и амплитудой, в 3–5 раз превышающей рабочую), что особенно выражено при потенциостатическом режиме (рисунок 3.22).

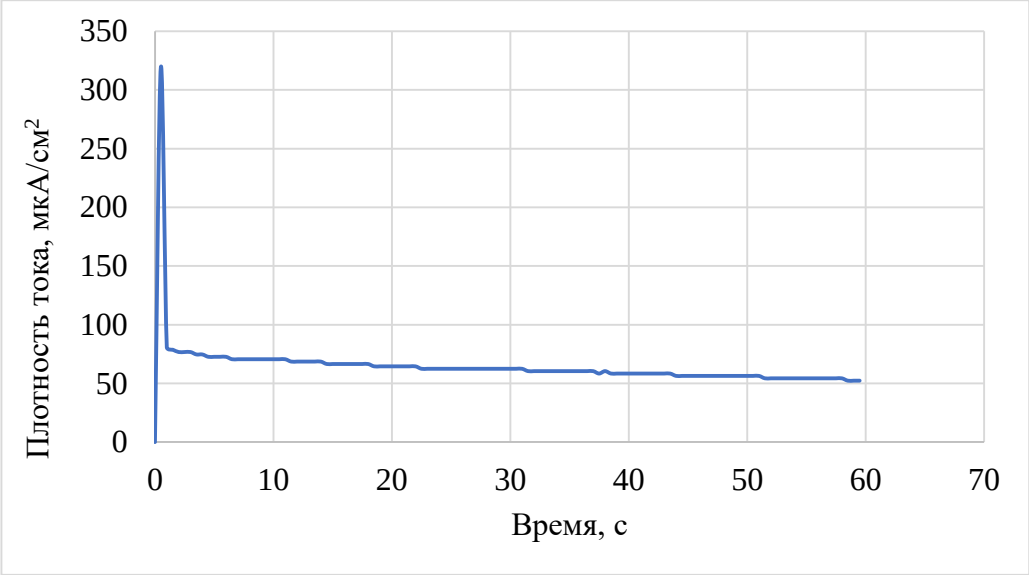


Рисунок 3.22 – Результаты измерения плотности тока при смене полярности электропитания (составлено автором)

При этом неконтролируемый рост тока не сопровождается пропорциональным изменением оптических характеристик (рисунок 3.23). Указанное несоответствие свидетельствует о протекании паразитных процессов, не связанных с целевым электрохромным эффектом.

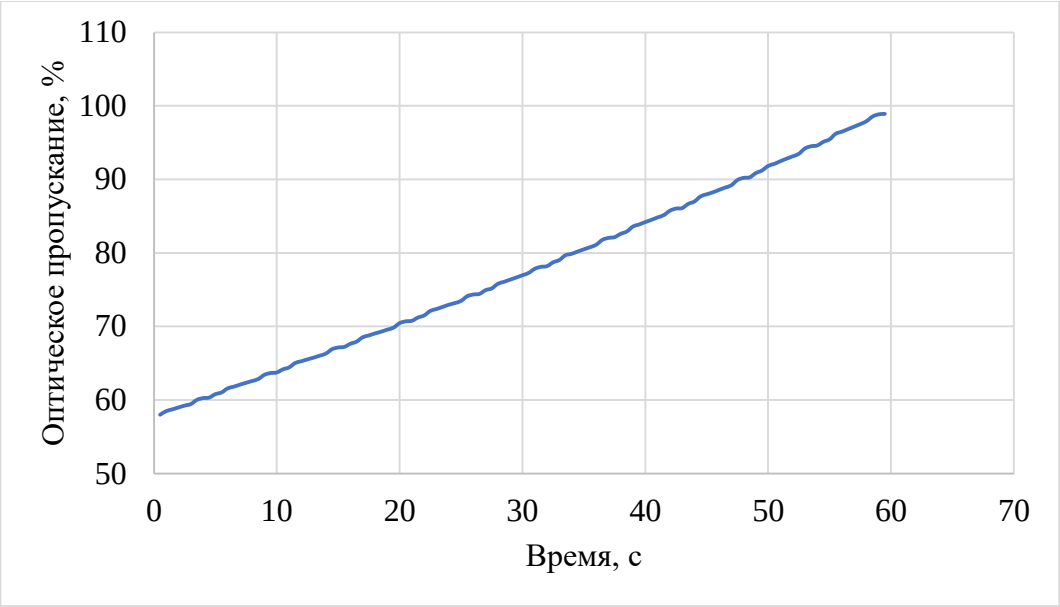


Рисунок 3.23 – Результаты измерения оптического пропускания (λ = 840 нм) при смене полярности электропитания (составлено автором)

Наличие резких токовых фронтов, обусловленных паразитными процессами, приводит к двум негативным последствиям:

1. Искажение результатов контроля — скачкообразный рост тока не связан с полезным изменением оптических характеристик, что вносит систематическую погрешность в оценку электрохромной эффективности, удельного заряда и других контролируемых параметров.

2. Повреждение объекта контроля — длительное воздействие импульсов тока вызывает постепенную деградацию электрохромного материала, что делает невозможным проведение длительных циклических испытаний без изменения свойств образца.

Для устранения указанного негативного фактора разработано комплексное алгоритмическое и схемотехническое решение, реализуемое в составе программно-технического комплекса (ПТК).

Алгоритмическая составляющая определяет последовательность операций при проведении испытаний:

1. Окрашивание (подключение ЭХУ к источнику питания);

2. Разряд приэлектродных областей (подключение ЭХУ к стабилизированной токовой нагрузке);

3. Обесцвечивание (смена полярности источника питания);

4. Повторный разряд приэлектродных областей.

Схемотехническая составляющая обеспечивает техническую реализацию указанного алгоритма за счет наличия в структуре ПТК следующих функциональных узлов:

- блока стабилизатора тока, обеспечивающего гальваностатический режим;

- блока стабилизированной токовой нагрузки, предназначенного для принудительного разряда приэлектродных областей;

- блока коммутатора, осуществляющего переключение полярности и подключение ЭХУ к соответствующим цепям.

Совместная работа указанных узлов под управлением микроконтроллера обеспечивает плавное перераспределение заряда, исключая неконтролируемые токовые перегрузки, вызванные паразитными процессами. С точки зрения функционирования средства контроля, предложенное решение позволяет проводить испытания в безопасных электрических диапазонах, фиксируя изменения оптических характеристик без повреждения объекта измерений.

Экспериментальная проверка эффективности разработанного решения проводилась методом циклических испытаний на образцах ЭХУ на основе WO_3 ($S = 0{,}05$ м²). Контролируемым параметром качества являлся оптический контраст ($\lambda = 840$ нм). Сравнение проводилось для трех режимов: потенциостатического, гальваностатического и с применением разработанного решения. Результаты представлены на рисунке 3.24.

Применение разработанного комплексного решения обеспечило увеличение количества циклов испытаний до достижения пороговой деградации в 1,3 раза по сравнению с гальваностатическим и в 2,3 раза по сравнению с потенциостатическим режимом, что подтверждает снижение деструктивного влияния средства контроля на объект измерений и повышение достоверности получаемых данных.

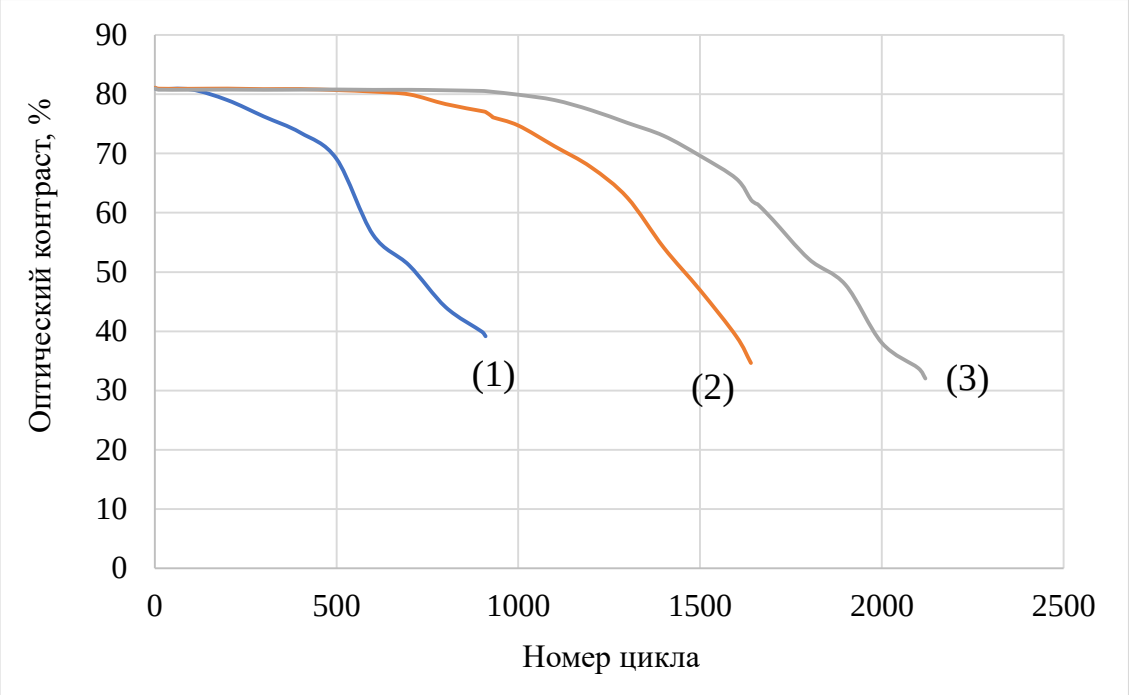


Рисунок 3.24 – Зависимость оптического контраста от номера цикла: (1) – потенциостатический режим; (2) – гальваностатический режим; (3) – с применением разработанного решения (составлено автором)

3.6 Алгоритмическое и схемотехническое решение для компенсации краевого эффекта при контроле крупногабаритных электрохромных устройств

Для крупногабаритных ЭХУ характерно наличие так называемого краевого эффекта, вызванного неравномерным распределением электрического заряда по площади прозрачных проводящих слоев вследствие их высокого удельного сопротивления [90, 91]. Эквивалентная схема ЭХУ может быть представлена как совокупность последовательно и параллельно соединенных RC-цепей (рисунок 3.25), что объясняет механизм возникновения неоднородности: падение напряжения на проводящих слоях приводит к уменьшению плотности тока по мере удаления от токоподводящей шины.

Данный эффект приводит к неоднородности оптического отклика: у токоподводящей шины плотность тока выше, чем в центре изделия, что вносит систематическую погрешность в результаты контроля оптических характеристик. Кроме того, локальные перегрузки материала вблизи шины (переокисление/перевосстановление) вызывают образование скрытых дефектов.

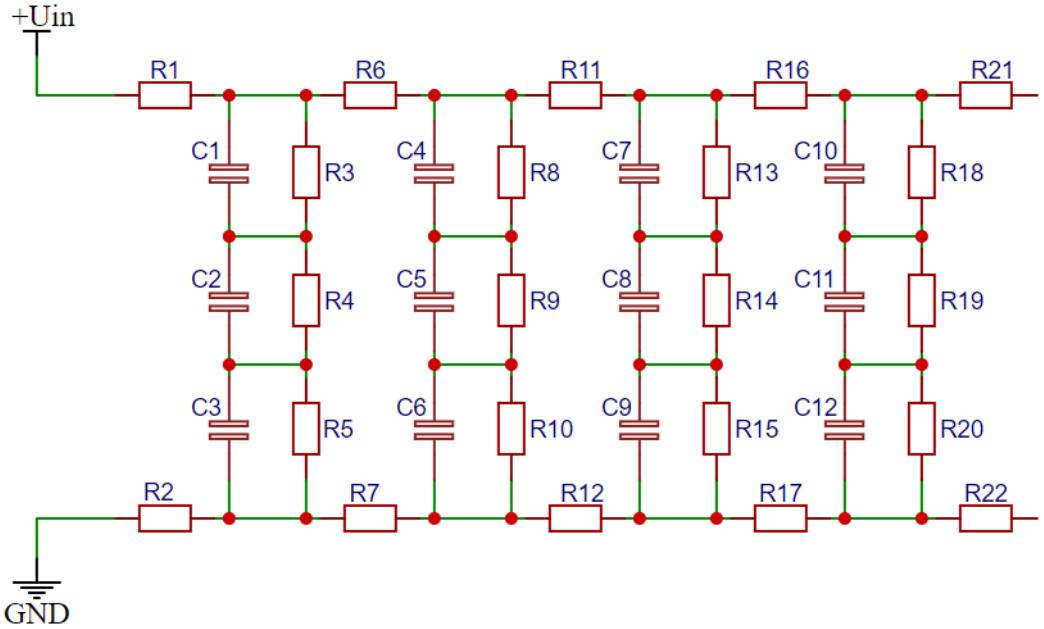


Рисунок 3.25 – Упрощенная эквивалентная схема ЭХУ [95]

Для устранения влияния краевого эффекта на результаты испытаний разработано комплексное алгоритмическое и схемотехническое решение, обеспечивающее зарядно-разрядный режим работы средства контроля с регулируемой частотой [30, 33, 76].

Схемотехническая составляющая обеспечивает попеременное подключение ЭХУ к источнику стабилизированного тока (заряд) и стабилизированной токовой нагрузке (разряд) через блок зарядно-разрядного управления, выполненный на базе MOSFET-ключей.

Алгоритмическая составляющая реализует подбор рабочей частоты зарядно-разрядного воздействия. Подбор осуществляется по спектрально-оптическим характеристикам, измеряемым одновременно в двух контрольных точках: в центре устройства и у токоподводящей шины (рисунок 3.26).

Критерием равномерности (отсутствия искажений) является разность оптических контрастов между точками измерения (ΔK_λ), рассчитываемая по формуле (3.5):

$$\Delta K_\lambda = K_1 - K_2 = \frac{I_{0(2)} \cdot I_{1(1)} - I_{0(1)} \cdot I_{1(2)}}{I_{0(1)} \cdot I_{0(2)}} \cdot 100\%, \quad (3.5)$$

где: ΔK_λ – разность оптического контраста, %; K_1, K_2 – оптические контрасты в точках 1 и 2; I_0, I_1 – исходные и конечные интенсивности световых потоков.

Признаком корректной работы предложенного решения является выполнение условия : $\Delta K_\lambda \rightarrow 0$.



Рисунок 3.26 – Схема расположения средств измерения оптических характеристик (составлено автором)

Экспериментальная проверка проводилась на двух сериях промышленных ЭХУ (S = 0,25 м²). Для первой серии (рисунок 3.27 и 3.28) при гальваностатическом режиме (ГСТ) разность оптических контрастов составила 4,72 %. Применение зарядно-разрядного режима на частоте 1,1 Гц позволило снизить данный показатель до 0,1 % (рисунок 3.28), то есть примерно в 47 раз. Для импульсного режима (ИМ), описанного в литературе, разность оптического контраста составила 1,3 %.

Для второй серии (с увеличенной толщиной электрохромного материала) оптимальная частота сместилась в область 100 Гц, а разность оптических контрастов снизилась с 1,99 % для гальваностатического режима до 0,18 %, то есть в 11 раз (рисунок 3.29).

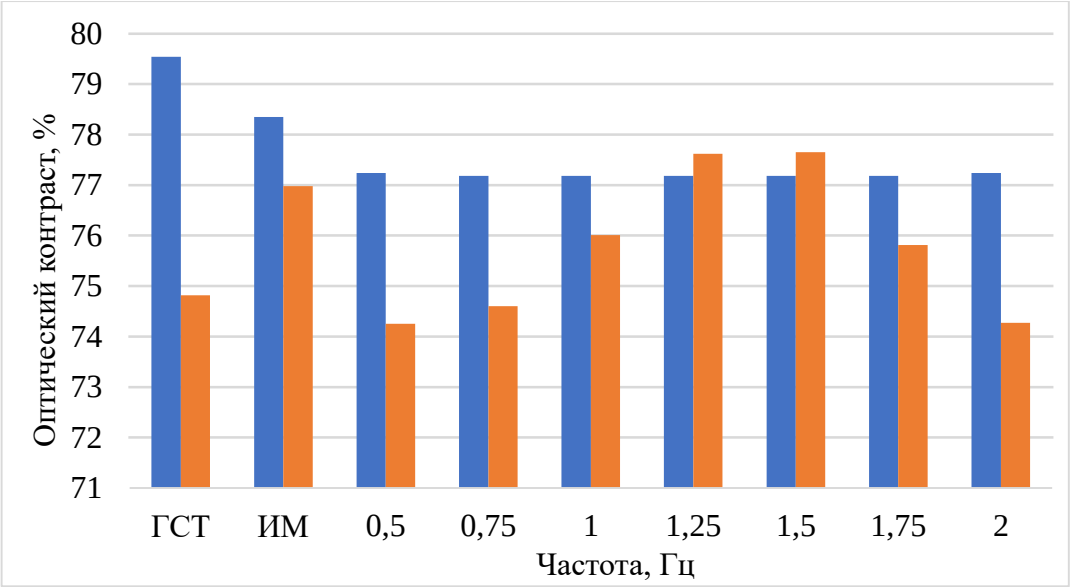


Рисунок 3.27 – Гистограмма подбора рабочей частоты (первая серия, широкий диапазон, λ=680 нм) где: ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного около токоподводящей шины; ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного в центре ЭХУ (составлено автором)

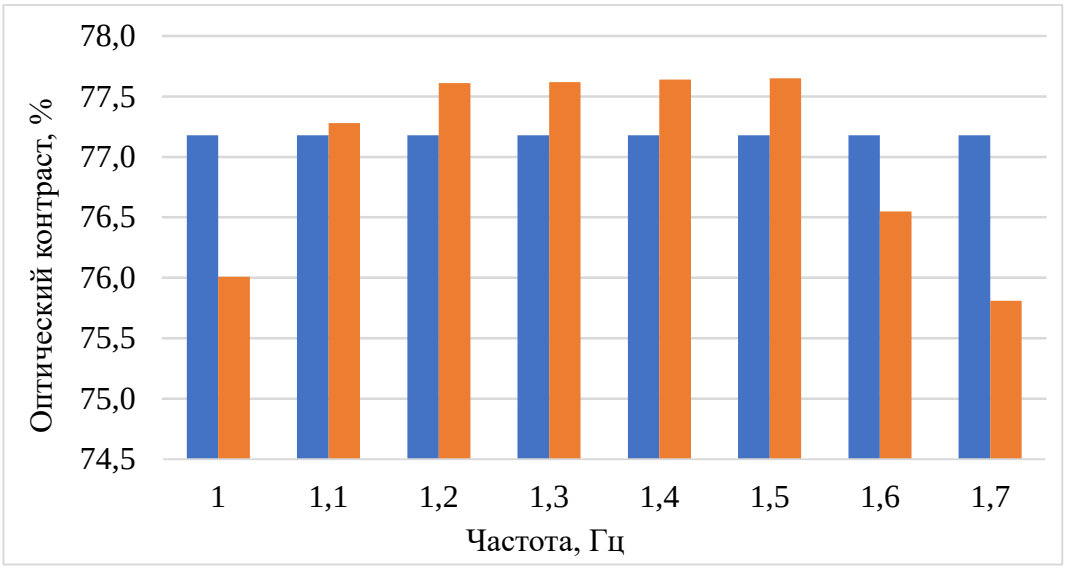


Рисунок 3.28 – Гистограмма подбора рабочей частоты (первая серия, узкий диапазон, λ=680 нм) где: ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного около токоподводящей шины; ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного в центре ЭХУ (составлено автором)

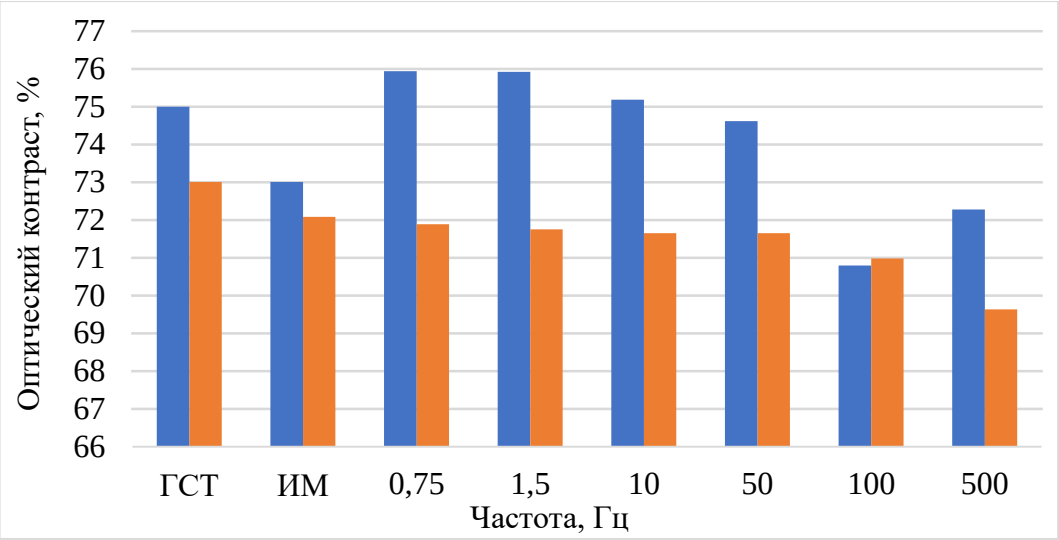


Рисунок 3.29 – Гистограмма подбора рабочей частоты (вторая серия, λ=680 нм) где: ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного около токоподводящей шины; ( ) – значения оптического контраста, полученные с датчика, расположенного в центре ЭХУ (составлено автором)

Таким образом, предложенное комплексное решение обеспечивает равномерность распределения заряда в процессе испытаний, что позволяет достоверно фиксировать оптические параметры по всей площади крупногабаритного ЭХУ и исключает влияние краевого эффекта на результаты контроля качества.

3.7 Выводы по главе 3

1. Разработан комплекс аппаратных средств, предназначенный для управления параметрами и диагностики ЭХУ. Данный комплекс позволяет регистрировать спектрально-оптические характеристики в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне (на длинах волн 680 нм и 840 нм соответственно), регулировать напряжение на электродах ЭХУ от 0,3 В до 12,0 В и протекающий через него электрический ток в диапазоне от 100 мкА до 1,0 А соответственно.

2. Разработан комплекс алгоритмических и программных средств, предназначенный для автоматизированного управления параметрами и диагностики ЭХУ. Данный комплекс осуществляет взаимосвязь оператора с

аппаратной частью, визуализирует получаемые данные, производит их аппроксимацию и рассчитывает целевые электрооптические параметры ЭХУ.

3. Достоверность экспериментальных данных, полученных с помощью разработанного комплекса программных, алгоритмических и аппаратных средств обусловлена тем, что в качестве измерительных устройств спектрально-оптических и вольтамперных характеристик используются промышленные модули с гарантированными производителями характеристиками.

4. Разработано комплексное алгоритмическое и схемотехническое решение для регулирования переходных процессов при контроле ЭХУ, включающее алгоритм многостадийного проведения испытаний (окрашивание – разряд – обесцвечивание – разряд) и схемотехнические узлы его реализации (стабилизатор тока, стабилизированная токовая нагрузка, коммутатор). Экспериментально подтверждено, что применение решения снижает влияние паразитных процессов на результаты измерений и обеспечивает увеличение количества циклов испытаний до пороговой деградации в 1,3–2,3 раза по сравнению с традиционными режимами.

5. Разработано комплексное алгоритмическое и схемотехническое решение для компенсации краевого эффекта при контроле крупногабаритных ЭХУ, включающее блок зарядно-разрядного управления и алгоритм подбора рабочей частоты по критерию минимизации разности оптических контрастов. Установлено, что применение решения обеспечивает снижение разности оптических контрастов (критерия неоднородности) с 4,72 % до 0,1 % (в 47 раз) для первой серии и в 11 раз для второй серии образцов, по сравнению с гальваностатическим режимом.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

4.1 Метод неразрушающего контроля качества электрохромных изделий

Ключевым аспектом долговечной службы ЭХУ является возвращение в исходное состояние его электрических и оптических характеристик, то есть обратимость электрохимических процессов. Для оценки обратимости процессов предлагается метод определения электрооптической стабильности ЭХУ, включающий в себя сокращенные циклические испытания, отличающаяся тем, что предэксплуатационное воздействие производится с учетом температуры в рабочих диапазонах напряжений и плотностей тока с параллельной регистрацией оптической плотности в максимуме оптического поглощения для конкретного электрохромного материала и протекающего удельного электрического заряда, при этом между циклами электроды ЭХУ подключаются к стабилизированной токовой нагрузке, а процесс циклических испытаний проводится до тех пор, пока электрооптические характеристики ЭХУ не выйдут на рабочий режим, то есть не начнут повторятся от цикла к циклу, после чего производится расчет его электрооптической стабильности [58].

Электрический заряд, протекающий через ЭХУ, можно разделить на три составляющие: заряд, необходимый для осуществления целевой электрохромной реакции; заряд, который тратится на побочные электрохимические и электрические процессы; заряд, накапливаемый в приэлектродных областях ЭХУ. С целью минимизации влияния заряда, накопившегося в приэлектродных областях, на оценку электрооптической стабильности ЭХУ в процесс циклических испытаний между циклами введена стадия разряда приэлектродных областей на внешнюю электрическую нагрузку.

Характеристикой окончания процесса изменения оптического состояния для стадий окрашивания и обесцвечивания служит достижение порогового значения безопасного диапазона по напряжению, при этом перед расчетом электрооптической стабильности для каждой стадии перехода от исходного

оптического состояния к конечному первого и последнего циклов определяется параметр инициальных потерь, характеризующий интенсивность интеркаляции ионов электролита в поверхностный слой электрохромного материала.

Расчет электрооптической стабильности [31], характеризующей свойство ЭХУ сохранять в процессе циклических испытаний исходные электрооптические параметры, осуществляется на основе коэффициентов инициальных потерь, определенных для каждой стадии перехода от исходного оптического состояния к конечному первого и последнего циклов, с помощью следующего выражения (4.1):

$$K_{эс} = 100 - \frac{\left|P_{\lambda 0(1)} - P_{\lambda 0(2)}\right|}{P_{\lambda 0(1)}} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где: $K_{эс}$ – коэффициент электрооптической стабильности ЭХУ, %; $P_{\lambda 0(1)}$ – инициальные потери на стадии окрашивания первого цикла, Кл/см^2; $P_{\lambda 0(2)}$ – инициальные потери на стадии окрашивания последнего цикла, Кл/см^2.

При этом последним циклом считается тот, при котором электрооптические характеристики ЭХУ в процессе сокращенных циклических испытаний выйдут на устойчивое и стабильное состояние.

Помимо описанного выше влияния морфологии активных слоев на электрооптические характеристики ЭХУ, существенный вклад будут вносить методы электрического управления и диапазоны его эксплуатации. Разработанный и описанный выше метод позволяет учесть влияние на эксплуатационный ресурс как технологических параметров изготовления изделия, так и методов и режимов управления.

4.2 Экспериментальное подтверждение достоверности и значимости предложенного метода контроля качества

Проверка работоспособности предлагаемого метода контроля качества и оценки остаточного ресурса проводилась на сериях ЭХУ с активной площадью 0,05 м^2. В качестве неорганического электрохромного материала использовалось покрытие на основе триоксида вольфрама (WO_3) [18, 22]. Прозрачные проводящие слои были изготовлены из диоксида олова, легированного фтором ($SnO_2{\cdot}F$). В качестве варьируемых параметров выступали температура отжига электрохромного материала (от 200 до 450 °C) и скорость подъема температуры

при отжиге (от 2,5 до 10 °С/мин). Электролитом служил 1,0М раствор перхлората лития в пропиленкарбонате. Диапазон рабочих напряжений для данной системы составил от -3,2 до +2,9 В. Максимум оптического поглощения данного типа электрохромного материала находится в ближней инфракрасной области, в диапазоне длин волн от 770 до 1000 нм.

Циклические испытания ЭХУ проводились в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мкА/см^2 и фиксированной температуре 20 °С, при этом регистрация оптических характеристик осуществлялась на длине волны 840 нм [81]. Между циклами электроды архитектурного электрохромного окна подключались к стабилизированной токовой нагрузке, при этом максимальная плотность тока ограничивалась уровнем 100 мкА/см^2 [20].

Параметр инициальных потерь для вышеописанных ЭХУ определялся на стадиях перехода от исходного оптического состояния к конечному для первого и пятого циклов. Именно на пятом цикле происходила стабилизация электрооптических характеристик. В качестве контрольного метода использовались циклические испытания на разрушение, регламентированные ГОСТ Р 56759-2015 [3] и проводимые при описанных выше значениях напряжения и плотности тока.

Определено, что предложенный коэффициент электрооптической стабильности ЭХУ прямо пропорционален количеству циклов, выдержанных образцами до момента выхода их из строя (рисунки 4.1 и 4.2).

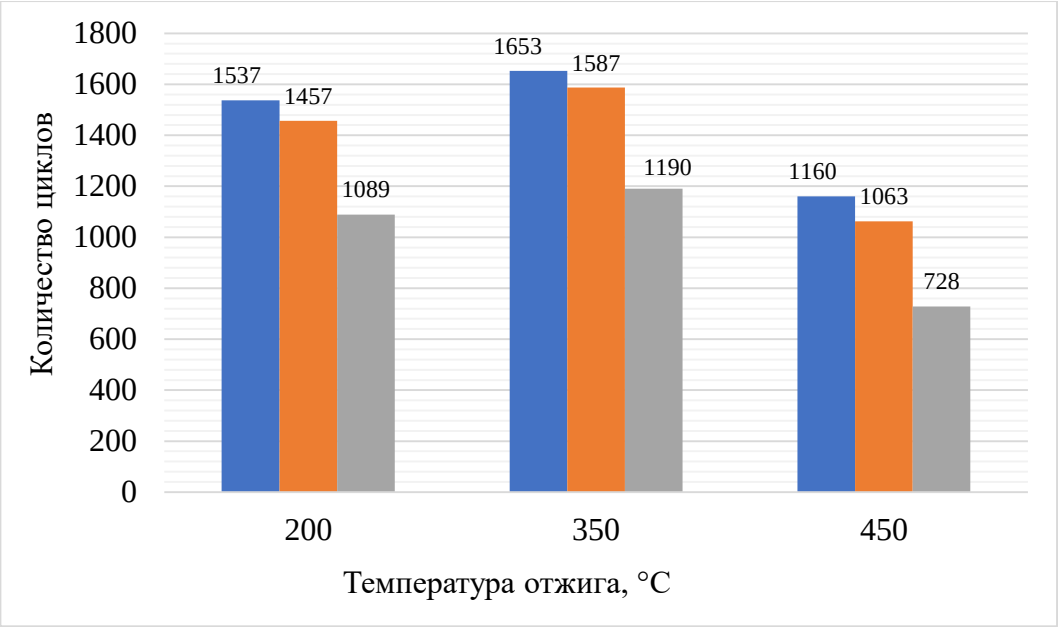


Рисунок 4.1 – Зависимость эксплуатационного ресурса ЭХУ, определенного методом циклических испытаний на разрушение, от технологических параметров их изготовления, где цветом обозначены скорости подъема температуры: ( ) – 2,5 °С/мин; ( ) – 5 °С/мин; ( ) – 10 °С/мин (составлено автором)

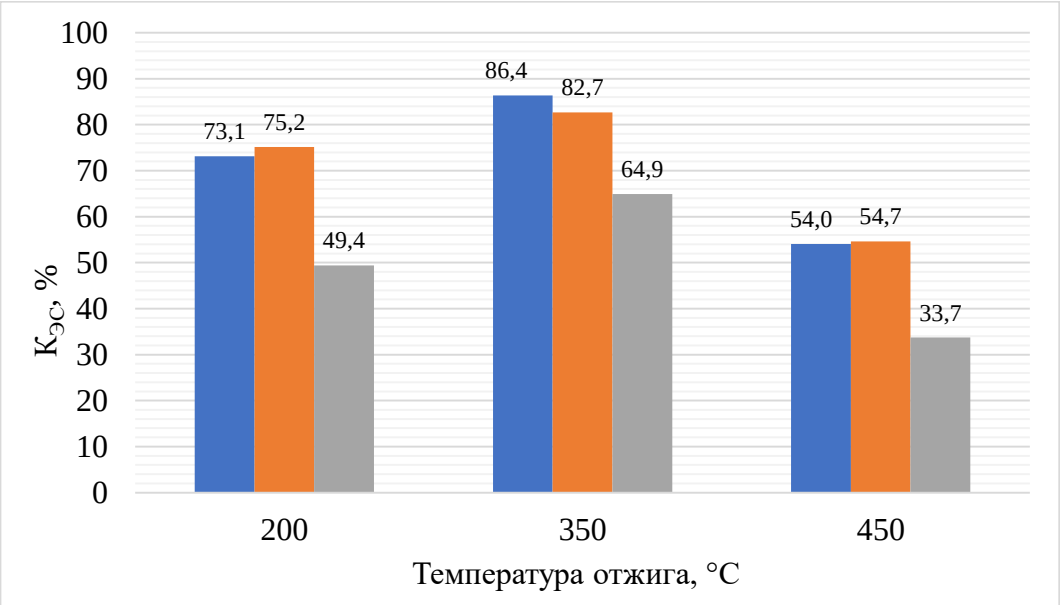


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента электрооптической стабильности ЭХУ от технологических параметров их изготовления, где цветом обозначены скорости подъема температуры: ( ) – 2,5 °С/мин; ( ) – 5 °С/мин; ( ) – 10 °С/мин (составлено автором)

Наименьший коэффициент электрооптической стабильности и малый эксплуатационный ресурс наблюдается у образцов, у которых температура отжига

электрохромного материала составляла 200 °С и 450 °С, а скорость нагрева при отжиге — 10 °С/мин.

Оценка корреляции предложенного критерия – коэффициента электрооптической стабильности с эксплуатационным ресурсом осуществлялась с помощью коэффициента корреляции Пирсона по следующей формуле (4.2):

$$r = \frac{\sum((n_i - \bar{n}) \cdot (K_{эсi} - \overline{K_{эс.}}))}{\sqrt{\sum(n_i - \bar{n})^2 \cdot \sum(K_{эс.i} - \overline{K_{эс.}})^2}}, \quad (4.2)$$

где: n_i – эксплуатационный ресурс i-го образца, циклов; $\bar{n}$ – среднее значение эксплуатационного ресурса по всем образцам; $K_{эсi}$ – коэффициент электрооптической стабильности i-го образца, %; $\overline{K_{эс}}$ – среднее значение электрооптической стабильности по всем образцам, %; r – коэффициент корреляции Пирсона.

Коэффициент корреляции Пирсона для выборки из 27 образцов составил 0,978 ($p < 0,01$), что подтверждает высокую степень корреляции предложенного критерия с эксплуатационным ресурсом.

Полученные результаты подтверждаются микроскопическими исследованиями, которые показывают неоднородности и микротрещины на исходных поверхностях электрохромного материала исследуемых образцов (рисунки 4.3 – 4.5).

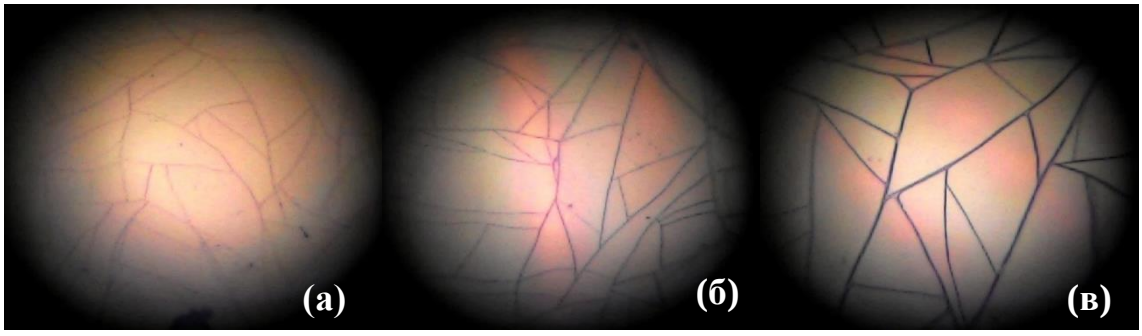


Рисунок 4.3 - Микроснимки исходных поверхностей электрохромных покрытий на основе WO_3, где: а, б, в – покрытия, отожженные при температуре 200 °С при скорости подъема (2,5; 5; 10) °С/мин соответственно (составлено автором)

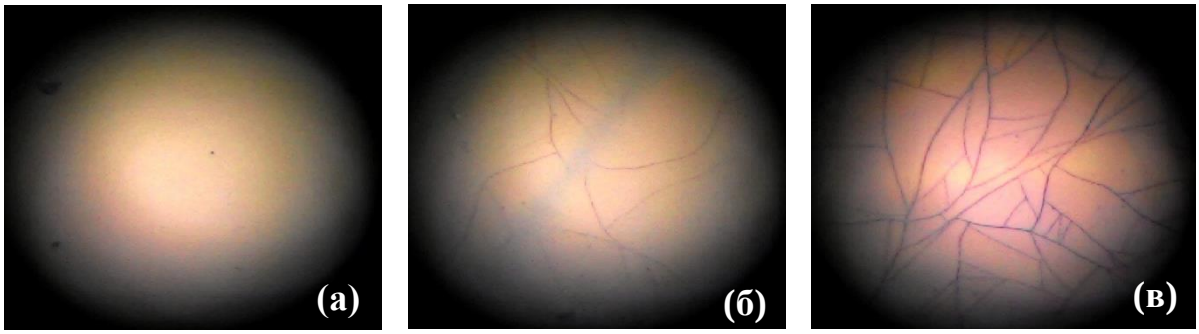


Рисунок 4.4 - Микроснимки исходных поверхностей электрохромных покрытий на основе WO_3, где: а, б, в – покрытия, отожженные при температуре 350 °С при скорости подъема (2,5; 5; 10) °С/мин соответственно (составлено автором)

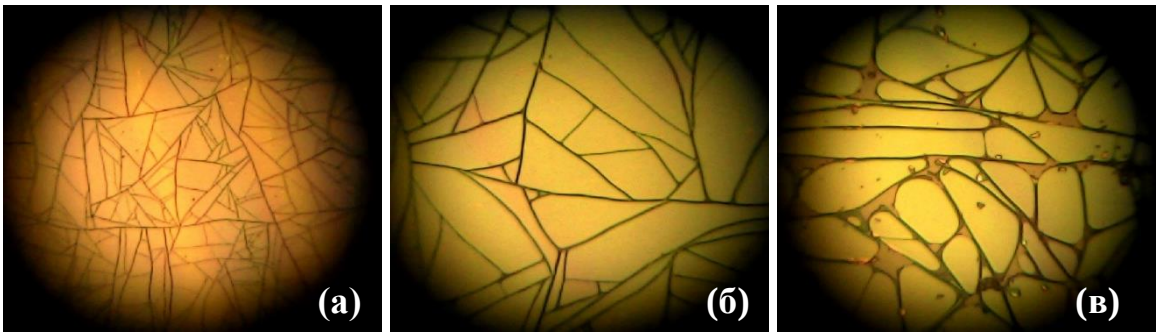


Рисунок 4.5 - Микроснимки исходных поверхностей электрохромных покрытий на основе WO_3, где: а, б, в – покрытия, отожженные при температуре 450 °С при скорости подъема (2,5; 5; 10) °С/мин соответственно (составлено автором)

На основании полученных данных можно сделать вывод, что коэффициент электрооптической стабильности тесно связана (коэффициент Пирсона 0,978) с эксплуатационным ресурсом электрохромных изделий, определенным с помощью циклических испытаний, регламентируемых ГОСТ Р 56759-2015 [3]. Предложенный метод позволил сократить время испытаний в среднем с 1270 до 5 циклов, то есть с 8 суток до 50 мин соответственно. Полученные результаты могут применятся для производственного контроля качества архитектурных электрохромных окон.

4.3 Выводы по главе 4

1. На основании коэффициента инициальных потерь предложен новый критерий – коэффициент электрооптической стабильности электрохромного материала, основанный на определении степени изменения электрохромного материала под действием электрического воздействия. Установлено, что данный

критерий сильно коррелирует с эксплуатационным ресурсом ЭХУ, что подтверждается высоким коэффициентом корреляции Пирсона (0,978) при сопоставлении их с циклическими испытаниями.

2. Промышленное применение предложенного критерия электрооптической стабильности и разработанного на его основе методики позволит значительно сократить время (с нескольких суток до 1 часа), затрачиваемое на контроль качества электрохромной продукции. Кроме этого, существенным преимуществом разработанной методики является то, что она не приводит к деградации ЭХУ, в отличии от циклических испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований решена задача разработки методов и средств контроля и диагностики электрохромных устройств, обеспечивающих ускоренную оценку технического состояния и прогнозирование остаточного ресурса изделий на основе анализа их электрооптических характеристик, что имеет важное значение для повышения качества и конкурентоспособности электрохромной продукции.

Результаты работы:

1. Проведен анализ существующих методов и средств контроля и диагностики ЭХУ. Установлено, что существующие подходы имеют ряд ограничений по площади объектов, требуют длительных циклических испытаний и не всегда коррелируют с эксплуатационным ресурсом.

2. Исследованы электрооптические процессы в ЭХУ. Разработана математическая модель, устанавливающая взаимосвязь между удельным электрическим зарядом, оптической плотностью и температурой ЭХУ (среднее значение коэффициента детерминации 0,98). Отличительной особенностью предлагаемой модели являются коэффициенты, характеризующие интенсивность интеркаляции ионов электролита в поверхностный слой электрохромного материала и в его объем. Для системы «WO_3 – электролит» установлены референсные значения $P_{\lambda 0}$: менее 14 мКл/см² – аморфная фаза, более 20 мКл/см² – кристаллическая. Модель обеспечивает идентификацию фазового состава электрохромного материала и качественную оценку однородности покрытия без проведения рентгенофазового анализа.

3. Разработаны программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики ЭХУ. Экспериментальная апробация подтвердила повышение достоверности оценки технического состояния и увеличение эксплуатационного ресурса изделий в среднем в 2 раза за счет снижения деградационного воздействия средства контроля на объект измерений.

4. Разработан метод оценки технического состояния ЭХУ на основе коэффициента электрооптической стабильности, обеспечивающий

прогнозирование остаточного ресурса изделий (коэффициент корреляции Пирсона 0,978) при сокращении времени контроля с нескольких суток до 1 часа.

5. Разработанные электрооптические методы и средства контроля и диагностики состояния ЭХУ внедрены в опытную эксплуатацию АО «Октогласс» (акт о внедрении от 09.09.2026 г.) и в ООО «Фотофизикс» (акт о внедрении от 22.09.2026 г.).

Перспективы развития темы связаны с общими тенденциями эволюции электрохромной отрасли, ключевыми направлениями которой сейчас являются: расширение сфер применения, интеграция с системами сбора и хранения энергии, а также создание мультиспектральных модуляторов. Предлагаемые в диссертационной работе электрооптические методы и средства контроля и диагностики ЭХУ создают предпосылки для перехода от контроля единичных изделий к управлению качеством на уровне партий и производственных линий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов, А. Л. Двухэлектродное электрохромное устройство, изготовленное экстракционно-пиролитическим методом / А. Л. Белоусов // Современные техника и технологии : сб. тр. XX Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 14–18 апр. 2014 г.). — Томск, 2014. — С. 319–320.

2. Белоусов, А. Л. Электрохромные оксидные материалы / А. Л. Белоусов, Т. Н. Патрушева // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. — 2014. — № 7. — С. 698–710.

3. ГОСТ Р 56759-2015. Композиты. Метод оценки циклической стабильности токового напряжения при комнатной температуре поглощающих электрохромных покрытий герметичных стеклопакетов. — Введ. 2015-11-15. — М. : Стандартинформ, 2016. — 24 с.

4. Гусев, А. Л. Перспективы применения гибких электрохромных панелей на объектах ЖКХ и транспортных средствах / А. Л. Гусев, Т. Н. Кондырина, В. В. Куршева и др. // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. — 2009. — № 10 (78). — С. 122–137.

5. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 3-е изд., перераб. и доп. - Санкт-Петербург: Лань, 2015. - 672 с.

6. Еремин, Б. Г. Стеклоблок «Антиснайпер» / Б. Г. Еремин, А. В. Назаров, А. С. Бутранов // Вестник военного образования. — 2020. — № 4 (25). — С. 41–42.

7. Жуковский, В. М. Проблемы быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах / В.М. Жуковский // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. - 2001. — №4. – С. 35 - 43.

8. Ильин, С.Ю. Гибкая архитектурная фотоника как инновационный интерфейс интеллектуальной комфортной среды обитания (обзор) / С.Ю. Ильин, В.В. Лучинин // Биотехносфера. – 2015. — №6(42). – С. 48-64.

9. Кириенко Д.А. Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов 01.04.04 «Физическая электроника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук / Кириенко Дмитрий Александрович; Петрозаводский государственный университет. - Петрозаводск, 2013. - 121 с.

10. Кириллов, М.М. Автоматизированная установка для нанесения субмикронных функциональных покрытий методом спрей-пиролиза / М.М. Кириллов, С.О. Лебедев // Материалы XIV научно-технической конференция молодых ученых «Неделя науки – 2024», 2024. – С. 309.

11. Кокцинская, Е.М. «Умные» материалы и их применение (обзор) / Е.М. Кокцинская //Научный журнал «Видеонаука». – 2016. — №1(1). – С. 3 - 19.

12. Колобкова, Е.В. Влияние условий синтеза электрохромных пленок WO_3на структуру и термические характеристики / Е.В. Колобкова, Е.В. Сохович, В.С. Земко // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. - №19(45). – С. 3-7.

13. Колобкова, Е.В. Свойства поверхности пленок a-WO_3, полученных золь-гель методом / Е.В. Колобкова, Е.В. Сохович, В.С. Земко, Е.А. Соснов, А.С. Кочеткова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. — №33. – С. 24-29.

14. Кондратьев, В.В. Электрооптические свойства электрохромных покрытий на основе поли-3,4-этилендиокситиофена и полианилина в полимерных электролитах / В.В. Кондратьев, С.Н. Елисеева, Н.А. Погуляйченко, Е.Г. Толстопятова, Д.В. Жужелский, В.Н. Спиридонов // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2009. — №3. – С. 88-96.

15. Кошельков, В.С. Программное обеспечение для циклических испытаний электрохромных устройств / В.С. Кошельков, **С.О. Лебедев** // Традиции и Инновации : Материалы XI научной конференции, посвященной 193-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году, Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2021 года. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2021. - С. 234.

16. Кузьмина, М.Ю. Коэффициент контраста титанового электрохромного электрода / М.Ю. Кузьмина, М.П. Кузьмин // Вестник ИрГТУ. – 2011. — №8. – С. 139-143.

17. Кузьмина, М.Ю. Электрохромные свойства оксидов титана / М.Ю. Кузьмина, М.П. Кузьмин // Известия ВУЗов. – 2011. — №1. – С. 115-120.

18. **Лебедев, С.О.** Автоматизация научных исследований интеллектуальных электрических и электрооптических устройств / **С.О. Лебедев**, В.С. Кошельков // Лучшие студенческие исследования : сборник статей V Международного научно-исследовательского конкурса, Пенза, 05 октября 2021 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2021. – С. 24-28.

19. Лебедев, С.О. Автоматизация процесса поликонденсации пероксовольфрамовой кислоты / С.О. Лебедев, П.Р. Ковалева // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 195-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). – 2023. – С. 59.

20. **Лебедев, С.О.** Методика и программно-технический комплекс для управления электрохромными устройствами / **С.О. Лебедев**, Е.В. Сохович, В.Ф. Бородзюля // Нанофизика и наноматериалы : Сборник научных трудов Международного семинара, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2020 года. – СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 193-198.

21. **Лебедев, С.О.** Методика испытаний электрохромных устройств / **С.О. Лебедев**, В.Ф. Бородзюля // Традиции и Инновации : Материалы XI научной конференции, посвященной 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2020 года. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2020. – С. 202.

22. **Лебедев, С.О.** Методологические проблемы испытаний электрохромных устройств / **С.О. Лебедев** // Неделя науки – 2023 : Сборник тезисов XIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) в рамках мероприятий 2023 года по проведению в

Российской Федерации Десятилетия науки и технологий, Санкт-Петербург, 11-13 апреля 2023 года. – СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2023. – С. 452.

23. Лебедев, С.О. Модернизация технологических процессов изготовления алкозоля WO_3 / С.О. Лебедев, П.Р. Ковалева // Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). – 2023. – № 67(93). – С. 34-38.

24. **Лебедев, С.О.** Определение оптимальных режимов работы электрохромных устройств в зависимости от состава электрохромных материалов / **С.О. Лебедев**, Е.В. Сохович, В.Ф. Бородзюля // Неделя науки-2020 : Сборник тезисов X научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки "NAUKA 0+", Санкт-Петербург, 01-03 апреля 2020 года. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2020. – С. 41.

25. **Лебедев, С.О.** Определение оптимальных режимов функционирования электрохромных устройств / **С.О. Лебедев** // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 61(87). – С. 39-43.

26. Лебедев, С.О. Определение оптимальных условий применения гелевого электролита в конструкции электрохромных устройств / С.О. Лебедев, Е.В. Сохович, С.В. Мякин, В.С. Земко // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 190-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). – 2018. – С. 37.

27. Лебедев, С.О. Оптимизация состава гелевых электролитов для электрохромных устройств / С.О. Лебедев, Е.В. Сохович, В.С.Земко // Материалы VIII научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки – 2018». – 2018. – С. 39.

28. **Лебедев, С.О.** Особенности работы электрохромных устройств / **С.О. Лебедев**, Е.В. Сохович // Традиции и Инновации : Материалы XI научной

конференции, посвященной 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2020 года. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2020. – С. 32.

29. Лебедев, С.О. Разработка гелевого электролита для электрохромных устройств / С.О. Лебедев, Е.В. Сохович, В.С. Земко // материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых СПбГИКИТ.– 2021. – С. 25-28.

30. **Лебедев, С.О.** Разработка зарядно-разрядного метода управления крупногабаритными электрохромными устройствами / **С.О. Лебедев**, Л.А. Русинов, В.В. Кравченко Д.П. Княжев, Д.Д. Бернт // Аналитика. – 2025. – Т. 15, № 3. – С. 230-234. – DOI 10.22184/2227-572X.2025.15.3.230.234.

31. **Лебедев, С.О.** Разработка метода ускоренного контроля качества электрохромных устройств / **С.О. Лебедев**, Л.А. Русинов, В.В. Кравченко, Д.П. Княжев, К.С. Новикова, Д.Д. Бернт // Аналитика. – 2025. – Т. 15, №1. – С.50-56. DOI: 10.22184/2227-572X.2025.15.1.50.56.

32. **Лебедев, С.О.** Разработка многофункционального программно-технического комплекса для измерения и регулирования характеристик электрических и электрооптических устройств / **С.О. Лебедев**, В.Ф. Бородзюля, Е.В. Сохович, М.М. Сычев // Традиции и Инновации : Материалы научной конференции, посвященной 191-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и работе в нем Дмитрия Ивановича Менделеева, Санкт-Петербург, 27-29 ноября 2019 года. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2019. – С. 295.

33. **Лебедев, С.О.** Разработка низкочастотного зарядно-разрядного метода управления архитектурными электрохромными окнами / **С.О. Лебедев**, Л.А. Русинов, В.В. Кравченко, Д.П. Княжев, К.С. Новикова, Д.Д. Бернт // Приборы. – 2025. – № 2(296). – С. 42-47.

34. **Лебедев, С.О.** Разработка программы для автоматизированного управления параметрами электрохромных устройств / **С.О. Лебедев**, Л.А. Русинов // Актуальные вопросы современной науки: сборник статей XX Международной научно-практической конференции, Пенза, 10 марта 2025 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2025. – С. 36-39.

35. **Лебедев, С.О.** Специфика эксплуатации электрохромных устройств / **С.О. Лебедев**, В.Ф. Бородзюля // Неделя науки – 2021 : Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году, Санкт-Петербург, 07-09 апреля 2021 года. – СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2021. – С. 290.

36. Лещукова, И.В. Адаптивные материалы / И.В.Лещукова // Инновационная наука. – 2018. — №12. – С. 34 – 36.

37. Майоров, В.А. Оконные стекла – состояние и перспективы / В.А. Майоров // Оптика и спектроскопия. – Т. 124. — №4. – С. 559 – 573.

38. Майоров, В.А. Переключаемые зеркала-стекла на гидридах металлов (обзор) / В.А. Майоров // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. — № 1. – С. 151 – 168.

39. Майоров, В.А. Электрохромные стекла с разделенным регулированием пропускания видимого света и ближнего инфракрасного излучения (обзор) / В.А. Майоров // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126. — №4. – С. 495 – 514.

40. Макарян, И.А. На мировом рынке «умных» электрохромных устройств / И.А. Макарян, О.Н. Ефимов, А.Л. Гусев // Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2014. — №.3. – С. 81-93.

41. Макарян, И.А. О перспективах разработки новых энергосберегающих устройств на основе «умного» стекла / И.А. Макарян, В.П. Грачев, С.М. Алдошин // Нанотехнологии для альтернативной энергетики. –2012. — №.11(79). —С. 98-112.

42. Макарян, И.А. О разработке новых электрохромных наноструктурированных материалов с дистанционно управляемыми свойствами / И.А. Макарян, О.Н. Ефимов, А.Л. Гусев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2014. — №8(148). – С. 29 – 44.

43. Макарян, И.А. Состояние и перспективы развития энергосберегающих устройств на основе «умного стекла» / И.А. Макарян, О.Н. Ефимов, В.В. Куршева, Т.Н. Кондырина, С.А. Кондрашов // Нанотехнологии для альтернативной энергетики. — 2009. — №11(79). — С. 127 – 141.

44. Михайлов, Д.О. Электрохимический преобразователь оптических сигналов / Д.О. Михайлов, В.В. Ефанова, И.Е. Шпак //Вестник СГТУ. — 2011. — №4(59). — С. 129-134.

45. Павлова, С.С. Получение и исследование нанопорошков оксидных бронз переходных металлов / С.С. Павлова, М.К. Котванова, Э.Х. Ильясова // Вестник Югорского государственного университета. —2010. — №4(19). — С. 84 – 87.

46. Паргачев, И. А. Электрооптические модуляторы лазерного излучения на основе высокоомных кристаллов КТР / И. А. Паргачев, Л. Я. Серебренников, А. Е. Мандель и др. // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. — 2011. — № 2 (24). — С. 116–118.

47. Патент № 2378672 Российская Федерация, МПК G02F 1/163(2006.01). Способ подачи питания на электроуправляемое устройство, имеющее переменные оптические и/или энергетические свойства : № 2006139650/28: заявл. 07.04.2005: опубл. 07.04.2005 / Маэ Э., Бетей Ф., Флери К., Валентэн Э., Фантон А.; заявитель, патентообладатель Сэн-Гобэн Гласс Франс. — 14 с.: ил.

48. Патент № 2492516 Российская Федерация, МПК G02F 1/163(2006.01). Способ и устройство для переключения электрохромных устройств большой площади: № 209132962/28 : заявл. 02.09.2009 :опубл. 10.09.2013 / Джереми М. ; заявитель, патентообладатель КОНТРОЛ-ГЛАС ГМБХ УНД КО. КГ. — 21 с. : ил.

49. Патент № 2524963 Российская Федерация, МПКG02F 1/15(2006.01), C09J 139/06(2006.01), C09J 9/02(2006.01). Электропроводящий адгезив для

электрохромных устройств: № 20131141148/04 :заявл. 29.03.2013 :опубл. 10.08.2014 / Крыльский Д.В., Фельдштейн М.М.; заявитель, патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью “СмартЭлектроГласс”. — 19 с. : ил.

50. Патент № 2644085 Российская Федерация, МПК G02F 1/163(2006.01), G09G 2310/066. Управление тонкопленочными переключаемыми оптическими устройствами: № 2015107563: заявл. 05.08.2013: опубл. 07.02.2018 / Прадхан А., Мехтани Д., Джек Г.; заявитель, патентообладатель Вью Инк. — 50 с. : ил.

51. Патент № 2655657 Российская Федерация, МПК G02F 1/163(2006.01). Способ и контроллер управления электрохромными светомодуляторами с тонкопленочными электрохромными и/или заряд-буферными слоями: № 2017125918/28: заявл. 19.07.2017: опубл. 29.05.2018 / Ванников А.В., Грибкова О.Л., Иванов В.Ф., Некрасов А.А., Некрасова Н.В., Савельев В.В.; заявитель, патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. - 17 с. : ил.

52. Патент № 2656013 Российская Федерация, МПК G02F 1/15 (2006.01). Контроллер для оптически переключаемых окон: № 2014145822: заявл. 02.04.2013: опубл. 30.05.2018 / Браун С.К.; заявитель, патентообладатель ВЬЮ, ИНК. - 56 с. : ил.

53. Патент № 2660395 Российская Федерация, МПК G02F 1/163 (2006.01). Управление переключениями в оптически переключаемых устройствах: № 2016102399 : заявл. 20.06.2014: опубл. 06.07.2018 / Джек Г., Каиласам С.К., Браун С.К., Прадхан А.А. ; заявитель, патентообладатель ВЬЮ, ИНК. - 74 с. : ил.

54. Патент № 2692951 Российская Федерация, МПКG02F 1/1523(2019.02), G02F 2202/00 (2019.02), G02F 1/1514 (2019.02). Стабильный многослойный электрохромный модуль (варианты) № 2018137437 : заявл. 24.10.2018 : опубл. 28.06.2019 / Беньяминов В.Г., Подшибякин В.А., Шепеленко Е.Н.; заявитель, патентобладатель Акционерное общество «Октогласс». - 37 с. : ил.

55. Патент № 2704207 Российская Федерация, МПКВ32В 17/06 (2019.08), В32В 17/10 (2019.08), С03С 17/34 (2019.08), G02F 1/15 (2019.08). Слоистый УФ-

блокирующий материал для электрохромного модуля на стекле № 2019119172: заявл. 20.06.2019: опубл. 30.03.2020 / Княжев Д.П., Кравченко В.В.; заявитель, патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Октополимер» - 37с. : ил.

56. Патент № 2704207 Российская Федерация, МПКG02F 1/1523(2019.05). Электрохромные устройства и способы создания таких устройств № 2017103773: заявл. 11.07.2014: опубл. 24.10.2019 / Нгуен П.Ф.; заявитель, патентообладатель Клирист Инк. - 49 с.: ил.

57. Патент № 2743655 Российская Федерация, МПК G02F 1/163(2021.01). Способ стабилизированного управления высокоскоростным оптическим переключением электрохромного модуля и устройство для его осуществления: № 2020123869: заявл. 17.07.2020: опубл. 20.02.2021 / Княжев Д.П., Московец А.П., Бернт Д.Д., Кравченко В.В.; заявитель, патентообладатель Акционерное общество «Октогласс». - 55 с.: ил.

58. Патент на изобретение № 2758579 Российская Федерация, МПК G02F 1/163 (2006.01). Способ и программно-технический комплекс для управления электрохромными устройствами. Заявка № 2020107206: заявл. 17.02.2020: опубл. 29.10.2021; заявители/патентообладатели **Лебедев С.О.**, Бородзюля В.Ф., Трухман Г.П. – 16 с.: ил.

59. Патент на изобретение № 2839673 Российская Федерация, МПК G01N 27/416 (2006.01), G02F 1/15 МПК (2006.01). Способ определения эксплуатационной надежности архитектурных электрохромных окон/ Заявка № 2024137412: заявл. 11.12.2024: опубл. 07.05.2025; **Лебедев С.О.**; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». – 18 с. : ил.

60. Патент № 96969 Российская Федерация, МПК G01N21/00 (2006.01). Устройство для исследования электрооптических характеристик электрохромных пленок: № 2009139999/22: заявл. 30.10.2009: опубл. 20.08.2010 / Гусев А.Л., Гладков В.С., Кондрашов С.В., Ефимов О.Н., Кондырина Т.Н.; заявитель,

патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-технический Центр «ТАТА». - 13 с. : ил.

61. Патент № 96970 Российская Федерация, МПК G01N21/00(2006.01). Устройство для исследования электрооптических характеристик электрохромных пленок: № 2009139999/22: заявл. 30.10.2009: опубл. 20.08.2010 /Гусев А.Л., Гладков В.С., Кондрашов С.В., Ефимов О.Н., Кондырина Т.Н.; заявитель, патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-технический Центр «ТАТА». - 12 с.: ил.

62. Патент № CN107064110 Китайская Народная Республика, МПК G01N 21/66 (2006.01). Method for testing circulating property of electrochromic material: № CN201710197183A: заявл. 29.03.2017: опубл. 18.08.2018 / Meng Z., Wang Y., Liu J.; заявитель, патентообладатель CHINA BUILDING MAT ACADEMY. – 17 с.: ил.

63. Патент № CN110824197 Китайская Народная Республика, МПК G01N 27/26 (2006.01), G01Q 30/02, G01Q 60/02, G01Q 60/24, G01Q 60/30, G01R 31/00.Performance testing method of electrochromic device: № CN201911141899A: заявл. 20.11.2019: опубл. 21.02.2020 / Wang H., Shi Q., Wang W., Su Y., Guo C., Li H., Xu W., Hong Y., Tang P., Lin S., Dai M.; заявитель, патентообладатель GUANGDONG INST NEW MAT. – 11 с.: ил.

64. Патент № CN115840097 Китайская Народная Республика, МПК G01R 31/00 (2006.01). Electrochromic device test circuit, device and method and storage medium: № CN202211425764A: заявл. 15.11.2022: опубл. 24.03.2023 / Zhang X., Yi W., Li M., Yang H., Li P., He W., Pang Z.; заявитель, патентообладатель WG TECH JIANGXI CO LTD. – 14 с.: ил.

65. Патент № CN117825754 Китайская Народная Республика, МПК G01Q 60/00 (2006.01), G01Q 60/24, G01Q 60/60, G01R 31/00.Performance test method of electrochromic device: № CN202311681073A: заявл. 08.12.2023: опубл. 05.04.2024 / Xu S., Li X., Bao S., Liang R., Yang C.; заявитель, патентообладатель SHENZHEN HIVAC DISPLAY TECH CO LTD. – 7 с.: ил.

66. Патент № EP0475847 Европейский патент, МПК B60J/00, B60J3/04, C03C27/12, G02F1/15, G02F1/163, G09G3/19.Electrochromic window: №

EP19910402431: заявл. 13.09.1991: опубл. 18.03.1992 / Defendini F., Lerbet F.; заявитель, патентообладатель Saint-Gobain Vitrage. – 45 с.: ил.

67. Патент № EP0718667 Европейский патент, МПК G02F1/163, B32B17/10036, B32B17/10055, B32B17/10302, B32B17/10761, G02F1/163.Electronic supply for two electrochrome windows: № EP19950402925: заявл. 22.12.1995: опубл. 26.06.1996 / Lefrou C., Perrin D.; заявитель, патентообладатель Saint Gobain Vitrage. – 26 с.: ил.

68. Патент № KR102397829 Республика Корея, Республика Корея, МПК G02F 1/1514 (2006.01), G02F 1/153.Driving control method and apparatus for electrochromic device: № KR20200179050A: заявл. 18.12.2020: опубл. 12.05.2022 / Parc M.J., Yu S.G., Lee C.Y., Kim J.P.; заявитель, патентообладатель SKC CO LTD. – 12 с.

69. Патент № US2006245024 США, МПК G02F1/15, G02F1/163, G08B13/04.Control system for electrochromic devices: № US20060409145: заявл. 21.04.2006: опубл. 02.11.2006 / Greer B.D.; заявитель, патентообладатель Sage Electrochromics Inc. – 34 с.: ил.

70. Патент № US4512637 США, МПК G02F 1/163 (2006.01), G02F1/17, G09F9/30, G02F1/23.Method and means for stepwise charge control of electrochromic layers: № US19820436173: заявл. 22.10.1982: опубл. 23.04.1985 / Ballmer H.; заявитель, патентообладатель Zeiss-Stiftung. – 39 с.: ил.

71. Патент № US4535329 США, МПК G02F1/163, G09G3/16.Constant current/constant voltage drive for an electrochromic display cell:№ US19770070838: заявл. 14.06.1977: опубл. 13.08.1985 / Koyanagi K., Take H., Uede H.; заявитель, патентообладатель Sharp KK. – 26 с.: ил.

72. Патент № WO2012154320 Международный, МПК G06T 7/00 (2006.01), H01L 31/20, G09F9/30, G01N 25/72.Method and system for detecting and repairing defects in an electrochromic device using thermal imaging:№ PCT/US2012/031182: заявл. 31.01.2011: опубл. 29.03.2012 / Palm S., Giron J., Letocart P., Rousselet J., Selles O., Werner K.; заявитель, патентообладатель Sage Electrochromic Inc. – 48 с.: ил.

73. Патент № WO2016115166 Всемирная организация интеллектуальной собственности, МПК G02F 1/163 (2006.01). Driver for electrochromic glass unit: № WO2016US13092: заявл. 12.01.2016: опубл. 21.07.2016 / Ziebarth J., Bergh H.S.; заявитель, патентообладатель Kinestral Technologies Inc. – 56 с.: ил.

74. Патент № WO2018023883 Международный, МПК G01N 27/416 (2006.01), G02F 1/15.Method for testing and analyzing cycling stability of electrochromic material based on multi-cycle double-step timing analysis technology:№ CN2016102864W: заявл. 21.10.2016: опубл. 08.02.2018 / Yan H., Zhou K., Wang H., Zhang Y.; заявитель, патентообладатель Univ Beijing Technology. – 48 с.: ил.

75. Патент № WO2019082093 Международный, МПК B60J3/04 (2006.01); E06B9/24; G02F1/163; G09G3/19; G09G3/38; G02F1/1503; G09G2320/0252, G09G 3/2018.Pulsed control of an electrochromic panel:№ IB2018058292W: заявл. 24.10.2018: опубл. 02.05.2019 / Duarte N.B., Kevin M.; заявитель, патентообладатель PPG Ind Ohio Inc. – 48 с.: ил.

76. Патент № 2864674 Российская Федерация, МПК G02F 1/163 (2006.01). Способ управления архитектурными электрохромными окнами. Заявка № 2025106286: заявл. 17.03.2025: опубл. 25.06.2026 / **Лебедев С.О.**; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». – 16 с.: ил.

77. Патент № 2262729 Российская Федерация, МПК G02F 1/15 (2006.01), B60J 1/00, B64C 1/14, G02F 1/00, G02F 1/55, G02F 1/163. Переключаемые электрохромные устройства с равномерным переключением и затенением предпочтительных зон: № 2004105943/28 : заявл. 01.07.2002: опубл. 20.10.2005 / Рукавина Т.Д., Лин Ч. ; заявитель, патентообладатель ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. — 30 с.: ил.

78. Петропавловский, Ю. Микросхемы активации питания с интегрированными микроконтроллерами / Ю. Петропавловский // Компоненты и технологии. – 2014. – №2. – С. 70-76.

79. Попова, А.С. Влияние остекления зданий на микроклимат и энергоэффективность / А.С. Попова // Вестник магистратуры. – 2020. №1-3 (100). – С. 102 – 104.

80. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663124 Российская Федерация. Программный комплекс для автоматизированного управления параметрами электрохромных устройств. Заявка № 2020662461 : заявл. 16.10.2020: опубл. 22.10.2020; заявитель/правообладатель **Лебедев С.О.** – 53 МБ.

81. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663357 Российская Федерация. Программа для автоматизированного расчета и визуализации электрооптических характеристик электрохромных устройств. Заявка № 2020662423: заявл. 16.10.2020: опубл. 27.10.2020; заявитель/правообладатель **Лебедев С.О.** – 69 МБ.

82. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021664079 Российская Федерация. Программа для циклических испытаний электрохромных устройств. Заявка № 2021663228: заявл. 19.08.2021: опубл. 30.08.2021; заявители/правообладатели Кошельков В.С., **Лебедев С.О.** – 650 КБ.

83. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663924 Российская Федерация. Программа для автоматизированного управления «умными окнами». Заявка № 2021663230 : заявл. 19.08.2021: опубл. 26.08.2021; заявители/правообладатели Кошельков В.С., **Лебедев С.О.** – 350 КБ.

84. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617962 Российская Федерация. Программа для математического моделирования процессов окрашивания/обесцвечивания электрохромных устройств. Заявка № 2022616937 : заявл. 18.04.2022: опубл. 27.04.2022; заявитель/правообладатель **Лебедев С.О.** – 380 КБ.

85. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025662023 Российская Федерация. Программный комплекс для управления архитектурными электрохромными окнами. Заявка № 2025660769: заявл. 28.04.2025: опубл. 16.05.2025 / **Лебедев С.О.**; заявитель/правообладатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». – 1,5 МБ.

86. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617958 Российская Федерация. Программа для автоматического экспресс-исследования электрохромных устройств. Заявка № 2022616939: заявл. 18.04.2022: опубл. 27.04.2022; заявитель/правообладатель **Лебедев С.О.** – 420 КБ.

87. Смелков, В.М. Организация рекурсивной фильтрации видеосигнала с повышенным отношением сигнал/шум, выполняемой в процессе преобразования «свет-сигнал» / В.М. Смелков // Спецтехника и связь. – 2013. – №1. – С. 21-27.

88. Смелков, В.М. Проектирование телекамеры для компьютерной регистрации изображений в условиях сложной освещенности и локальной световой перегрузки / В.М. Смелков // Спецтехника и связь. – 2012. – №2. – С. 48-54.

89. Сорокин, В. В., Оленева, О.С., Нодова, Е.Л., Шастова, Н.А., Крыльский, Д.В. Установка и программное обеспечение для измерений и расчетов основных характеристик электрохромных устройств // Молекулярные технологии. – 2010. – № 4. – С. 212-223.

90. Соснов, Е.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного назначения (обзор). II. Технологии молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке / Е.А. Соснов, А.А. Малков, А.А. Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. №9. С. 1104 – 1137.

91. Сохович, Е.В. Оптимизация конструкции и методов изготовления электрохромных устройств различного назначения / Е.В. Сохович, В.С. Земко, С.В. Мякин, А.А. Семенова, К.М. Рубин, С.О. Лебедев, А.А. Ерузин // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 189-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). –2017. – С. 32.

92. Сохович, Е.В. Оптимизация системы вольфрамоксидный слой – электролит в электрохромных устройствах / Е.В. Сохович, С.В. Мякин, С.О.

Лебедев, К.М. Рубин, А.А. Семенова, В.С. Земко // Материалы пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель-2018». – 2018. – С. 279.

93. Суровой, Э.П. Фотохимические превращения в наноразмерных слоях WO_3 / Э.П. Суровой, С.В. Бин, В.П. Морозов // Ползуновский вестник. – 2009. – №3. – С. 228-232.

94. Танатарова, И.Ж. Электрохромные материалы для кузовов автомобилей / И.Ж. Танатарова, Б.Б. Танатаров // Физика. Технологии. Инновации: тезисы докладов III Международной молодежной научной конференции (Екатеринбург, 16–20 мая 2016 г.). — Екатеринбург : УрФУ, 2016. — С. 204-205.

95. Тарасова, М.А. Особенности синтеза прозрачных проводящих слоев для электрохромных устройств / М.А. Тарасова, **С.О. Лебедев** // Неделя науки-2024 : Сборник тезисов XIV научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых имени профессора, Лауреата Государственной премии СССР А.С. Дудырева (с международным участием), Санкт-Петербург, 22-24 апреля 2024 года. – СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2024. – С. 68.

96. Тарасова, М.А. Синтез прозрачных проводящих слоев для электрохромных устройств / М.А. Тарасова, С.О. Лебедев // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 195-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). – 2023. – С. 72.

97. Ткаченко, Л.И. Исследование электрохимических свойств электрохромной системы с композитными пленками полианилин-пирогаллол / Л.И. Ткаченко, О.Н. Ефимов, Г.В. Николаева, А.Л. Гусев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2013. – №14. – С. 83-88.

98. Трухман, Г.П. Программно-технический измерительный комплекс спектрально-оптических и вольт-амперных характеристик (ПТК «СОВА-Х») / Г.П. Трухман, **С.О. Лебедев** // Неделя науки – 2021 : Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в

2021 году, Санкт-Петербург, 07-09 апреля 2021 года. – СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2021. – С. 265.

99. Халимон, В.И., Проститенко, О.В., Сохович, Е.В., Сычев, М.М., Мякин, С.В. Автоматизированная установка для изучения электрохромных характеристик материалов в режиме реального времени с дистанционным управлением //Информационные технологии в науке, образовании, производстве. – 2018. – С. 516 – 521.

100. Хуболов, Б.М. Физико-химические свойства электрохромных сложных оксидов вольфрама / Б.М. Хуболов // Физико-химические аспекты кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – №13. – С. 421-429.

101. Хуболов, Б.М. Физические основы технологии получения аморфных электрохромных тонких пленок сложных оксидов вольфрама / Б.М. Хуболов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2006. – №4. – С. 53-57.

102. Щегольков, А.В. Электрохромные нанокомпозитные пленки WO_3/rGO и их оптические и электромагнитные свойства / А.В. Щегольков, Л.Г. Князева, А.В. Щегольков //Двенадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2020 г.). Москва: 2020. – С. 219-221.

103. Щур, П.А. Способы получения электрохромных устройств на основе наноструктурированных покрытий / П.А. Щур, С.В. Кондрашов, Л.В. Соловьянчик // Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления (Москва, 10 декабря 2021 г.) – Москва : Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 2021. – С. 182-200.

104. Яковлева, Д.С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия 01.04.04 «Физическая электроника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Яковлева Дарья Сергеевна; Петрозаводский государственный университет. – Петрозаводск, 2015. – 171 с.

105. ASTM E 2141-12. Стандартный метод испытаний для проведения оценки ресурса светопоглощающих электрохромных покрытий на клееных стеклопакетах строительного назначения = Standard Test Method for Evaluation of Antique Chrome Electrochromic Coatings on Laminated Glass for Architectural Applications. — MOD.

106. Chang, C. Fabrication of WO_3 electrochromic devices using electro-exploding wire techniques and spray coating / C. Chang, Y. Chiang, M. Cheng et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2021. – P. 31-40. – DOI: 10.1016/j.solmat.2021.110960

107. Chen, C.C. Characterization of Porous WO_3 Electrochromic Device by Electrochemical Impedance Spectroscopy / C.C. Chen // Journal of Nanomaterials. — 2013. — Vol. 2013. — Article ID 785023. — P. 131–138. — DOI: 10.1155/2013/785023.

108. Chen, X. All Solid State Electrochromic Devices Based on the LiF Electrolyte / X. Chen, S. Dou, W. Li et al. // RSC Advances. — 2020. — Vol. 10. — P. 5018–5021. — DOI: 10.1039/D0CC00697A.

109. Elinson, V. M. Antimicrobial Antiadhesive Properties of Nanostructured Fluorocarbon Films Obtained Under Transient Conditions Using Two-Component Gas Mixtures / V. M. Elinson, P. A. Shchur, E. A. Deshevaya, L. I. Kravets // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1313. — P. 1201–1216. — DOI: 10.1088/1742-6596/1313/1/012016.

110. Elinson, V. M. Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings / V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2018. — Vol. 12, No. 2. — P. 357–360. — DOI: 10.1134/S1027451018020246.

111. Fabretto, G. M. Faradaic Charge Corrected Colouration Efficiency Measurements for Electrochromic Devices / G. M. Fabretto, T. Vaithianathan, C. Hall et al. // Electrochimica Acta. — 2008. — P. 2250–2257. — DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.054.

112. Gok, E. G. Comparison of Machine Learning Models on Performance of Single- and Dual-Type Electrochromic Devices / E. G. Gok, M. O. Yildirim, E. Eren, A. U. Oksuz // ACS Omega. — 2020. — No. 5. — P. 23257–23267. — DOI: 10.1021/acsomega.0c03048.

113. Granqvist, C.G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993-1998 / C.G. Granqvist// Solar Energy Materials and Solar Cells. —2000. —Vol. 60. — No. 3. — P. 201-262. — DOI:10.1016/S0927-0248(99)00088-4

114. Granqvist, C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials / C.G. Granqvist. Amsterdam: Elsevier, 2002. – P. 650. - DOI:10.1002/adma.19960080825

115. Guo, Q. A novel solid-state electrochromic supercapacitor with high energy storage capacity and cycle stability based on poly(5-formylindole)/WO_3 honey combed porous nanocomposites / Q. Guo, X. Zhao, Z. Li et al. // Chemical Engineering Journal. — 2019. — P. 2-40. — DOI: 10.1016/j.cej.2019.123370

116. Lebedev, S.O. Comparative testing of WO_3-based electrochromic devices with different functional layers / S.O. Lebedev, V.F. Borodzyulya, E.V. Sokhovitch, S.V. Mjakin, M.M. Sychov // University Science Session, Krakow University. – 2019. – P. 273.

117. **Lebedev, S.O.** Effect of the electrical formation of electrochromic devices based on tungsten oxide / **S.O. Lebedev**, V.F. Borodzyulya // Journal of Optical Technology. – 2021. – Vol. 88, Issue 12. - P. 746-750. DOI: 10.1364/JOT.88.000746.

118. Liu, Y. 2-D Mathematical Modeling for a Large Electrochromic Window — Part I / Y. Liu, L. Sun, G. Sikha et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2014. — P. 1–8. — DOI: 10.1016/j.solmat.2013.07.030.

119. Mai, W. Flexible electrochromic supercapacitor hybrid electrodes based on tungsten oxide films and silver nanowires / W. Mai, L. Du, L. Shen et al. // ChemComm. — 2013. — Vol. 49. — P. 1–4.

120. Mandal, J. Li4Ti5O12: A visible-to-infrared broadband electrochromic material for optical and thermal management / J. Mandal, S. Du, M. Dontigny et al. // Advanced Functional Materials. — 2018. — Vol. 36. — P. 156–164. — DOI: 10.1002/adfm.201802180.

121. Meda, L. Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film / L. Meda, R. S. Breitkopf, T. E. Haas, R. U. Kirss // Thin Solid Films. — 2002. — Vol. 402, No. 1–2. — P. 126–130.

122. Monk, P.M.S., Electrochromism and electrochromic device / P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. — Cambridge : Cambridge University Press, 2007. — 512 p.

123. Mortimer, R.J. Electrochromic materials and Devices / R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk. — Weinheim : Wiley-VCH, 2015. — 669 p.

124. Nagayama, H. A new process for silica coating/ H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara // Journal of the Electrochemical Society. — 1988. — Vol. 135. — P. 2013–2016. — DOI: 10.1149/1.2096198.

125. Nguyen, N.D. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows / N. D. Nguyen, H. N. Dang, T. T. Tran, V. Truong // Journal of Nanomaterials. — 2012. — Article ID 781236. — P. 1–7. — DOI: 10.1155/2012/781236.

126. Ninh, D.H. Mixed nanostructured Ti-W oxides films for efficient electrochromic windows / D.H. Ninh, T.T. Thao, T. Vo-Van // Journal of Nanomaterials. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1-7. — DOI: 10.1155/2012/781236.

127. Papathanasopoulos, D. Design, fabrication, and testing of an electronic device for the automatic control of electrochromic windows / D. Papathanasopoulos, G. Leftheriotis, E. Mitronikas // Journal of Building Engineering. — 2017. — P. 1-19. — DOI: 10.1016/j.jobe.2017.06.012.

128. Pawlicka, A. Development of Electrochromic Devices / A. Pawlicka // Recent Patents on Nanotechnology. — 2009. — Vol. 3, No. 3. — P. 177-181. — DOI: 10.2174/187221009789177821.

129. Rai, V. A review on recent advances in electrochromic devices: a material approach / V. Rai, R.S. Singh, D.J. Blackwood, D. Zhili // Advanced engineering materials. — 2020. — P. 1-23. — DOI: 10.1002/adem.202000082.

130. Richardson, T.J. Liquid phase deposition of electrochromic thin films / T.J. Richardson, M.D. Rubin // Electrochimica Acta. — 2001. — Vol. 46, No. 13-14. — P. 2119-2123. — DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00389-9.

131. Rohm Semiconductor // URL: https://www.rohm.com/ (дата обращения: 02.01.2025). — Текст: электронный.

132. Semenova, A. Improvement of parameters and conditions for magnetron sputtering of WO_3 layers to enhance their electrochromic performances / A. Semenova, A. Erusin, P. Bezrukov et al. // Materials Today: Proceedings. — 2020. — Vol. 30, Part 3. — P. 606–610. — DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.415.

133. Shchegolkov, A.V. A brief overview of electrochromic materials and related devices: A nanostructured materials perspective / A. V. Shchegolkov, S. H. Jang, A. V. Shchegolkov et al. // Nanomaterials. — 2021. — No. 11. — P. 1–32. — DOI: 10.3390/nano11092376.

134. Shchegolkov, A.V. Overview of electrochromic materials and devices: Scope and development prospects / A. V. Shchegolkov, E. N. Tugolukov, A. V. Shchegolkov // Advanced Materials & Technologies. — 2020. — No. 2(18). — P. 66–73. — DOI: 10.17277/amt.2020.02.pp.066-073.

135. Sivakumar, R. Preparation and characterization of spray deposited n-type WO3 thin films for electrochromic devices / R. Sivakumar, A. M. Raj, B. Subramanian et al. // Materials Research Bulletin. — 2004. — P. 1479–1489. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2004.04.023.

136. Sokhovich, E.V. Real-Time Analysis and Characterization of Dynamic Performances for Coloration-Bleaching Processes in Electrochromic Devices Based on WO_3 Layers Prepared by Sol-Gel Synthesis / E.V. Sokhovich, V.I. Khalimon, O.V. Prostitenko, S.V. Mjakin, M.M. Sychov, V.F. Borodzyulya, V.S. Zemko, **S.O. Lebedev** // Lecture Notes In Networks And System. – 2020. – Vol.101. - P. 94-100.

137. Somani, P.R. Electrochromic materials and devices: present and future / P. R. Somani, S. Radhakrishnan // Materials Chemistry and Physics. — 2003. — Vol. 77, No. 1. — P. 117–133. — DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00575-2.

138. Tavares, P. Control criteria of electrochromic glasses for energy savings in mediterranean buildings refurbishment / P. Tavares, H. Bernardo, A. Gaspar, A. Martins // Solar Energy. — 2016. — No. 134. — P. 236–250. — DOI: 10.1016/j.solener.2016.04.022.

139. Texas Advanced Optoelectronic Solutions [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.taosinc.com/, свободный. — Загл. с экрана. — Дата обращения: 02.01.2025.

140. Texas Instruments Inc. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.ti.com/, свободный. — Загл. с экрана. — Дата обращения: 02.01.2025.

141. Vergaz, R. Relating cyclic voltammetry and impedance analysis in a viologen electrochromic device / R. Vergaz, D. Barrios, J. Sanchez-Pena et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2005. — Vol. 93. — P. 2125–2132. — DOI: 10.1016/j.solmat.2009.08.009.

142. Vroon, Z.A.E.P. Sol-gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices / Z. A. E. P. Vroon, C. I. M. A. Spee // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1997. — Vol. 218. — P. 189–195. — DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00275-5.

143. Wang, J. Synthesis, Assembly, and Electrochromic Properties of Uniform Crystalline WO_3 Nanorods / J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma // The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Vol. 112, No. 37. — P. 14306–14312. — DOI: 10.1021/jp804035r.

144. Wu, Y. Split-pane electrochromic window control based on an embedded photometric device with real-time daylighting computing / Y. Wu, T. Wang, E. S. Lee et al. // Building and Environment. — 2019. — P. 175–189. — DOI: 10.1016/j.buildenv.2019.106229.

145. Xiao, Y. The role of interface between LiPON solid electrolyte and electrode in inorganic monolithic electrochromic devices / Y. Xiao, X. Zhong, J. Guo et al. // Electrochimica Acta. — 2018. — P. 254–263. — DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.020.

146. Xu, J. W. Electrochromic smart materials: fabrication and application / J. W. Xu, M. H. Chua, K. W. Shah. — Singapore: Royal Society of Chemistry, 2019. — 546 p.

147. Yanovskaya, M.I., Obvintseva, I.E., Kessler, V.G. Hydrolysis of molybdenum and tungsten alkoxides: sols, powders and films / M. I. Yanovskaya, I. E. Obvintseva, V. G. Kessler // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1990. — Vol. 124, No. 2–3. — P. 155–166. — DOI: 10.1016/0022-3093(90)90258-N.

148. Yoo, S.J. Improve electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte protective layer / S. J. Yoo, J. W. Lim, Y. Sung // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2006. — P. 477–484. — DOI: 10.1016/j.solmat.2005.04.033.

149. Zhang, S. Monoclinic oxygen-deficient tungsten oxide nanowires for the dynamic and independent control of near-infrared and visible light transmittance / S. Zhang, S. Cao, T. Zhang et al. // Materials Horizons. — 2018. — Vol. 5, No. 2. — P. 291. — DOI: 10.1039/C7MH01128H.

150. Zhou, K. Ions transport control in electrochromic WO_3 film for the cyclic stability study/ K. Zhou, H. Wang, J. Liu et al. // Journal of the Electrochemical Society. — 2020. — P. 343–354. — DOI:10.1149/1945-7111/ab98aa.

151. Zhu, M. An electrochromic supercapacitor and its hybrid derivatives: quantifiably determining their electrical energy storage by an optical measurement / M. Zhu, Y. Huang, Y. Huang et al. // Journal of Materials Chemistry A. — 2013. — Vol. 1. — P. 1–8. — DOI: 10.1039/C5TA06237C.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в АО «Октогласс»

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор АО «Октогласс»

_____ В.В. Кравченко

«09» сентября 2026 г.

М.П.

АКТ

о внедрении результатов
кандидатской диссертации

Лебедева Сергея Олеговича

соискателя ученой степени кандидата технических наук
по научной специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды

Рабочая комиссия в составе:

Председатель технический директор – Княжев Д.П.;

Члены комиссии: руководитель R&D Васильев Е. В., консультант по научно-техническому развитию, кандидат физико-математических наук – Бернт Д.Д. составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Электрооптические методы и средства контроля и диагностики состояния электрохромных устройств», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в процессах производственного контроля качества разрабатываемых в АО «Октогласс» электрохромных окон.

В опытную эксплуатацию АО «Октогласс» внедрены следующие результаты диссертационной работы Лебедева С.О.:

1. математическая модель обработки результатов регистрации вольтамперных и спектрально-оптических характеристик электрохромных устройств, обеспечивающая автоматизацию диагностики и идентификацию фазового состава электрохромного материала и качественной оценки его однородности (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617962 от 27.04.2022 г.);

2. программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики электрохромных устройств, позволяющие повысить достоверность оценки технического состояния, а также увеличить эксплуатационный ресурс изделий (патенты на изобретение РФ № 2758579 от 29.10.2021 г. и № 2864674 от 25.06.2026 г.; свидетельства о

государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663357 от 27.10.2020 г. и № 2025662023 от 16.05.2025 г.);

3. метод оценки технического состояния электрохромных устройств, позволяющий оперативно прогнозировать работоспособность и остаточный ресурс изделий различной площади (патент на изобретение РФ № 2839673 от 07.05.2025 г.; свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617958 от 27.04.2022 г.).

Внедрённая математическая модель обработки электрооптических характеристик позволила автоматизировать диагностику выпускаемой на предприятии электрохромной продукции за счёт определения фазового состава и качественной оценки однородности электрохромного материала без проведения рентгенофазового анализа. Разработанные программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики позволили минимизировать деградационное воздействие переходных и краевых эффектов и существенно увеличить эксплуатационный ресурс выпускаемой продукции. Внедрённый метод оценки технического состояния позволил значительно ускорить прогнозирование остаточного ресурса изделий.

Экономическая эффективность внедрения обеспечивается комплексным улучшением ключевых показателей контроля и качества: сокращением времени диагностирования с нескольких суток до 1 часа, повышением надёжности продукции и увеличением её эксплуатационного ресурса до 2-х раз – за счёт применения разработанных Лебедевым С. О. высокоэффективных методов и средств контроля и диагностики.

Председатель комиссии

Технический директор _____ Княжев Д.П.

Члены комиссии:

Руководитель R&D _____ Васильев Е. В.

Консультант по научно-
техническому развитию, к.ф.-м.н. _____ Бернт Д.Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в ООО «Фотофизикс»

Общество с ограниченной ответственностью
«ФОТОФИЗИКС»
ИНН 7802920220 КПП 780201001 ОКПО 71801206
ОГРН 1227800000416
Юр. Адрес: 194044, г. Санкт-Петербург Пер. Зеленков, д. 7А литера З
р/с 40702810555000000560, к/с 30101.810.5.00000000653
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК , БИК 044030653
Телефон: 8 (999) 217-23-03 E-mail: astoikka.nano@gmail.com

Утверждаю

Генеральный директор ООО «Фотофизикс»

А.С. Тойкка

«22» сентября 2026 г.

М.П.

АКТ (СПРАВКА)
о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации

Лебедева Сергея Олеговича

соискателя ученой степени кандидата технических наук
по научной специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды

Рабочая комиссия в составе:
Председатель:
ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н. – Каманина Н.В.;
Члены комиссии:
научный сотрудник, к.ф.-м.н. – Лихоманова С.В.,
научный сотрудник, к.ф.-м.н. – Кужаков П.В.,
инженер – Ильин М.Е.,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Электрооптические методы и средства контроля и диагностики состояния электрохромных устройств», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, использованы в процессах производственного контроля качества продукции ООО «Фотофизикс».

На предприятии ООО «Фотофизикс», выпускающем линейные поляризационные плёнки, ЖК-ячейки и модуляторы, модули защиты от

засветки «Антиблик-М», поляриметры для экспресс-диагностики, а также электрохромные светофильтры, проведены испытания математических, методологических, алгоритмических и приборных средств контроля и диагностики электрохромных устройств, разработанных Лебедевым С.О. в рамках диссертационной работы.

Испытания показали положительные результаты. Применение математической модели обработки электрооптических характеристик позволило автоматизировать диагностику выпускаемых электрохромных светофильтров и определять фазовый состав и однородность электрохромного покрытия на основе WO_3 без проведения рентгенофазового анализа. Использование программных, алгоритмических и приборных средств контроля и диагностики обеспечило снижение деградационного воздействия переходных и краевых эффектов и позволило увеличить эксплуатационный ресурс изделий на 60-80 %. Применение метода оценки технического состояния обеспечило сокращение времени прогнозирования остаточного ресурса изделий в среднем в 5-10 раз.

Экономический эффект от использования предлагаемых методов и средств может быть достигнут за счёт сокращения трудозатрат на проведение контроля и диагностики, снижения доли брака и отбраковки изделий, что обеспечит снижение производственных издержек и повышение конкурентоспособности выпускаемых электрохромных светофильтров.

По результатам испытаний принято решение о внедрении в производственную деятельность ООО «Фотофизикс» следующих результатов диссертационной работы Лебедева С.О.:

1. Математическая модель обработки результатов регистрации вольтамперных и спектрально-оптических характеристик электрохромных устройств, обеспечивающая автоматизацию диагностики, определение фазового состава электрохромного материала и оценку его однородности (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617962 от 27.04.2022 г.).

2. Программные, алгоритмические и приборные средства автоматизированного контроля и диагностики электрохромных устройств, обеспечивающие повышение достоверности оценки технического состояния и увеличение эксплуатационного ресурса изделий (патенты на изобретение РФ № 2758579 от 29.10.2021 г. и № 2864674 от 25.06.2026 г.; свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663357 от 27.10.2020 г. и № 2025662023 от 16.05.2025 г.).

3. Метод оценки технического состояния электрохромных устройств, обеспечивающий оперативное прогнозирование работоспособности и остаточного ресурса изделий различной площади (патент на изобретение РФ

№ 2839673 от 07.05.2025 г.; свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617958 от 27.04.2022 г.).

Настоящий акт внедрения составлен по результатам заседания рабочей комиссии (протокол № АВ-1/2026 от 22 сентября 2026 г.).

Председатель комиссии

Ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н. _____ Каманина Н.В.

Члены комиссии:

Научный сотрудник, к.ф.-м.н. _____ Лихоманова С.В.

Научный сотрудник, к.ф.-м.н. _____ Кужаков П.В.

Инженер _____ Ильин М.Е.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663357



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020663357

Программа для автоматизированного расчета и визуализации электрооптических характеристик электрохромных устройств

Правообладатель: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Автор: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2020662423**
Дата поступления **16 октября 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***27 октября 2020 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663124



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020663124

Программный комплекс для автоматизированного управления параметрами элекрохромных устройств

Правообладатель: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Автор: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2020662461**
Дата поступления **16 октября 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***22 октября 2020 г.***

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
Патент на изобретение № 2758579

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2758579

Способ и программно-технический комплекс для управления электрохромными устройствами

Патентообладатели: ***Лебедев Сергей Олегович (RU), Бородзюля Валерий Флорианович (RU), Трухман Григорий Павлович (RU)***

Авторы: ***Лебедев Сергей Олегович (RU), Бородзюля Валерий Флорианович (RU), Трухман Григорий Павлович (RU)***

Заявка № **2020107206**
Приоритет изобретения **17 февраля 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **29 октября 2021 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **17 февраля 2040 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021664079

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021664079

Программа для циклических испытаний электрохромных устройств

Правообладатели: ***Кошельков Виталий Сергеевич (RU), Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Авторы: ***Кошельков Виталий Сергеевич (RU), Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2021663228**
Дата поступления **19 августа 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***30 августа 2021 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663924

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021663924

Программа для автоматизированного управления «умными» окнами

Правообладатели: ***Кошельков Виталий Сергеевич (RU), Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Авторы: ***Кошельков Виталий Сергеевич (RU), Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2021663230**
Дата поступления **19 августа 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***26 августа 2021 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ И
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617962



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022617962

Программа для математического моделирования процессов окрашивания/обесцвечивания электрохромных устройств

Правообладатель: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Автор(ы): ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2022616937**
Дата поступления **18 апреля 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***27 апреля 2022 г.***

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ К
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2022617958



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022617958

Программа для автоматического экспресс-исследования электрохромных устройств

Правообладатель: ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Автор(ы): ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2022616939**
Дата поступления **18 апреля 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***27 апреля 2022 г.***

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Л
Патент на изобретение № 2864674



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2864674

СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ АРХИТЕКТУРНЫМИ ЭЛЕКТРОХРОМНЫМИ ОКНАМИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" (ФГБОУ ВО "СПбГТИ (ТУ)") (RU)*

Автор(ы): *Лебедев Сергей Олегович (RU)*

Заявка № **2025106286**
Приоритет изобретения **17 марта 2025 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **25 июня 2026 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **17 марта 2045 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ М
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025662023



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025662023

Программный комплекс для управления архитектурными электрохромными окнами

Правообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (RU)***

Автор(ы): ***Лебедев Сергей Олегович (RU)***

Заявка № **2025660769**
Дата поступления **28 апреля 2025 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***16 мая 2025 г.***

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Н
Патент на изобретение № 2839673



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2839673

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ АРХИТЕКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ОКОН

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *Лебедев Сергей Олегович (RU)*

Заявка № **2024137412**
Приоритет изобретения **11 декабря 2024 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **07 мая 2025 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **11 декабря 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов