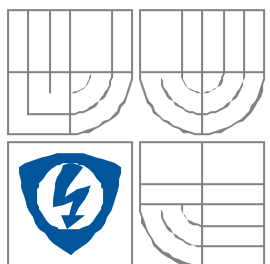




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

VYTVÁŘENÍ TENKÝCH VRSTEV ELEKTROCHEMICKÝMI METODAMI

PREPARATION OF THIN FILMS BY ELECTROCHEMICAL METHODS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. ONDŘEJ KAVÁLEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc

BRNO 2014

Abstrakt

Disertační práce pojednává o elektrochemické depozici olova, cínu, křemíku a germania z aprotických bezvodných elektrolytů v inertní atmosféře. Nanesené vrstvy jsou zkoumány z hlediska povrchových a elektrochemických vlastností.

Klíčová slova

Elektrochemická depozice, olovo, cín, křemík, germanium aprotický elektrolyt

Abstract

The doctoral theses deal with electrochemical deposition of lead, tin, silicon and germanium from aprotic electrolytes in anhydrous inert atmosphere. Deposited layers are studied from the perspective of their surface and of electrochemical characteristics.

Key words

Electrochemical deposition, lead, tin, silicon, germanium, aprotic electrolyte

Bibliografická citace

KAVÁLEK, O. Vytváření tenkých vrstev elektrochemickými metodami. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 90 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Vytváření tenkých vrstev elektrochemickými metodami“ vypracoval samostatně pod vedením školitelky disertační práce doc. Ing. Marie Sedlářkové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 28. 8. 2014

.....

Ing. Ondřej Kaválek

Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Marii Sedlářkové, CSc. a prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, CSc za metodické vedení a všestrannou spolupráci při řešení disertační práce. Dále děkuji celému kolektivu doktorandů za spolupráci při měření a cenné rady při zpracování výsledků. Na závěr děkuji Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostorů a patřičného vybavení umožňující realizovat veškeré experimenty.

Obsah

1 Úvod	16
2 Teoretická část	18
2.1 Elektrochemická depozice	18
2.1.1 Depozice olova	19
2.1.2 Depozice Křemíku	20
2.1.3 Depozice cínu	21
2.1.4 Depozice germania	22
2.2 Interkalace	23
2.2.1 Interkalační elektrochemie prvků IV skupiny	23
2.3 Analytické metody a použité přístroje	23
2.3.1 Analytická elektrochemie	23
2.3.2 Analytické metody	26
3 Experimentální část	30
3.1 Měřicí pracoviště	30
3.2 Depozice olova	33
3.2.1 Výběr rozpouštědla	33
3.2.2 Interkalace lithných iontů	48
3.2.3 Experiment v modelové cele EL-CELL	50
3.2.4 Dílčí závěr depozice olova	53
3.3 Depozice cínu	53
3.3.1 Depozice primárních vrstev	53
3.3.2 Žíhání nadeponovaných vrstev cínu	54
3.3.3 Naprášené vrstvy cínu	59
3.3.4 Depozice cínu s využitím EQCM	61
3.4.1 Sestrojení elektrochemické cely	65
3.4.2 Dílčí závěr depozice cínu	66
3.5 Depozice křemíku	67
3.5.1 Depozice křemíku bez ochranné atmosféry	67

3.5.2	Depozice Si v inertní atmosféře	72
3.5.3	RTG difrakční analýza	78
3.5.4	Dílčí závěr deposice křemíku	79
3.6	Depozice germania	80
3.6.1	Depozice vrstvy germania	80
3.6.2	Měření v elektrochemické cele	80
3.6.3	Dílčí závěr depozice germania	84
4	Závěr	85
5	Literatura	86

Seznam obrázků

Obr. 1 Voltamogram z 1mM Pb(ClO ₄) ₂ •3H ₂ O a 10mM HCl na mědi [27].....	19
Obr. 2 Výsledek elektrodepozice po dobu 1 h a napětí -3,6 V (SEM) [6]	20
Obr. 3 Výsledek EDX spektra pro elektrodepozici po dobu 1 h a napětí -3,6 V [6]	20
Obr. 4 Specifické kapacity anody z kompozitu s křemíkem na vlákně a grafitové anody [40] .	21
Obr. 5 Cyklování elektrody SnO vs Li [18].....	22
Obr. 6 Cyklická voltametrie depozice germania [24]	22
Obr. 7 Krystalová struktura křemíku a germania [47]	23
Obr. 8 Průběh potenciálu při měření cyklické voltametrie [48].....	24
Obr. 9 Typický voltamogram pro reversibilní děj [49]	24
Obr. 10 Schéma zapojení CV [50].....	25
Obr. 11 Nyquistův a Bodeho diagram.....	25
Obr. 12 Krystal EQCM [53]	26
Obr. 13 Cyklická voltametrie s průběhem hmotnostních změn (massogram) [55]	27
Obr. 14 Tvorba elektrody pro měření EQCM.....	27
Obr. 15 Sestavená EQCM elektroda	27
Obr. 16 Elektronové spektrum [56]	28
Obr. 17 Schéma měřicího systému [58]	31
Obr. 18 Měřicí pracoviště v rukavicovém pytli	31
Obr. 19 Vnitřek rukavicového pytle a pohled na měření při uvolnění plynů	32
Obr. 20 Elektrochemická cela EL-CELL [59]	32
Obr. 21 Elektroda pro elektrochemickou celu EL-CELL	32
Obr. 22 Fotografie vrstvy Pb z PbCl ₂ v LiCl s CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	33
Obr. 23 Mikroskopický snímek Pb z PbCl ₂ v LiCl s CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH (zvětšení 13,4x a 20x)	33
Obr. 24 Nadeponovaná vrstva Pb z DMS.....	34
Obr. 25 Fotografie z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x) před setřením.....	34
Obr. 26 Fotografie z mikroskopu (zvětšení 20x), deponovaná vrstva z DMS po setření	34
Obr. 27 Fotografie vrstvy Pb z PbCl ₂ , v LiCl s DMF.....	35

Obr. 28 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ v LiCl s DMF (zvětšení 15x a 20x) před setřením.....	35
Obr. 29 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ v LiCl s DMF (zvětšení 15x a 20x) po setření.....	35
Obr. 30 Cyklická voltametrie nanesené vrstvy olova z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF	36
Obr. 31 Fotografie elektrody s nanesenou Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF	36
Obr. 32 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF před sušením (zvětšení 15x a 20x).....	37
Obr. 33 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF po sušení (zvětšení 15x a 20x).....	37
Obr. 34 Cyklická voltametrie nadeponované vrstvy Pb.....	38
Obr. 35 Snímek nanesené vrstvy Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF z elektronového mikroskopu	39
Obr. 36 Graf prvkové analýzy vrstvy Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF.....	40
Obr. 37 Rozložení prvků v deponované vrstvě vrstvy Pb z PbCl ₂ v roztoku LiCl v DMF	40
Obr. 38 Graf průběhu opačného (čistícího) a deponujícího proudu při depozici Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF	41
Obr. 39 Nadeponovaná vrstva Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF	41
Obr. 40 Snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x).....	42
Obr. 41 CV deponované vrstvy Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF	42
Obr. 42 Snímek nanesené vrstvy Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF z elektronového mikroskopu	43
Obr. 43 Graf prvkové analýzy vrstvy Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF.....	44
Obr. 44 Rozložení prvků ve vrstvě Pb z PbCl ₂ v C ₄ H ₁₂ NCl s LiCl v DMF	44
Obr. 45 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v elektrolytu 0,1M NaClO ₄ v DMF.....	45
Obr. 46 Rozložení olova a sodíku na deponované vrstvě po cyklování – část čistého Pb.....	46
Obr. 47 Prvková analýza nanesené vrstvy po cyklování – část s Pb.....	46
Obr. 48 Rozložení olova a sodíku na deponované vrstvě po cyklování – část s Na.....	47
Obr. 49 Prvková analýza nanesené vrstvy po cyklování – část s Na.....	47
Obr. 50 Snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)	48
Obr. 51 Snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)	48
Obr. 52 Snímek vrstvy Pb z PbCl ₂ z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)	49

Obr. 53 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlánku s Na elektrodou.....	49
Obr. 54 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlánku s Li elektrodou.....	50
Obr. 55 Fotografie měděné elktrody s vrstvou Pb.....	51
Obr. 56 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v EL-CELL	51
Obr. 57 Impedanční spektrum.....	52
Obr. 58 Nadeponovaná vrstva Sn.....	53
Obr. 59 Nadeponovaná vrstva Sn.....	54
Obr. 60 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x).....	54
Obr. 61 Nadeponovaná vrstva Sn na Cu sítku před a po žihání	54
Obr. 62 Nanesená vrstva Sn z elektrolytu s Bis(tributyltin)oxidem před a po žihání.....	55
Obr. 63 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x).....	55
Obr. 64 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x).....	56
Obr. 65 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x).....	56
Obr. 66 Cyklická voltametrie nanesené vrstvy Sn z roztoku s lastanoxem.....	57
Obr. 67 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x).....	57
Obr. 68 Cyklická voltametrie nanesené vrstvy cínu z roztoku obsahující Lastanox.....	58
Obr. 69 Detail sítky z mikroskopu, čistá měď, nenesená vrstva Sn, vyžíhaná vrstva Sn.....	58
Obr. 70 Naprášená vrstva cínu 100 μ m – fotografie z mikroskopu (zvětšení 13,5x a 20x)	59
Obr. 71 Cyklická voltametrie vrstvy naprášené 100 μ m vrstvy cínu – cyklus 2.....	59
Obr. 72 Naprášená vrstva cínu 200 μ m – fotografie z mikroskopu (zvětšení 14x a 20x)	60
Obr. 73 Cyklická voltametrie vrstvy naprášené 200 μ m vrstvy cínu – cyklus 1.....	60
Obr. 74 Cyklická voltametrie zahřáté naprášené vrstvy cínu.	61
Obr. 75 Průběh proudu (modrá) a hmotnosti (červená) v závislosti na čase	62
Obr. 76 Nanesená vrstva cínu na měděném podklad.....	62
Obr. 77 AFM mikroskopie vrstvy cínu z roztoku SnCl ₄ v (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ v C ₄ H ₁₀ O ₂	63
Obr. 78 AFM mikroskopie vrstvy cínu z SnCl ₄ v C ₄ H ₈ O ₂ S s C ₄ H ₁₀ O ₂	64
Obr. 79 Nanesená vrstva cínu pro elektrochemickou celu	65
Obr. 80 Fotografie vrstvy cínu pro elektrochemickou celu (zvětšení 15x a 20x)	65
Obr. 81 Cyklická voltametrie vrstvy cínu v elektrochemické cele.....	66
Obr. 82 Průběh proudu pro depozici Si z SiCl ₄ v 1M LiClO ₄ v PC	67
Obr. 83 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si z 1M LiClO ₄ v PC (zvětšení 15x a 20x)	68
Obr. 84 Průběh proudu pro depozici Si.....	68
Obr. 85 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si z SiCl ₄ v 0,5M (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ v EC:DMC.....	69

Obr. 86 Průběh proudu pro depozici Si na niklu z SiCl_4 v 0,5M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC	69
Obr. 87 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si na niklu z SiCl_4 v 0,5M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC (zvětšení 15x a 20x).....	70
Obr. 88 Cyklická voltametrie pro 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC bez SiCl_4 – cyklus 2 až 7.....	70
Obr. 89 Cyklická voltametrie roztoku SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 2-7	71
Obr. 90 Cyklická voltametrie roztoku SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 7	71
Obr. 91 Cyklická voltametrie roztoku 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 1-7	72
Obr. 92 Cyklická voltametrie roztoku SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 1-7	73
Obr. 93 Cyklická voltametrie roztoku 1M LiPF_6 v EC:DMC, cyklus 1-7	74
Obr. 94 Cyklická voltametrie SiCl_4 v roztoku 1M LiPF_6 v EC:DMC, cyklus 1-7	74
Obr. 95 Cyklická voltametrie roztoku 1M LiClO_4 v EC:DMC, cyklus 1-7	75
Obr. 96 Cyklická voltametrie SiCl_4 v roztoku 1M LiClO_4 v EC:DMC, cyklus 1-7	76
Obr. 97 Průběh proudu při depozici Si z SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC – cyklus 2 až 7	77
Obr. 98 Nanosená vrstva na mědi [58]	77
Obr. 99 Difraktogram vzorku [58].....	78
Obr. 100 Graf jednotlivých referenčních kódů	79
Obr. 101 Zbarvení elektrolytu při depozici Ge	80
Obr. 102 Snímky germania naneseného z GeCl_4 (zvětšení 13,4x a 20x)	80
Obr. 103 Měděná elektroda pro celu před a po deposici Ge.....	81
Obr. 104 Cyklická voltametrie vrstvy Ge v elektrochemické cele	81
Obr. 105 Impedanční spektroskopie vrstvy Ge v elektrochemické cele	82
Obr. 106 Snímek vrstvy germania z elektronového mikroskopu	83
Obr. 107 Snímek rozložení germania v deponované vrstvě prvkovou analýzou	84

Seznam tabulek

Tab. 1 Poměr mezi hmotností přijatého lithia a hmotností vrstvy Pb	52
Tab. 2 Prvky náhradního obvodu.....	53
Tab. 3 Parametry měření depozice Si.....	67
Tab. 4 Parametry depozice křemíku z SiCl_4 v roztoku $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC.....	68
Tab. 5 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu	69
Tab. 6 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu – bez SiCl_4	70
Tab. 7 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu – vliv SiCl_4	71
Tab. 8 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC – bez SiCl_4	72
Tab. 9 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC – vliv SiCl_4	73
Tab. 10 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiPF_6 v EC:DMC (1:1) – bez SiCl_4	73
Tab. 11 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiPF_6 v EC:DMC (1:1) – vliv SiCl_4	74
Tab. 12 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiClO_4 – bez SiCl_4	75
Tab. 13 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiClO_4 – vliv SiCl_4	75
Tab. 14 Složení sestavy pro depozici	76
Tab. 15 Parametry vzorku pro RTG difrakční analýzu	78
Tab. 16 Výsledky jednotlivých prvků při RTG difrakční analýze.....	79
Tab. 17 Parametry depozice Ge z GeCl_4 v DMF.....	80
Tab. 18 Poměr mezi počtem atomů lithia a germania.....	82

Seznam použitých zkratk a symbolů

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$	tetraethylamonium tetrafluoroborat
A	ampér
AFM	atomic force microscopy – mikroskopie atomárních sil
Au	zlato
BSE	back-scattered electrons – zpětně odražené elektrony
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	dimethoxyethan
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$	tetramethylammonium chlorid
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	propylen karbonát
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	tetrahydrofuran
CPE	constant phase element – prvek se stálým fázovým posuvem
Cu	měď
CV	cyklická voltametrie
DMF	dimethyl formamid
DMS	dimethyl sulfoxid
Ea	anodický potenciál
Ec	katodický potenciál
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy – rentgenová spektroskopie
EQCM	Electrical Quartz Crystal Microbalance – křemenné mikrováhy
g	gram
Ge	germanium
GeBr_4	bromid germaničitý
GeCl_4	chlorid germaničitý
H_2O	voda
HCl	kyselina chlorovodíková
HNO_3	kyselina dusičná
Hz	Hertz
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ethylen glykol butyl ether
I	proud
Ia	anodický proud
Ic	katodický proud
Ipa	anodický proud peaku
IPA	isopropylalkohol
Li	Lithium
LiBF_4	lithiumtetrafluoroborat
LiCl	chlorid lithný
LiClO_4	chloristan lithný
LiCoO_2	lithium kobalt oxid
LiPF_6	lithium hexafluorofosfát
m	hmotnost
M	molarita
n	počet molů

Na	sodík
NaCl	chlorid sodný
NaClO ₄	chloristan sodný
NaNO ₃	dusičnan sodný
NH ₄ F	fluorid amonný
Ni	nikl
Pb	olovo
PbCl ₂	chlorid olovnatý
PC	propylen karbonát
Qa (mC)	anodický náboj
Qpa	příslušný náboj anodického peaku
s	sekunda
SE	sekundární elektrony
SEM	scanning electron microscope – rastrovací elektronový mikroskop
Si	křemík
SiCl ₄	chlorid křemičitý
SiHCl ₃	silan
SiO ₂	oxid křemičitý
Sn	cín
SnCl ₄	chlorid cíničitý
SnO ₂	oxid cíničitý
t	čas
TEACH	tetraethylamonium chlorid
TBACl	tetrbutylamonium chlorid
V	volt
XRD	X-ray diffraction – rentgenová strukturní analýza

1 Úvod

V současné době stoupá poptávka, z důvodu většího množství přenosných zařízení, po zvýšení proudové hustoty zdrojů proudu, které jsou u těchto zařízení používány. Jako nejslibnější sekundární články, se v současné době jeví lithno-iontové, jelikož mají vysokou vybíjecí kapacitu a vysoký pracovní potenciál. V reakci na tento požadavek, jsou současné době elektrodové materiály nahrazovány novými aktivními. Křemík je jeden z nejlepších kandidátů pro použití na anodě, má však i své problémy, jako například v případě cyklovatelnosti a nedostatečné proudové kapacity. [1-5]

V poslední době také došlo k rozmachu ve výrobě nízkonákladových solárních článků. Pro velký zájem o produkci i v budoucnu, je potřeba produkovat velké plochy s tenkou vrstvou křemíku a s předem danými vlastnostmi. Současné procesy založené na vakuovém zpracování, se setkávají se stále většími problémy při tvorbě velkých ploch, z důvodu neustálého vakuování rozměrných komor. Uvedený problém je důvod, proč také nejsou solární články stále tolik rozšířené i přes jejich výhodnost, z hlediska udržitelného rozvoje energetického systému. Nové postupy pro tvorbu tenkých křemíkových vrstev jsou tedy velmi žádoucí. [6; 7]

Jeden z možných nových postupů je proces elektrochemický. Při tomto způsobu není potřeba výkonných odsávacích aparatur, ani vysokých teplot. Naopak je snadno navrhnutelný a jednoduše zapojitelný do zpracování elektrochemického procesu ve velkých plochách. Tyto faktory také nahrávají nízké nákladové tvorbě tenkých křemíkových vrstev. Krom uvedeného, lze také snadno vytvořit p- nebo n- typ křemíkové vrstvy přidáním vhodných chemických sloučenin do elektrolytu. [6]

Oblast elektrodopozice křemíku je v současné době však stále v oblasti výzkumu, z důvodu značně negativního redukčního potenciálu a vysoké reaktivity většiny křemíkových sloučenin s vodou. Bezvodný elektrolyt je proto pro elektrodopozici křemíku naprosto nezbytný. O elektrodopozici byly již v minulosti publikovány články, jako například [8-16]. Z organických sloučenin použitých v minulosti lze jmenovat propylen karbonát [8], tetrahydrofuran [9] a aceton nitril [10]. Největší úspěchy byly získány při použití uvedeného propylen karbonátu s SiHCl_3 [8]. Elektrodopozice křemíku byla již také zkoušena v iontových kapalinách [14; 15]. [6]

Dalšími možnostmi pro tvorbu elektrody jsou kovové sloučeniny Si [17], amorfni oxidy obsahující Sn [18; 19], SnO_2 [20] a oxonitridy [21]. Mezi výhody těchto elektrod patří vyšší specifická kapacita a vyšší proudová hustota.

Elektrochemickou depozicí lze také deponovat i jiné kovy, jako například hliník z $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ [22; 23]. Dále také germanium z GeBr_4 a GeCl_4 [24]. V poslední době dochází také často k depozici z iontových roztoků [25].

Využití polovodičových vlastností elektrochemicky deponovaného křemíku by vyžadovalo tvorbu dostatečně homogenní struktury s malou koncentrací poruch mřížky. Mnohem nadějnější použití těchto vrstev je jako anodových materiálů pro lithno – iontové baterie.

Teoreticky je křemík schopen přijmout mimořádně velké množství lithiových atomů, což by poskytlo anody lithiových baterií s teoreticky až několikanásobnou měrnou kapacitou než umožňují současné uhlíkové nebo grafitové anody. Na překážku tomu však je skutečnost, že při pronikání lithia do struktury křemíku se jeho objem zvětšuje až o 300 – 400 %. To téměř vylučuje použití kompaktnějších forem křemíku, ve kterých by vznikalo nepříjemné pnutí vedoucí až k desintegraci materiálu. Původní myšlenka byla použít vrstvu nanodrátů křemíku, u které by mimořádně velké objemové změny mohly vyplňovat prostory mezi jednotlivými nanočásticemi. Kromě náročné výroby mají popsané elektrody pokryté vrstvou nanovláken kolmých k povrchu zásadní nevýhodu, spočívající v délce nanovláken nanejvýše 1 μm a spolu s prázdným objemem prostorů mezi vlákny tak je plošná hustota energie uložené v takové elektrodě velmi nízká.

Elektrodepozicí z organických aprotických elektrolytů lze vytvořit voluminózní až houbovitý povlak i dosti větší tloušťky, jehož prázdné dutiny by mohly působit obdobně.

Tématem této práce proto je elektrodepozice vrstev houbovitého křemíku a jeho analogů, což jsou další prvky 4. sloupce periodického systému prvků, tedy germanium a šedý cín mající obdobnou stavbu jejich krystalové mřížky. K tomu dále byl jako další analog učiněny pokusy s elektrodepozicí olova za podobných podmínek. Elektrodepozice olova jako nejschůdnější proto měla posloužit jako modelový systém pro studium elektrodepozice lehčích prvků ze zmíněné skupiny.

2 Teoretická část

2.1 Elektrochemická depozice

Elektrochemická depozice je využívána jako způsob výroby ultratenkých vrstev a nanostruktur. [26-28] Mimo vysokou efektivitu a flexibilitu lze touto metodou vytvořit velmi jemné a přesné struktury. [27; 29] Základem této metody je rozklad elektrolytu průchodem jednosměrného elektrického proudu. Látky, které se mají nanášet, se nacházejí v elektrolytu ve formě iontů. Po přiložení elektrického napětí se vytvoří elektrické pole, které má za následek pohyb iontů k elektrodám. Síla F , která způsobuje pohyb iontů je dána následujícím vzorcem. [30]

$$F = QE \quad (1)$$

kde Q je náboj a E je intenzita elektrického pole. [30]

Kladné ionty (kationty) se pohybují směrem ke katodě a záporné (anionty) se pohybují směrem k anodě. Při kontaktu s příslušnou elektrodou dojde elektrochemické reakci. Na katodě nastává reakce, při které kationt přijímá elektrony a vylučuje se jako neutrální látka. Na anodě naopak nastává oxidaci, při které aniont odevzdává elektrony. Množství vyloučené látky lze určit Faradayových zákonů. [30]

$$m = \frac{M \int_0^t I dt}{zF} \quad (2)$$

kde M je relativní molekulová hmotnost, F je Faradayova konstanta ($9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z je počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly, t je čas a I proud. [30]

V nejjednodušších případech je homogenní výška homogenní vrstvy dána rovnicí:

$$h = \frac{m}{S\rho}$$

kde S je plocha elektrody a ρ je hustota vylučované látky. [30]

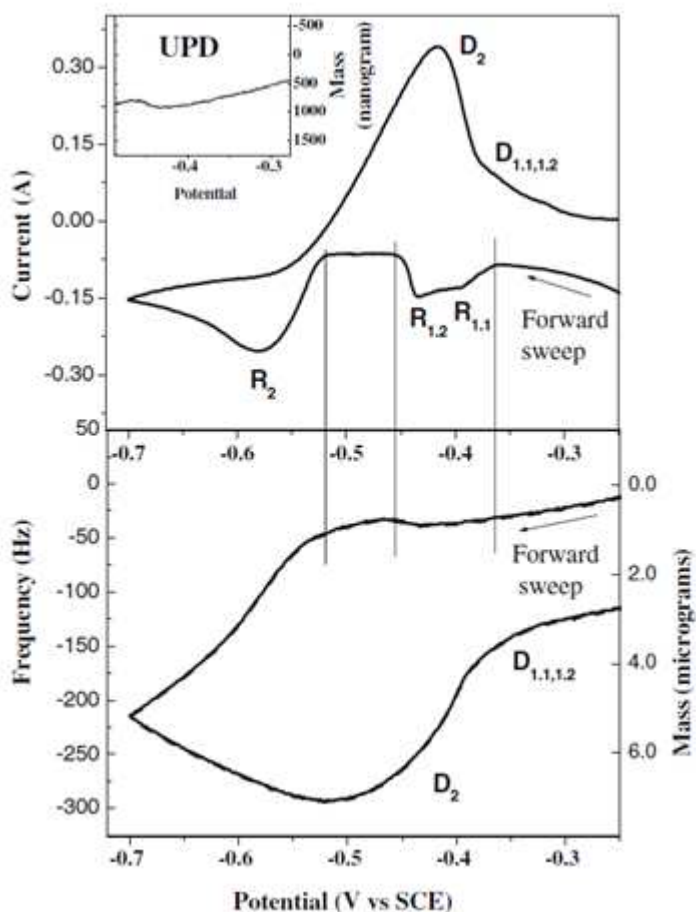
Tvorba tenkých vrstev probíhá v několika fázích. První fáze je vytváření jader, neboli nukleace. Při této fázi vznikají malé zárodky statisticky rozložené po povrchu. Druhou fází je růst jader a vytváření větších ostrůvků, které mají často tvar malých krystalů. Ve třetí fázi dochází k srůstání ostrůvků a vytvoření souvislé sítě prostoupené kanálky. V poslední fázi se kanálky zaplňují. [31]

Znalost nukleace a následného růstu elektrodepozitu v měřítku nanometrů podporuje porozumění v procesu co nejpřesněji k dosažení požadované vlastnosti a aplikace. Elektrochemické techniky byly tradičně využívány ke zkoumání mechanismu nukleace a následného růstu elektrodepozitu. Díky nedávnému pokroku při monitorování in situ techniky, byly objeveny další informace o procesu depozice. Elektrochemické mikrováhy (EQCM), jedny z těchto in situ technik, mohou určit reakci hmotnosti, nebo oxidaci během elektrochemické reakce na pracovní elektrodě. [27; 32; 33]

2.1.1 Depozice olova

Elektrodepozicí olova z roztoku chloristanu olovnatého v prostředí HCl zabývá například Farzad Nasirpour [27]. Pro měření používá olovo z roztoku chloristanu olovnatého v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Vzhledem k nepatrné rozpustnosti chloridu olovnatého je jeho koncentrace velmi nízká, a to pouze 1 mmol/l. To odpovídá přibližně 0,2g olova ve formě chloristanu v litru.[27]

Práce popisuje tvorbu olova pomocí křemenných mikrovah EQCM. Podle autora probíhá nejprve tvorba monomolekulární vrstvy olova, a to při potenciálu nižším než je rovnovážný potenciál olova. Tento jev je v elektrokristalizaci kovů obecně znám a nazývá se anglickým termínem „underpotential electrodeposition“ a je způsoben snížením potřebné energie díky adsorpci prvních atomů a holém povrchu. Po vytvoření této monovrstvy dochází ke tvorbě polykrystalické a případně až mikrostrukturované vrstvy. Výsledky jsou interpretovány interpretovány pomocí Scharifker – Hillsovy teorie popisují rychlost tvorby zárodků (nukleaci) olova. Výsledky měření EQCM navíc ukazuje na mírnou inkusi solí z elektrolytu a tím i na vznik těžší vrstvy než jaká odpovídá z proudové bilance procesu. [27]

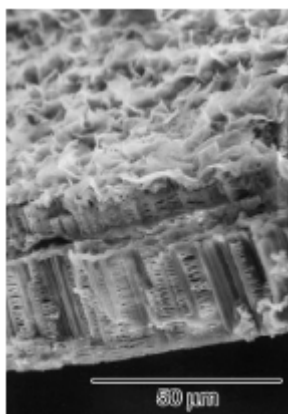


Obr. 1 Voltamogram z 1mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 10mM HCl na mědi [27]

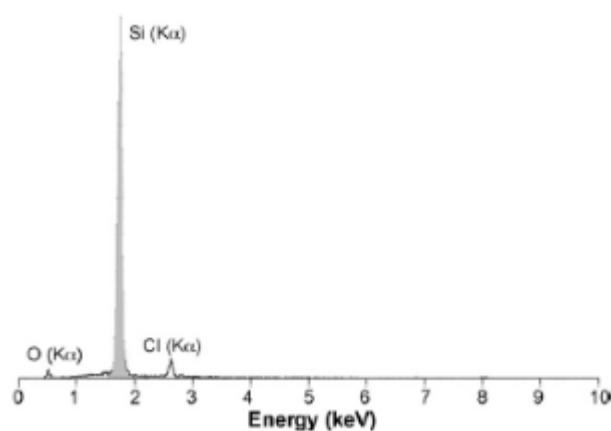
Další publikace [34] popisují deposici olova na zlatý podklad z iontové kapaliny, či studium vlivu chloridu na deponované olověné vrstvy [35].

2.1.2 Depozice Křemíku

Na univerzitě Kyotu byly v roce 2007 provedeny pokusy o depozici amorfního křemíku na Ni substrátu v elektrolytu obsahující PC, 0,5M SiCl_4 a 0,1M TBACl při potenciálu -3,6V. Po jedné hodině potenciostatické elektrolyzy zde byl vytvořen porézní a bílý sediment o tloušťce 50 μm . Studie Ramanovou spektroskopií deponované vrstvy v PC bylo potvrzeno, že vytvořená vrstva je amorfni křemík. Proces elektrodepozice křemíku lze rozdělit do dvou etap. První etapa, trvající zhruba 100-300 s, koresponduje s formováním pasivační vrstvy a rozkladu PC, TBA^+ a SiCl_4 . Ve druhé etapě, začíná elektrodepozice křemíku a tudíž dendritický růst. Rychlost růstu může být determinována rychlostí přesunu SiCl_4 v elektrolytu skrz porézní pasivační vrstvu. [6; 36]



Obr. 2 Výsledek elektrodepozice po dobu 1 h a napětí -3,6 V (SEM) [6]

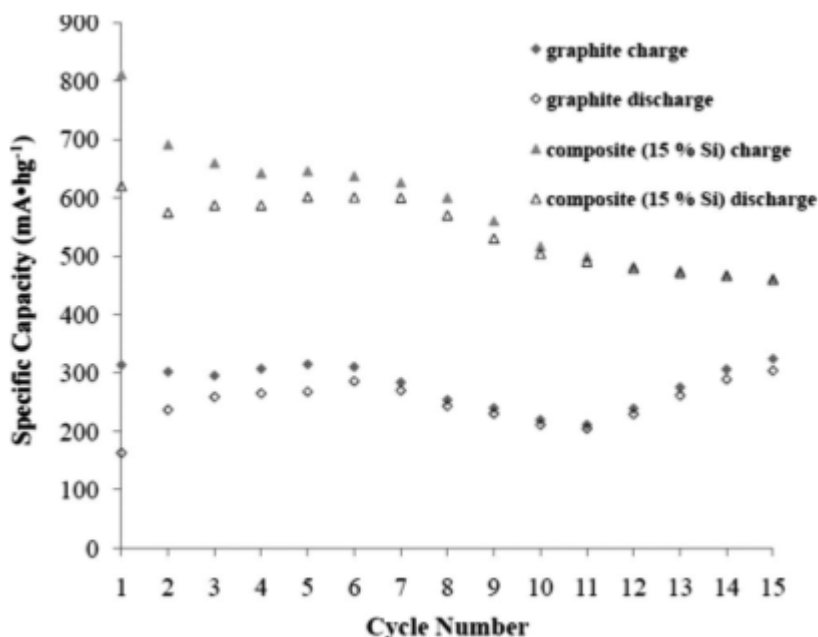


Obr. 3 Výsledek EDX spektra pro elektrodepozici po dobu 1 h a napětí -3,6 V [6]

Využitím křemíku by se mělo dosáhnout desetinásobku kapacity klasických lithium -iontových baterií. Zásahu na tom má mít náhrada současné době převážně používaných uhlíkových anod křemíkem. U klasických lithno-iontových baterií se využívá uhlíkových plátek oddělených izolátorem. Křemík má v současnosti největší známou teoretickou kapacitu, která je více než desetkrát vyšší, než v případě uhlíku. [37]

Oblast aplikace elektrochemicky vytvořených porézních nanotrubeček v anodách lithiových článků se jeví i z pohledu testování kapacity a cyklovací stability jako reálná. [26; 38; 39] Kompozitní anody s aktivním materiálem obsahujícím 15% křemíkových nanotrubeček a grafit v porovnání prvních 15 cyklů při porovnání se standardní grafitovou elektrodou lze vidět na **Obr. 4**. Xu a Flake popisují v článku zabývající se kompozitními materiály pro anody lithno-iontových

článků vysoké iniciační kapacity (cca 811 mAhg^{-1}) a reversibilní kapacity 512 mAhg^{-1} po deseti cyklech. [40] Tyto dosahují kapacit 2,7 krát vyšších kapacit než konvenční uhlíkové elektrody. Strukturální transformace křemíkových nanotrubelek při cyklování oproti lithiu popisují čtyři různé amorfni lithiové silicidy. [41]



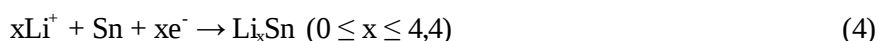
Obr. 4 Specifické kapacity anody z kompozitu s křemíkem naonvláken a grafitové anody [40]

Pro elektrodopozici křemíku z bezvodných lázní se využívá SiHCl_3 jako zdroj křemíku. Typická lázeň obsahuje 1M SiHCl_3 v propylen karobnátu obsahující $0,1\text{M}$ tetrabutyl amonium chlorid. Depoziční potenciál se pohybuje okolo $-2,5\text{C}$ oproti platinové referenční elektrodě při teplotě $35^\circ\text{--}145^\circ\text{C}$ v argonové atmosféře. Takto vytvořený křemík obsahuje vodík vázaný jako SiH_2 nebo SiH . [8]

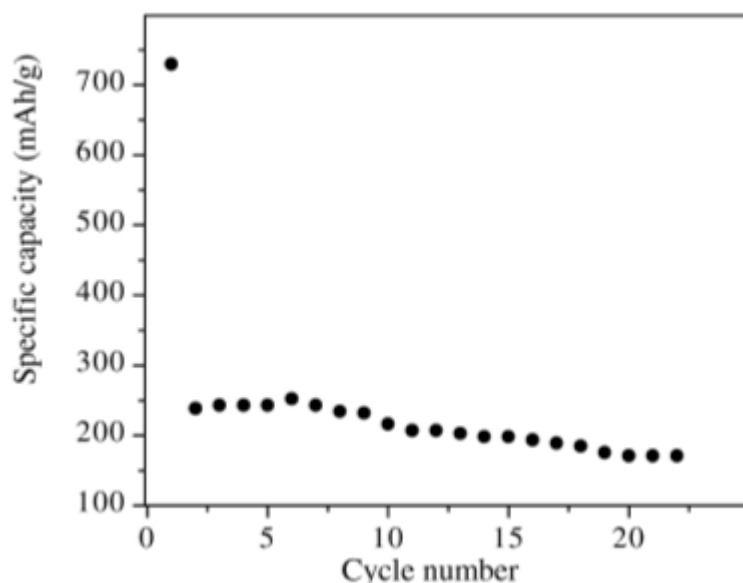
Pro výrobu tenkých nanostrukturovaných vrstev se také používá metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition). [42]

2.1.3 Depozice cínu

První konvenční materiál využívající na anodu materiál na základě cínu, byl představen firmou Fuji photo Film Co. [43]. Dále byl vývoj směřován na elektrody z amorfni oxidů obsahující Sn [18; 19], SnO_2 [20] a oxonitridy [21]. Elektrody na bázi cínu se vyznačují maximem přijetí 4,4 atomů lithia na jeden atom cínu ve fázi $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Z uvedeného vyplývá, že taková elektroda má skoro dvakrát větší kapacitu, než uhlíková. Specifická nabíjecí kapacita $994 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, je mnohem větší než $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ u LiC_6 . Oxidy cínu reagují s lithiem ve dvou krocích uvedených v následujících rovnicích. [44]



V prvním kroku dochází k nevratné redukci oxidu cínu na kovové částice a oxidy lithia. Druhý krok spočívá v reversibilním sloučení Li^+ a cínu. Pro cín znamená sloučení změnu velikosti, praskání, drolení a případné ztráty materiálu. [44]

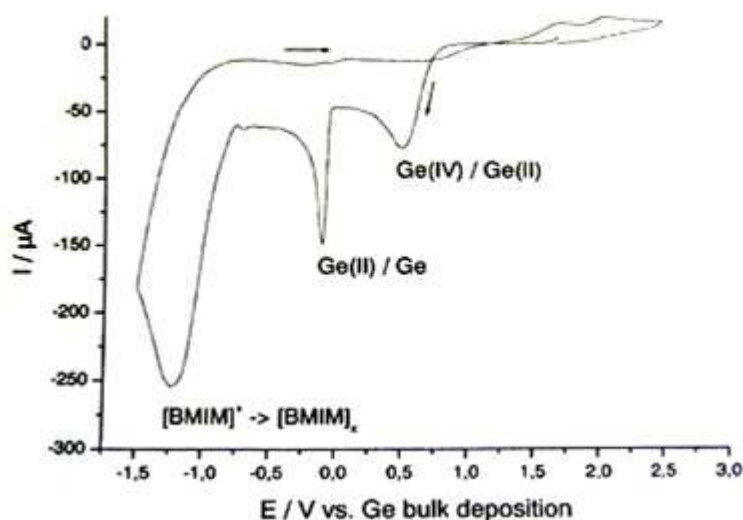


Obr. 5 Cyklování elektrody SnO vs Li [18]

Další možností je cín v kombinaci s disperzí oxidu křemíku v úpravě $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$, který lze následně využít pro elektrodu v lithno-iontových článcích. Elektrochemické pokusy již ukázaly, že přidavek křemíku snižuje oxidační stav. Lze dosáhnout kapacity od $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ do $950 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, což je více než teoretická hodnota $783 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pro $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$. [45]

2.1.4 Depozice germania

Při pokojové teplotě lze vyloučit několik mikrometrů tlustou vrstvu z iontové kapaliny 1-butyl-3-methylimidazilium hexafluorophosphatu, saturovaného s GeBr_4 nebo GeCl_4 . Malá vrstva nanostrukturovaného germania na křemíku také vykazuje zajímavé fotoluminiscenční vlastnosti okolo hodnoty 1eV , čímž se stává zajímavá pro nanotechnologii. Redukce elementární germania z Ge(IV) halidů dochází skrze Ge(II) . Tyto reakce jsou kineticky limitovány difuzí z roztoku. Počáteční inicializační fáze vede k depozici přepětím a vzniku germaniových nanoklastrů, které mohou být stabilizovány vhodným potenciálem aplikovaným po několik hodin. [24]



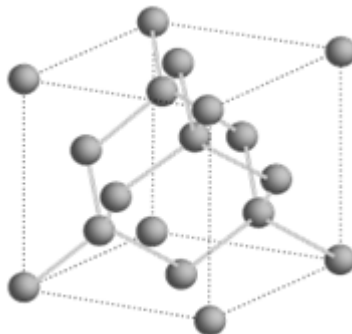
Obr. 6 Cyklická voltametrie depozice germania [24]

Kromě elektrochemické deposice a chemické depozice z plynné fáze dochází k přípravám Si a Sn také metodou „Ballistic Hot Electron Injection“. [46]

2.2 Interkalace

2.2.1 Interkalační elektrochemie prvků IV skupiny

Krystalová struktura těchto prvků obsahuje značné množství dutin, které v počáteční fázi interkalace umožňují vstup iontů lithia. Doprovázející elektrony však při větší koncentraci nemohou zaplňovat pásový diagram hostitele, zůstávají připoutány k lithným iontům a zvětšují jejich objem.



Obr. 7 Krystalová struktura křemíku a germania [47]

V zásadě identickou strukturu má i α modifikace cínu, která má velkou šanci vzniku za podmínek elektrodepozice.

Interkalace lithia nastává v roztoku lithných solí tehdy, pokud z vnějšího zdroje udělíme hostiteli dostatečně záporný potenciál. Naopak zvýšení elektrodového potenciálu má za následek extrakci lithia z pevné látky zpět do roztoku. To je podstata činnosti elektrod pracujících na principu interkalace.

Za zmínku stojí též použití intermetalické sloučeniny olova s elementárním sodíkem. Tato látka potom slouží jako zdroj atomů olova při výrobě antidetonačního přípravku tetraethyl olova a je do jisté míry obdobou interkalačních sloučenin vznikajících elektrochemicky v roztocích lithných solí v aprotických rozpouštědlech.

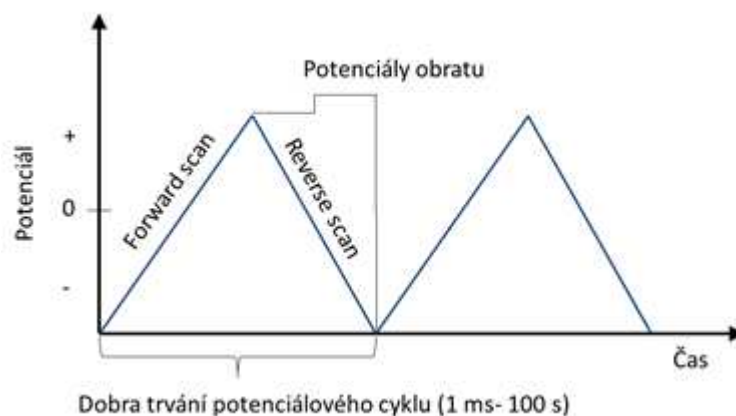
2.3 Analytické metody a použité přístroje

2.3.1 Analytická elektrochemie

Elektrochemie se zabývá výzkumem procesů probíhajících na rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Počátky této metody sahají až do 16. Století. V roce 1959 získal Nobelovu cenu za chemie Čech Jaroslav Heyrovský a to za objev polarografie.

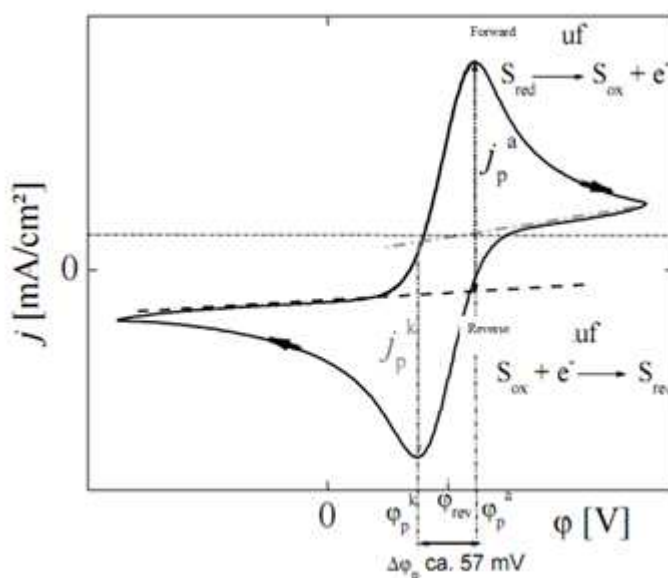
2.3.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie spočívá v plynulém nárůstu potenciálu pracovní elektrody z primární mezní hodnoty do sekundární a poté následně zpět do výchozího bodu. Průběh nastavených potenciálů v závislosti na čase (viz. Obr. 8). Cyklické změny napětí vyvolávají změny proudu, které jsou následně zaznamenávány a vynášeny v podobě závislosti napětí na proudu jako tzv. voltamogram (viz. Obr. 9).



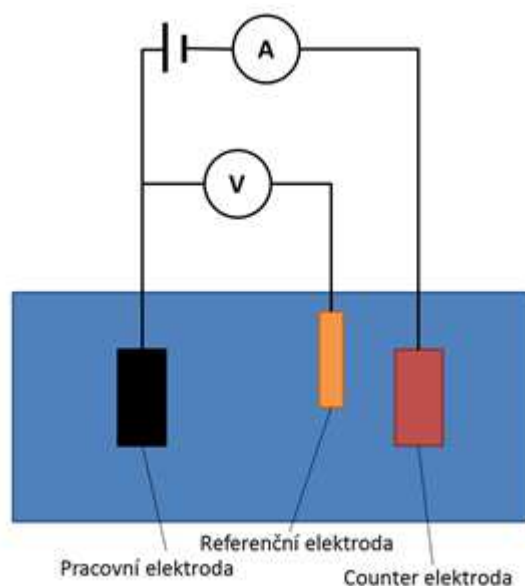
Obr. 8 Průběh potenciálu při měření cyklické voltametrie [48]

Nastavitelnými parametry cyklické voltametrie jsou tedy potenciály a rychlost. Každé vratné elektrodové reakci odpovídá jeden pík. Z polohy uvedených píků lze následně odvodit, jaké reakce na elektrodách probíhají. Na **Obr. 9** je zobrazený typický průběh reverzibilního děje.



Obr. 9 Typický voltamogram pro reversibilní děj [49]

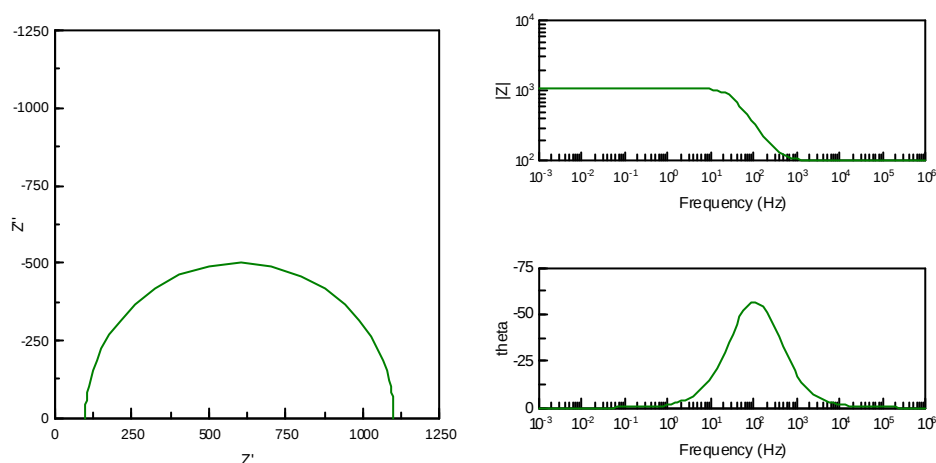
Na **Obr. 10** je zobrazeno typické uspořádání pro měření metodou cyklické voltametrie. Mezi pracovní a protielektrodou (counter) proudí elektrický proud a zároveň dochází k nastavení napětí mezi pracovní a referenční elektrodou.



Obr. 10 Schéma zapojení CV [50]

2.3.1.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie spočívá ve vkládání konstantního potenciálu se superponovaným harmonickým napětím malou amplitudou na pracovní elektrodu a sledování velikosti amplitudy a fázového posuvu proudové odezvy s následným výpočtem komplexní impedance Z v závislosti na frekvenci f . Uvedený potenciál (OCP – open circuit potential) je volen tak, aby se systém nacházel v ustáleném stavu. Amplituda je volena s ohledem na minimalizaci nelineární odezvy systému a nízkého šumu. Frekvence střídavého signálu dosahuje hodnot od 10MHz do 10mHz. Tento rozsah umožňuje sledovat charakter pomalých (difúzních) dějů ale také dějů probíhajících rychleji (přenos náboje). Výsledné spektrum bývá zaznamenáváno v komplexní rovině Nyquistova diagramu, nebo semilogaritmicky pomocí Bodeho diagramu.



Obr. 11 Nyquistův a Bodeho diagram

Vyhodnocení spočívá ve vytvoření náhradního obvodu popisující chování systému tak, aby křivka popsaná rovnicí tohoto ekvivalentního obvodu prokládala naměřená data. Jednotlivé prvky jsou voleny z v důvodu své fyzikální interpretace a zároveň se snahou o co nejmenší

počet prvků. Výsledný obvod se skládá ze sériově paralelních kombinací prvků, která zastupují skutečný děj probíhající na rozhraní elektroda-elektrolyt.

Pro uvedená měření byl použit potenciostat fy BioLogic a software EC-LAB

2.3.2 Analytické metody

2.3.2.1 Určení změn hmotností metodou EQCM

Pro měření nárůstu hmotnosti vzorků při depozici byla použita metoda EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Křemenné mikrováhy byly tvořeny křemenným krystalem (SiO_2) o frekvenci 5 MHz, zobrazeném na **Obr. 12**. Citlivost tohoto křemenného krystalu je $56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{cm}^2$ a je možné zaznamenávat změny frekvence menší než je 1 Hz. [51] Přivedením střídavého napětí, dochází k vyvolání vlastního mechanického kmitán s vlastní rezonanční frekvencí. Metoda byla zvolena z důvodu možnosti sledovat současně s proudovou závislost a změny hmotnosti aktivní hmoty. Integrací proudové odezvy podle času, lze získat informaci o změně přeneseného náboje a následně určit elektrochemické reakci. [52]



Obr. 12 Krystal EQCM [53]

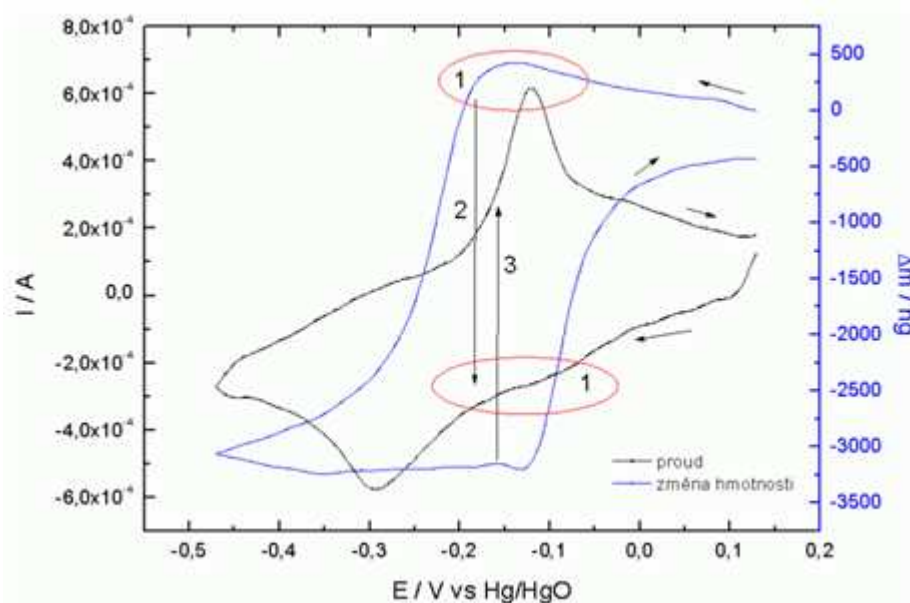
Princip elektrochemických mikrovah je založen na převráceném piezoelektrickém jevu, kdy přiložením elektrického napětí dochází k mechanickému namáháním povrchu krystalu. Periodickým průběhem dochází k charakteristické rezonanci s vysokou stabilitou. [52] Frekvence kmitů, které mají vlastní rezonanční frekvenci je velmi stabilní a citlivě reaguje na změny hmotnosti materiálu. Pro využití QCM jako hmotnostního senzoru je využívá Sauerbreyova rovnice. [54]

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (5)$$

kde Δf je změna frekvence, f_0 je rezonanční frekvence samotného krystalu, Δm je změna hmotnosti, A je piezoelektricky aktivní oblast (plocha, kde se elektrody překrývají), ρ_q je hustota křemene, μ_q modul pružnosti ve stíhu. [54]

Pro splnění Sauerbreyovy rovnice je třeba splnit následující podmínky. Hmotnost nanesené vrstvy musí být mnohem menší, než hmotnost krystalu. Nerozptylující se (pevná) vrstva rovnoměrně pokrývající a pevně přiléhající na celou elektrodu. [54]

Pro prezentaci výsledků naměřených za použití metody EQCM se využívá tzv. massogram (**Obr. 13**). Tento výstup je pro použití výhodný z důvodu současného zobrazení napětí a proudu vzhledem ke změnám hmotnosti na elektrodě.



Obr. 13 Cyklická voltametrie s průběhem hmotnostních změn (massogram) [55]

Z důvody úspory množství elektrolytu používané u standardní EQCM hlavice byla vyvinuta vlastní menší měřicí hlavice. Na **Obr. 14** lze vidět vytvořené připojení drátů přímo na krystal, který byl následně vložen do skleněné trubičky (**Obr. 15**).



Obr. 14 Tvorba elektrody pro měření EQCM



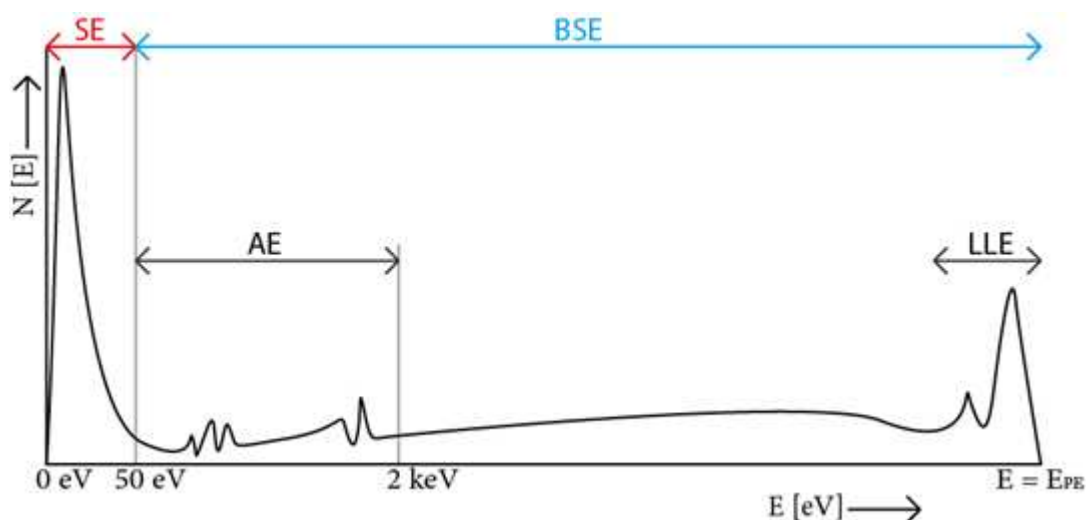
Obr. 15 Sestavená EQCM elektroda

Skleněná trubička s krystalem byla následně vkládána přímo do nádoby s elektrolytem. Při zapojení této elektrody však bylo velmi obtížné přivést ji v elektrolytu do správné rezonance.

V této práci byl použit přístroj fy. Stanford Research Systems model QCM200.

2.3.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

V rastrovacím elektronovém mikroskopu se k zobrazení povrchu vzorku využívá svazku urychlených primárních elektronů (PE). Při interakci urychlených PE se vzorkem dochází ke generaci spektra signálů, z nichž jsou důležité zpětně odražené elektrony (BSE), sekundární elektrony (SE) a charakteristické RTG. Na **Obr. 16** je patrné elektronové spektrum.



Obr. 16 Elektronové spektrum [56]

BSE jsou v podstatě PE, jenž v důsledku interakce se vzorkem změní dráhu letu o více než 90° a uvolnily se ze vzorku. Energie BSE se pohybuje od 50 eV do energie primárního svazku, nejčastěji však 65 – 85% energie PE. Emise BSE je nejvíce závislá na atomovém čísle vzorku. BSE přenáší převážně materiálovou informaci o vzorku.

Sekundární elektrony jsou výsledkem nepružného rozptylu PE s elektronovými obaly atomu vzorku. Energie SE je 3 – 5 eV maximálně 50 eV, z čehož vyplývá, že se uvolňují pouze z tenké vrstvy na povrchu vzorku z maximální hloubky 50 nm. Emise SE je závislá především na úhlu dopadu PE. SE přenáší převážně topografickou informaci o vzorku.

Při emisi SE se atomy vzorku dostávají do vyššího stavu. Při přechodu elektronů mezi vrstvami do základního stavu dochází k emisi charakteristického RTG. Charakteristické RTG lze použít pro získání prvkového složení vzorku. Pro rentgenovou mikroanalýzu se využívají techniky energiově disperzní nebo vlnově disperzní spektroskopie.

Při experimentech byl využit nízkovakuový rastrovací elektronový mikroskop VEGA 3 XMU fy. TESCAN doplněný o energiově disperzním spektroskopem XFlash 6I10 fy. Bruker.

2.3.2.3 Mikroskopie atomárních sil

AFM mikroskopie je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrch vzorku hrotem o délce několika mikrometrů a průměru do 10 nm. Hrot AFM je umístěn na volném konci nosníku, který je dlouhý 100 – 200 μm . Atomární síly jsou mapovány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohyb nosníku, na němž je upevněn hrot. Zřejmou výhodou této metody je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé roztoky. [57]

Detektor ohybu je tvořen laserovou diodou a vytváří skvrnu určité velikosti, která dopadá na špičku nosníku a vytváří odraz, který je následně snímán fotodetektorem. Fotodetektor je zpravidla rozdělen na čtyři citlivé části. Před vlastním měřením se systém mechanicky vyváží tak, aby energie svazku dopadajících do všech částí byla stejná. Při měření se ohyb projeví posunem obrazu ve dvou částech. Z tohoto důvodu dojde ke změně energie, ze které lze vyčíst vychýlení nosníku. Rozlišení AFM dosahuje stovek mikrometrů až nanometrů.

2.3.2.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Brzdné záření, které vzniká při průchodu urychlené nabitě částice (nejčastěji elektronu) látkou, která snižuje její energii, vykazuje spojité spektrum. Dalším typem záření je záření charakteristické, které souvisí s materiálem, na který částice dopadá. Vlnová délka tohoto záření odpovídá rozdílu energií v hladinách atomů jednotlivých prvků. Z tohoto důvodu lze toto záření využít pro prvkovou analýzu v rentgenové difrakci.

Základní rovnicí je tzv. Braggova rovnice

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (6)$$

kde d je vzdálenost dvou sousedních mřížkových rovin atomů, θ je úhel mezi dopadajícím primárním svazkem RTG záření a krystalovou rovinou, k je celé číslo reprezentující řád difrakce a λ je vlnová délka RTG záření. [54]

Výsledky XRD analýzy jsou reprezentovány tzv. spektrem intenzit, který udává polohu jednotlivých píků. Tyto píky jsou určeny úhlem 2θ na ose x , který určuje úhel mezi primárním a difraktovaným svazkem.

V této práci byl použit difraktometr Siemens D 5005.

3 Experimentální část

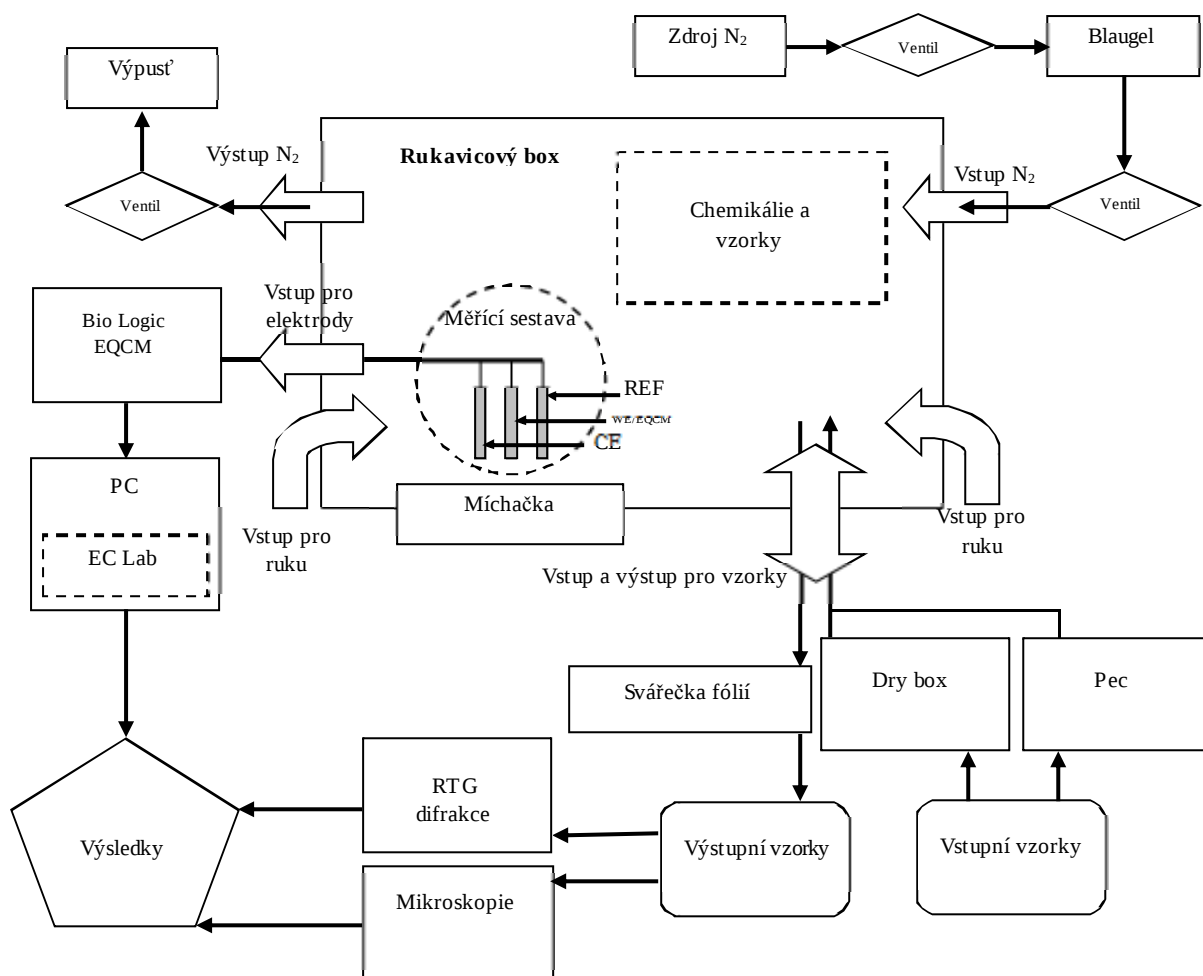
Výzkum vytváření tenkých vrstev elektrochemickými metodami probíhal v několika fázích:

- a) Příprava vrstev elektrolýzou halogenidů nebo jiných bezvodých solí v aprotických elektrolytech. Očekávaná proudová hustota 1 až 5 mA/cm²
- b) Charakterizace morfologie opticky a dostupnými mikroskopickými technikami.
- c) Analýza pomocí XRD difrakce a prvkové analýzy.
- d) Orientační ověření pochodů v dvouelektrodové nádobce s použitím lithia
- e) Sestrojení testovací elektrochemické cely
- f) Cyklická voltametrie v cele včetně vyhodnocení množství vstupujícího alkalického kovu
- g) Potvrzení difuzního řízení procesu pomocí impedanční spektroskopie

3.1 Měřicí pracoviště

Vzhledem k vztlínání plynů z chloridů a potřeby bezvodného prostředí bylo pro měření vytvořeno pracoviště s inertními plyny. Schéma pracoviště je uvedeno na **Obr. 17**, reálná podoba je následně zobrazena na **Obr. 18**. Základem měřicího systému je rukavicový pytel, který byl doplněn o vstupy pro plyny, zdroj napětí a proudu a připojení k EQCM. Vzorčky vkládané do inertní atmosféry byly zbaveny vlhkosti vysušením. Výstupní vzorky byly zataveny a následně analyzovány na mikroskopu, nebo dalšími metodami. Celý uvedený systém nahrazuje komerčně dostupný přístroj tzv. dry box, který nemohl být použit vzhledem k uvolňování velmi agresivních plynů (viz. **Obr. 19**). Uvnitř pytle byl umístěn tříelektrodový měřicí systém.

V této práci byl použit rukavicový pytel Aldrich® AtmosBag a dry box JACOMEX.



Obr. 17 Schéma měřicího systému [58]

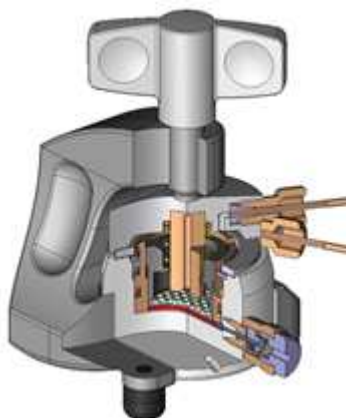


Obr. 18 Měřicí pracoviště v rukavicovém pytli



Obr. 19 Vnitřek rukavicového pytle a pohled na měření při uvolnění plynů

Pro simulaci elektrochemického dvouelektrodeového článku byla využita celda EL-CELL (**Obr. 20**). Tato celda umožňuje měření sestavené z pracovní elektrody, separátoru, protielektrody a elektrolytu.



Obr. 20 Elektrochemická celda EL-CELL [59]

Pro uvedenou elektrochemickou musely vytvořeny speciální elektrody adekvátních rozměrů (kruh o průměru 18mm). V první fázi byla na měděnou elektrodu s vývodem nanесena požadovaná vrstva a následně došlo k odstranění připojení a uložení do cely. Elektroda s připojením před depozicí i její finální podoba je zobrazena na Obr. 21.



Obr. 21 Elektroda pro elektrochemickou cedu EL-CELL

3.2 Depozice olova

Vzhledem ke komplexní složitosti depozice křemíku a germánia bylo pro primární depozici zvoleno olovo.

3.2.1 Výběr rozpouštědla

Jako rozpouštědla PbCl_2 byl použit dimethoxyethan, ethylenglykolbutylether, 1.9 dioxan, dimethylsulfoxid, sulfolan a dimethylformamid. U dimethoxyetanu, ethylenglykolbutyletheru a 1.9 dioxanu nedošlo k rozpuštění, naopak jako nejlepší rozpouštědla se ukázala dimethylsulfoxid a dimethylformamid. V sulfolanu došlo pouze k částečnému rozpuštění.

Při depozici Pb z různých roztoků byla použita měděná elektroda jako základ a dvě olověné protielektrody. Před započítím nanášení vrstev byly měděné elektrody očištěny ve 20% kyselině dusičné a následně opláchnuty v deionizované vodě a IPA.

3.2.1.1 Dimethoxyethan

U prvního vzorku bylo deponováno olovo na niklovou elektrodu, jako protielektroda byl použit uhlík a referenční elektroda z platiny. Elektrolyt se skládal z 5g PbCl_2 v 0,1M $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ v $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. Napětí bylo nastaveno na 3,6V po dobu 2h. Během depozice nedošlo k vytvoření viditelné vrstvy.

3.2.1.2 Ethylenglykolbutylether

Jako druhé rozpouštědlo byl zvolen ethylenglykolbutylether. Depozice probíhala na měděnou elektrodu se dvěma olověnými protielektrodami. Elektrolyt obsahoval 0,68g PbCl_2 v 0,8g LiCl s 25ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. U tohoto měření došlo k poklesu proudu z počátečních 14 mA při 4V k 4mA při 10V po 30 minutách depozice.



Obr. 22 Fotografie vrstvy Pb z PbCl_2 v LiCl s $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



Obr. 23 Mikroskopický snímek Pb z PbCl_2 v LiCl s $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (zvětšení 13,4x a 20x)

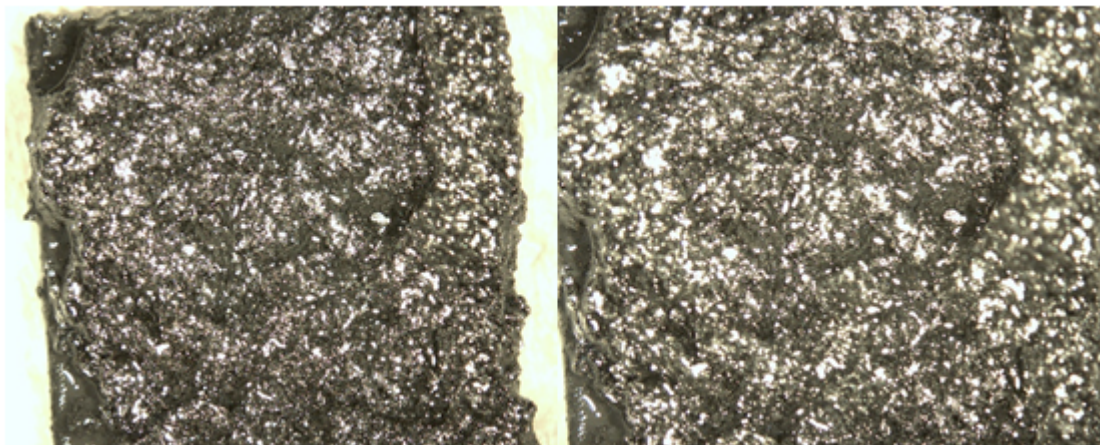
Při depozici z Ethylenglykolbutyletheru došlo k vytvoření homogenní tenké vrstvy, která jak lze vidět na fotografii z mikroskopu (**Obr. 23**).

3.2.1.3 Dimethylsulfoxid

Pro měření depozice olova z dimethylsulfoxidu bylo sestaveno měření stávající z měděné pracovní elektrody dvou olověných protielektrod a roztoku obsahující 0,9g PbCl_2 , 1g LiCl v e 30 ml DMS. Měření probíhalo při napětí 30V, proudu 30mA po dobu 30 minut.



Obr. 24 Nadeponovaná vrstva Pb z DMS



Obr. 25 Fotografie z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x) před setřením



Obr. 26 Fotografie z mikroskopu (zvětšení 20x), deponovaná vrstva z DMS po setření

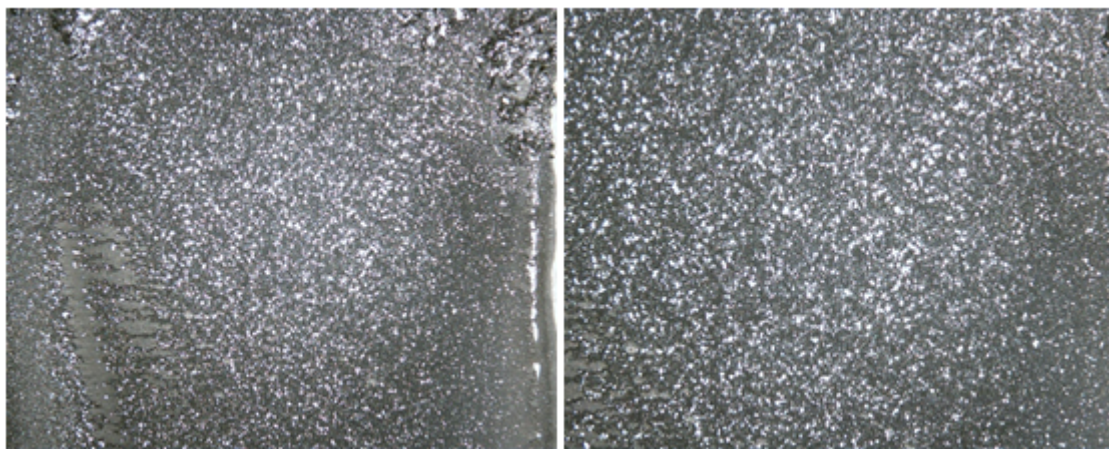
Pro depozici vrstvy olova z DMS bylo použito vyšší napětí, vzhledem k nižší vodivosti roztoku. Na **Obr. 26** je patrná nanesená houbovitá vrstva, která dosahovala většího objemu a stabilně pokrývala měděnou elektrodu i po setření.

3.2.1.4 Dimethylformamid

Depozice olova z dimethylformamidu proběhla ve stejném složení elektrod jako u předchozího vzorku. Složení elektrolytu bylo 0,9g PbCl_2 , 1g LiCl a 30ml DMF. Napětí bylo nastaveno na 1,3V, proud dosahoval hodnot 30mA při době depozice 30 minut.



Obr. 27 Fotografie vrstvy Pb z PbCl_2 , v LiCl s DMF



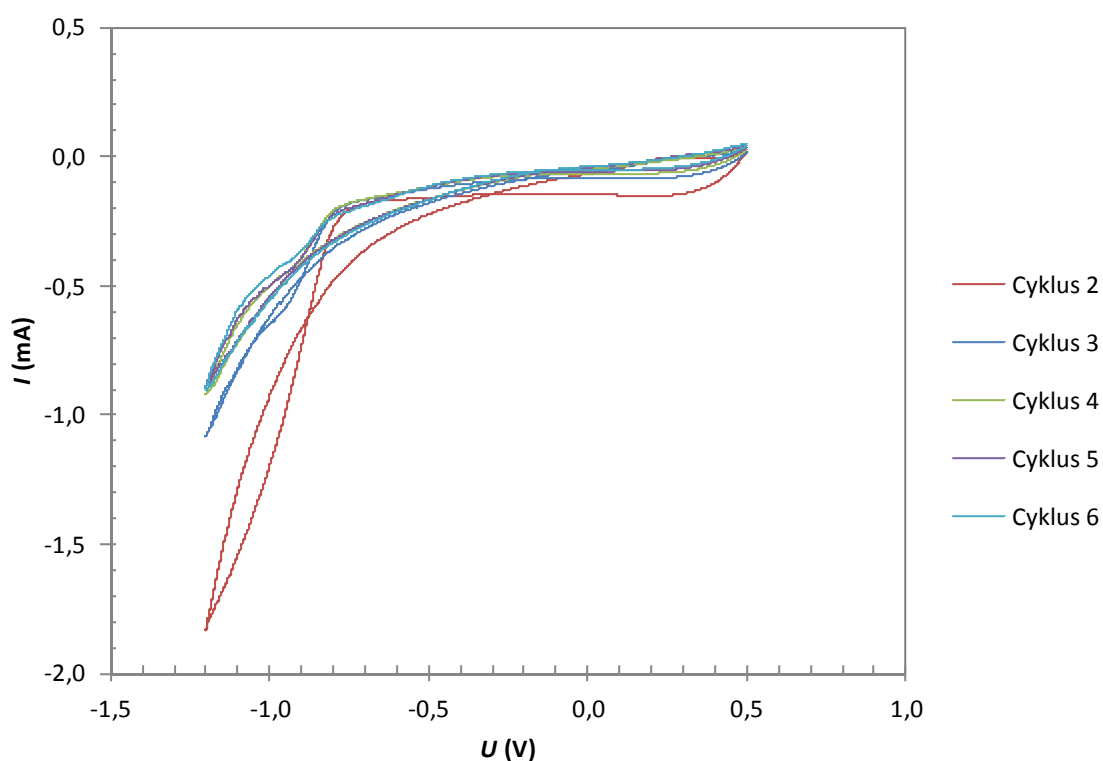
Obr. 28 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl_2 , v LiCl s DMF (zvětšení 15x a 20x) před setřením



Obr. 29 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl_2 , v LiCl s DMF (zvětšení 15x a 20x) po setření

Nadeponovaná vrstva vykazuje velmi rovnoměrný odolný povrch. Setřením vrchní tenké vrstvy došlo k odhalení jemné vrstvy bez větších částic a prasklin.

Výsledná vrstva byla následně proměřena metodou cyklické voltametrie v 1M LiClO_4 v EC:DMC (1:1). Rozsah napětí byl od -1,2 do 0,5V. Průběh je patrný na **Obr. 30**.



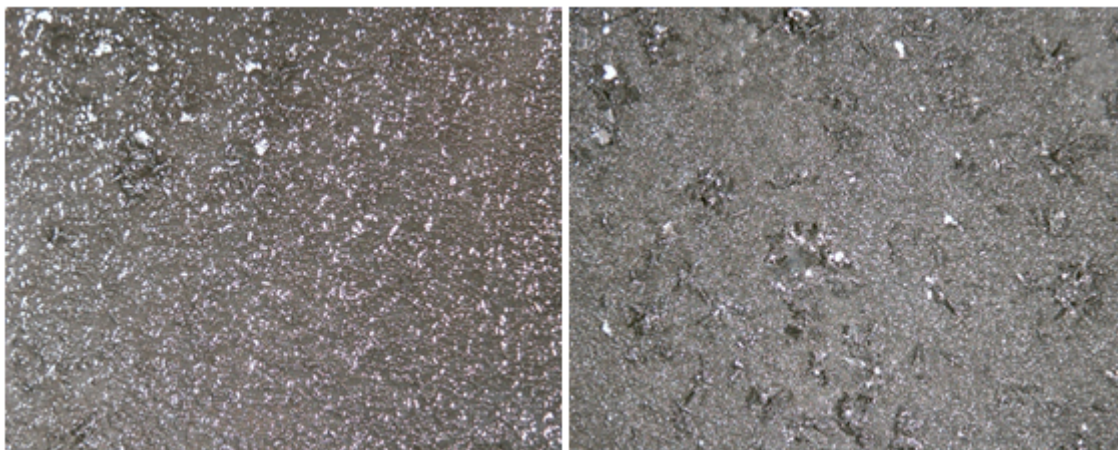
Obr. 30 Cyklická voltametrie nanesené vrstvy olova z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF

Na uvedené cyklické voltametii (**Obr. 30**) je patrné, že v následných cyklech je interkalace olova velmi málo zřetelná. Tento jev lze vysvětlit rekrystalizací olova.

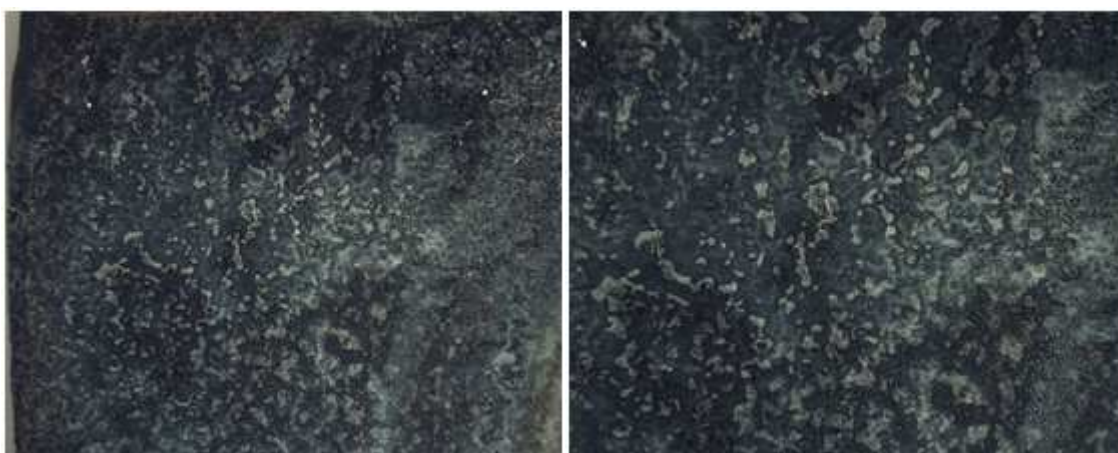
U dalšího vzorku došlo z důvodu čištění elektrody před započítáním depozice k výměně potenciálů na 5 minut při napětí 1,3V a proudu 30mA. Zapojení a složení elektrolytu bylo totožné s předchozím vzorkem (0,9g PbCl_2 v 1g LiCl v 30ml DMF). Napětí bylo nastaveno na 3V, proudu 31mA a doba depozice 30 minut.



Obr. 31 Fotografie elektrody s nanesenou Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF



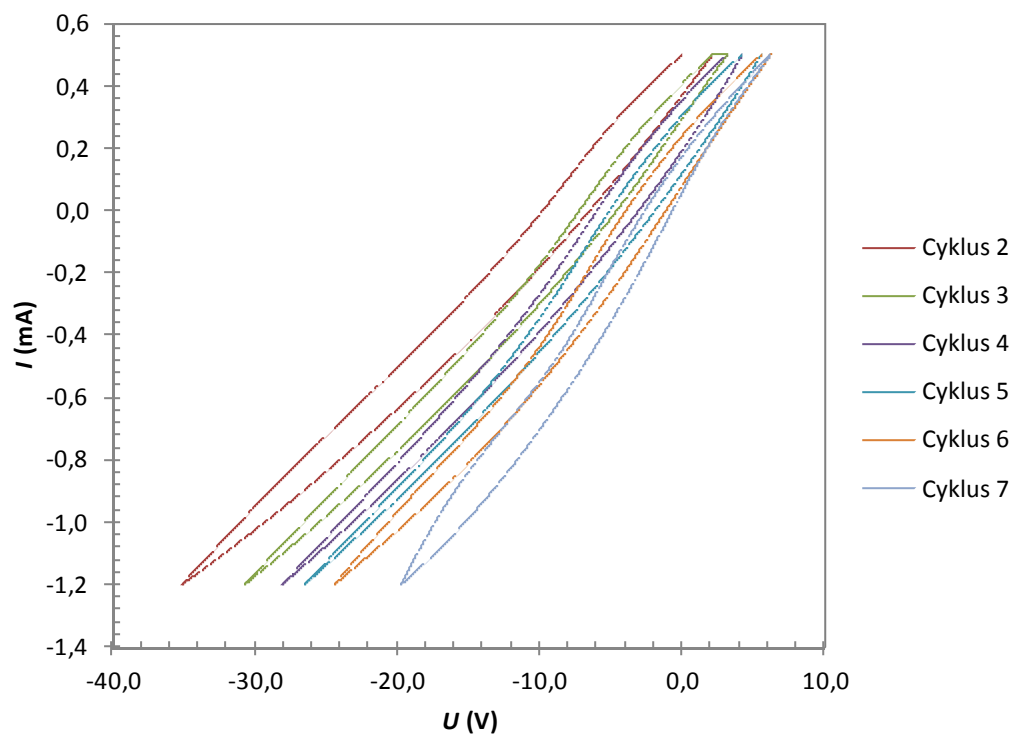
Obr. 32 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF před sušením (zvětšení 15x a 20x)



Obr. 33 Mikroskopický snímek vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF po sušení (zvětšení 15x a 20x)

Struktura povrchu je pokryta homogenní vrstvou Pb. Vrstva před sušením vykazuje homogenně rozmístěné výstupky olova, které se po vysušení přemění ve větší aglomeráty. Povrch je stále rovnoměrný, nevykazující trhliny.

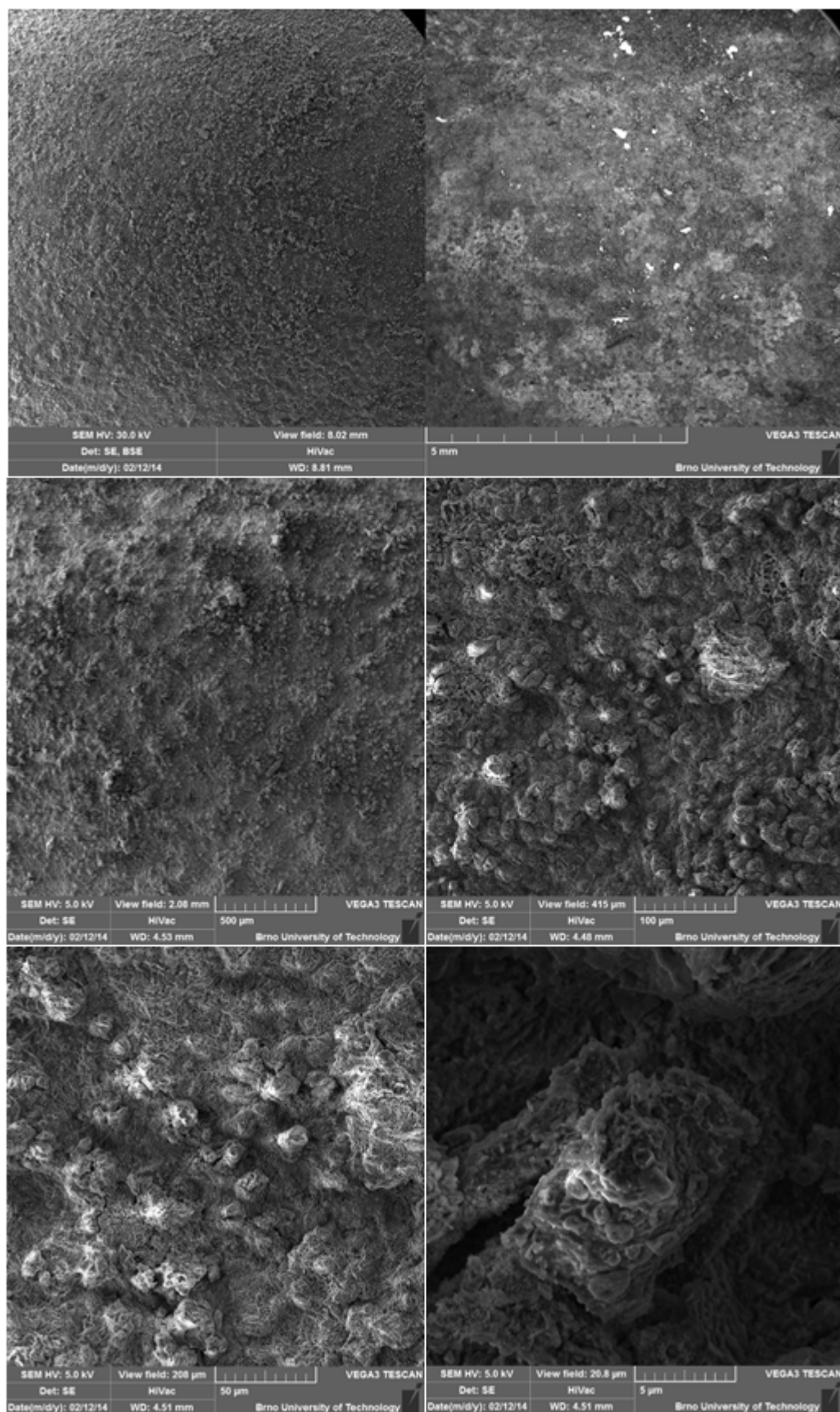
Elektroda s nadeponovanou vrstvou byla dále proměřena sedmi cykly cyklické voltametrie. Průběhy jednotlivých cyklů jsou patrné na **Obr. 34**.



Obr. 34 Cyklická voltametrie nadeponované vrstvy Pb

Na cyklické voltametii (**Obr. 34**) lze pozorovat postupný pokles interkalačního procesu v průběhu cyklování.

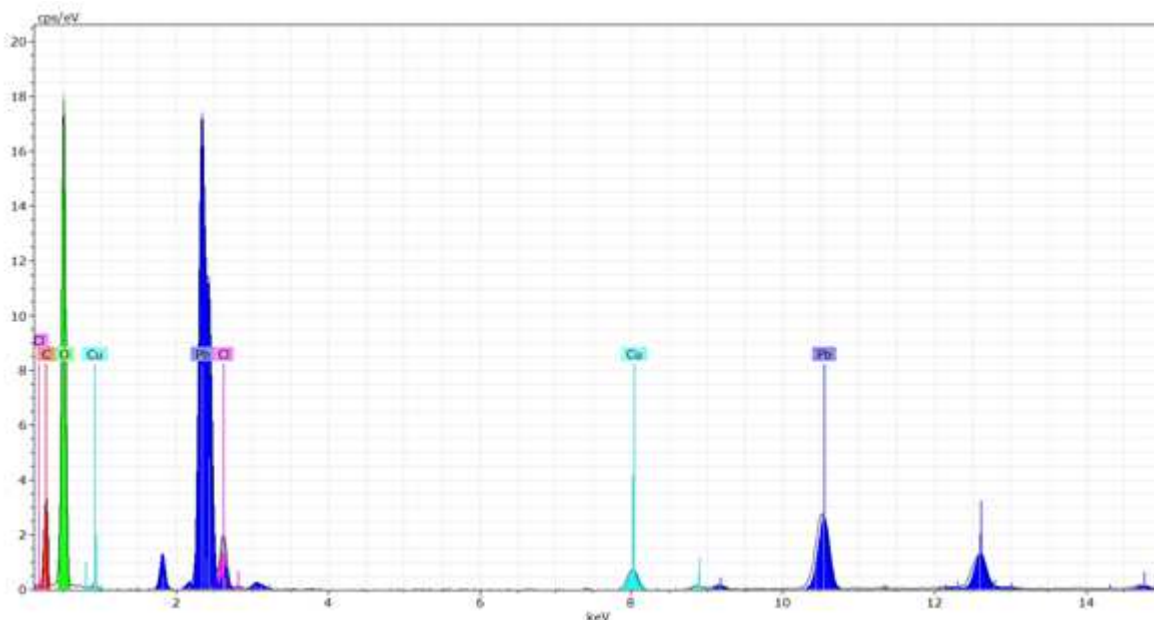
Po ocyklování byl vzorek přesunut na měření elektronovým mikroskopem, z důvodu podrobnějšího zjištění povrchu. Měření probíhalo při urychlovacím napětí od 5 do 30 kV



Obr. 35 Snímek nanesené vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF z elektronového mikroskopu

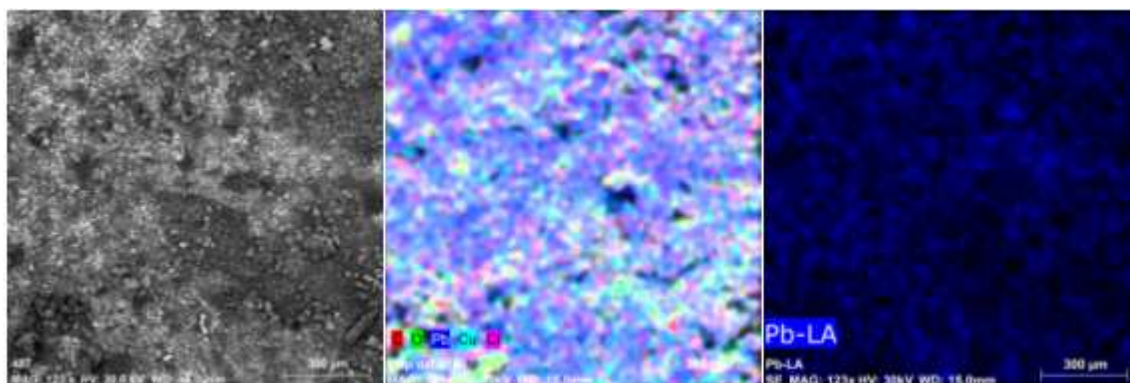
Na **Obr. 35** je patrná houbovitě zrnitá struktura nanesené vrstvy olova. V centru posledního obrázku lze identifikovat zárodečné hnízdo kovu a patrné praskliny v pozadí.

Z důvodu zjištění obsahu prvků v nanesené vrstvě byla vrstva prověřena metodou prvkové analýzy. Výsledek analýzy (**Obr. 36**) obsahuje jasně zřetelné olovo označené tmavě modrou barvou.



Obr. 36 Graf prvkové analýzy vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF

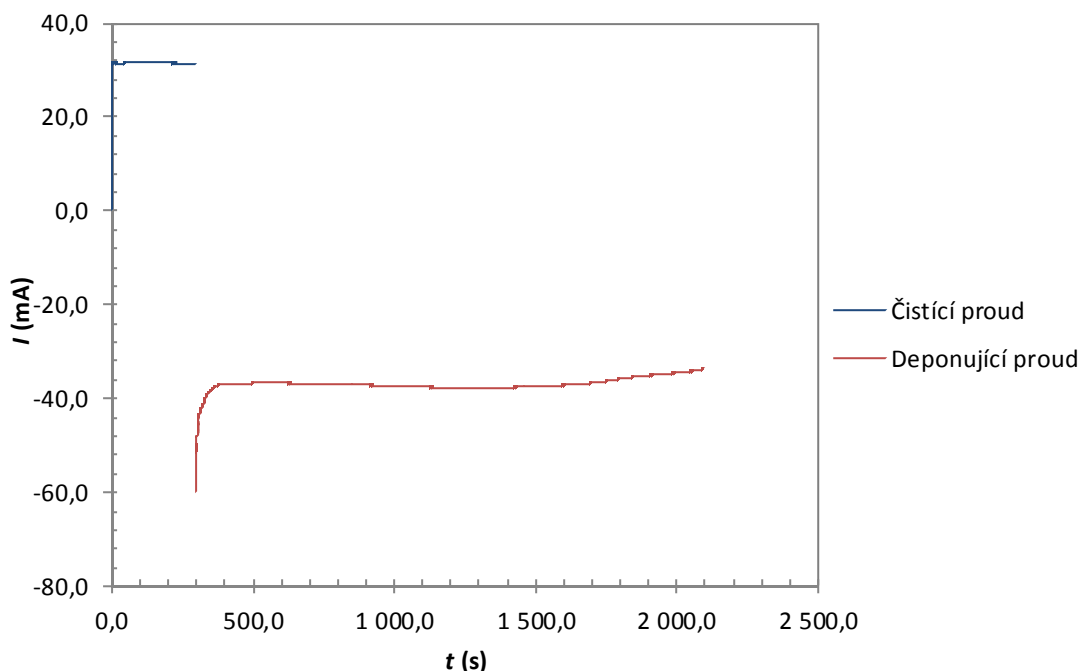
Na výstupu z prvkové analýzy (**Obr. 36**) lze vidět vysoké množství obsaženého olova (tmavě modrá barva).



Obr. 37 Rozložení prvků v deponované vrstvě vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF

Na fotografii z elektronového mikroskopu (**Obr. 37**) překryté prvkovou analýzou je vidět obsah olova rozmístěný po celé ploše nadeponované vrstvy.

Následující vzorek byl sestaven z měděné pracovní elektrody a dvou olověných kladných protielektrod. Elektrolyt obsahoval 3g PbCl_2 1,5g $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ 1g LiCl a 50ml DMF. Na začátku byla elektroda očištěna připojením k zdroji napětí opačné polaroty (modrá křivka na **Obr. 38**). Deponující napětí bylo stanoveno na 2,5V při proudu 35mA a času 30 minut.



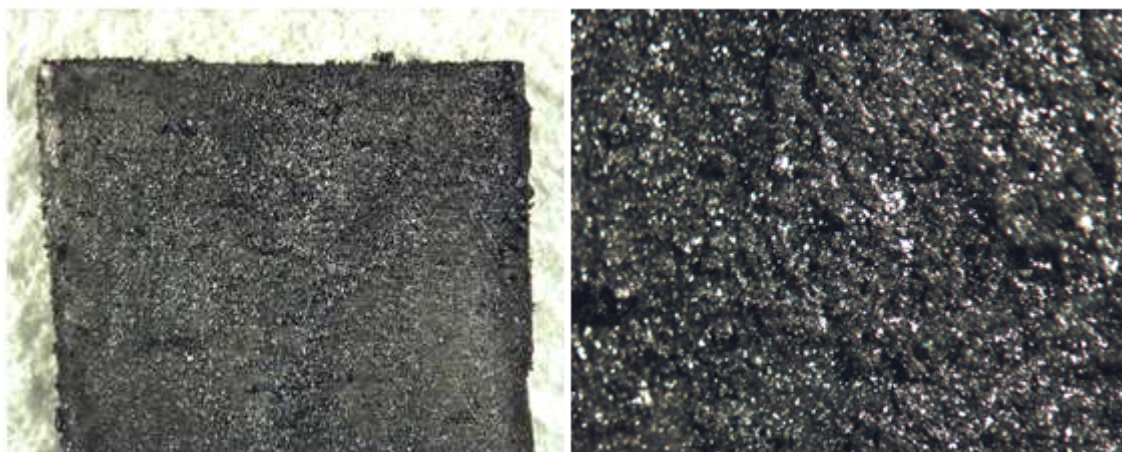
Obr. 38 Graf průběhu opačného (čistícího) a deponujícího proudu při depozici Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF

Modrá křivka na **Obr. 38** znázorňuje krátký „čistící“ proud v opačném směru před započtím depozice. Červená křivka značí závislost deponujícího proudu na čase, který vykazuje relativní stálost po celou dobu depozice.



Obr. 39 Nadeponovaná vrstva Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF

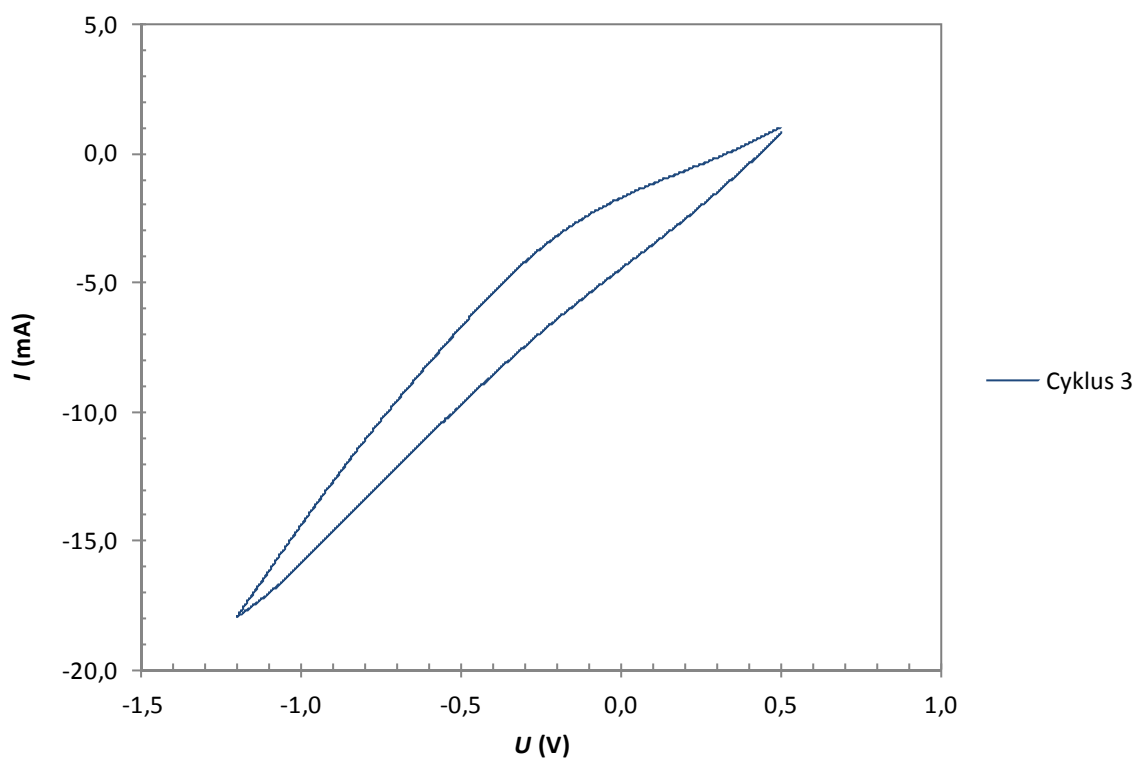
Elektroda na **Obr. 39** s nadeponovanou velmi vysokou vrstvou olova poukazuje na velmi rychlý růst deponované vrstvy, oproti předchozím vzorkům.



Obr. 40 Snímek vrstvy Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)

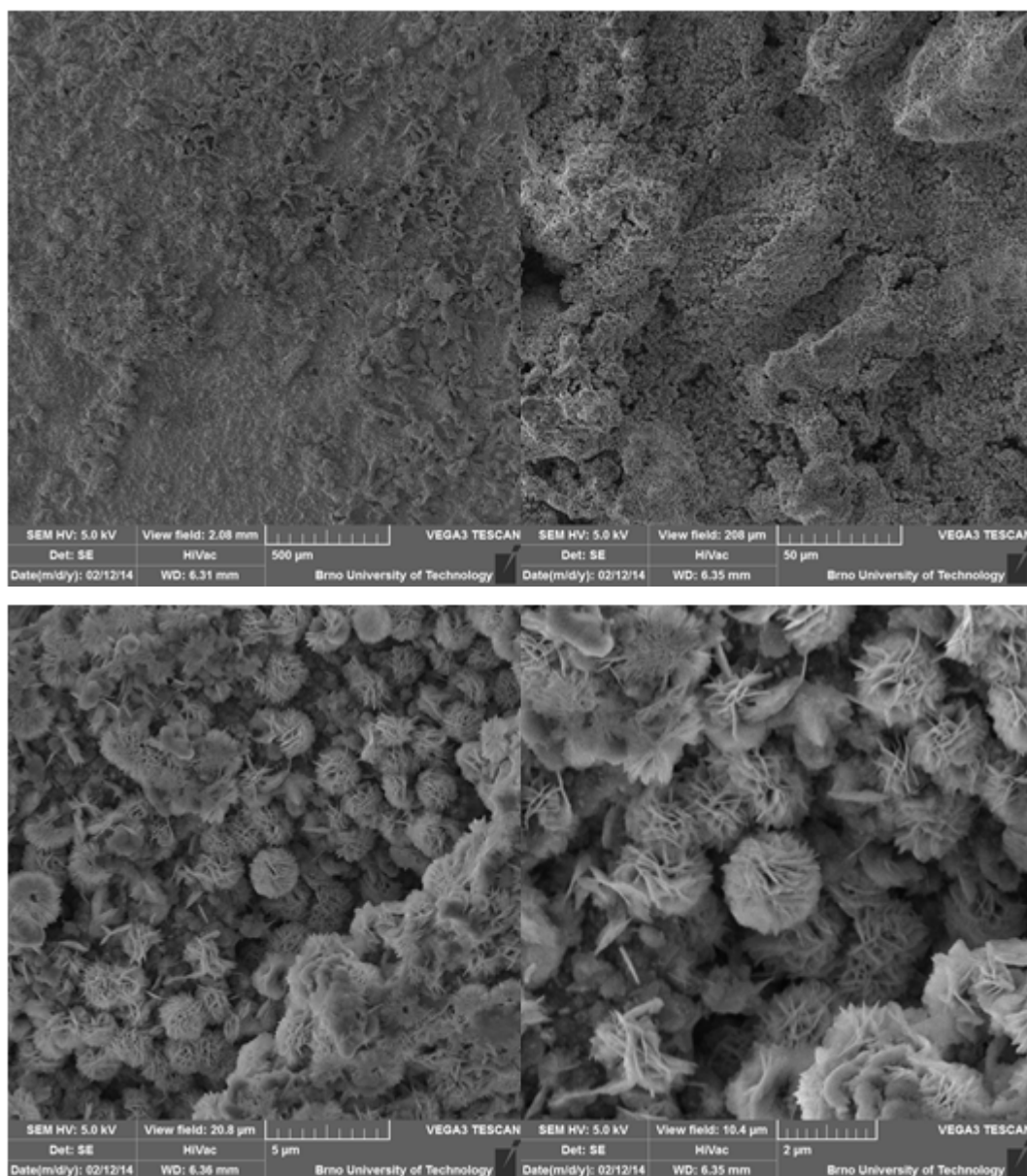
Vrstva olova na **Obr. 40** vylučovaného z PbCl_2 v DMF se jeví jako zrnitá a homogenní po celém povrchu.

Následným ocyklováním metodou cyklické voltametrie s lithiovou protielektrodou v elektrolytu 1M LiClO_4 v EC:DMC (1:1) byly prokázány elektrochemické vlastnosti.



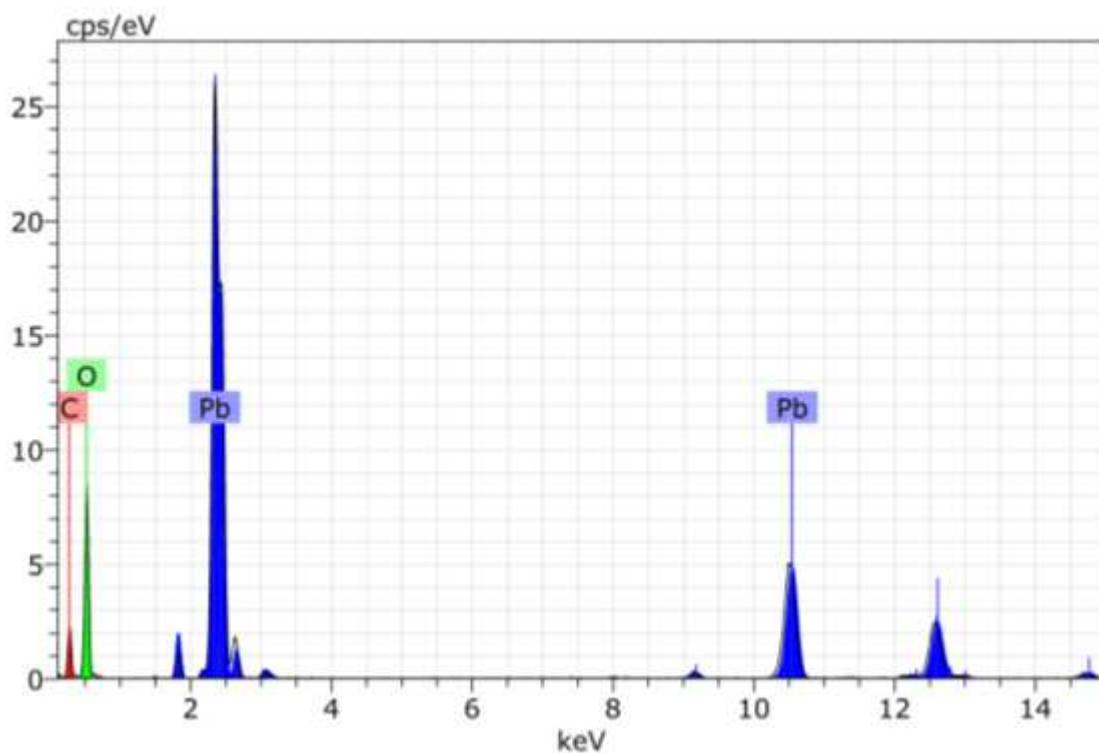
Obr. 41 CV deponované vrstvy Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF

Cyklická voltametrie na **Obr. 41** ukazuje se patrný náznak oxidace lithia vyloučeného do olova.



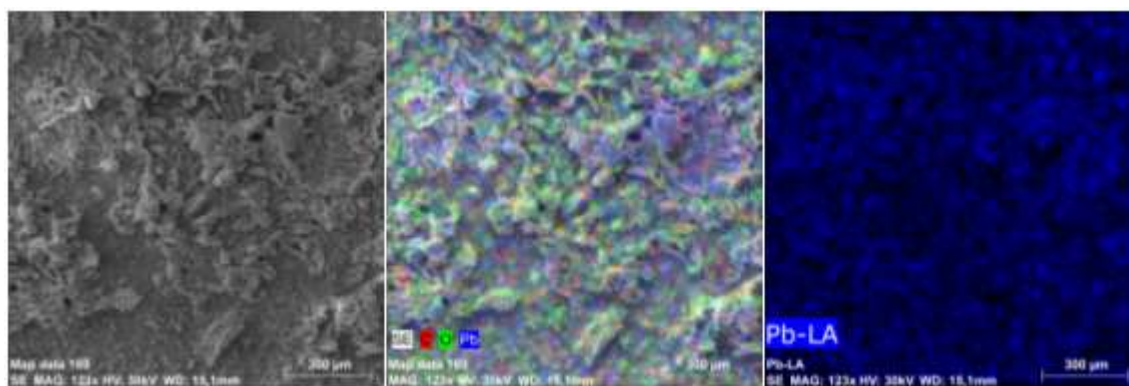
Obr. 42 Snímek nanosené vrstvy Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF z elektronového mikroskopu

Na **Obr. 42** lze sledovat mikroporézní charakterizace nanočástic olova. Tato mikroporozita částic je pravděpodobně původem snadné interkalace lithia do tohoto materiálu.



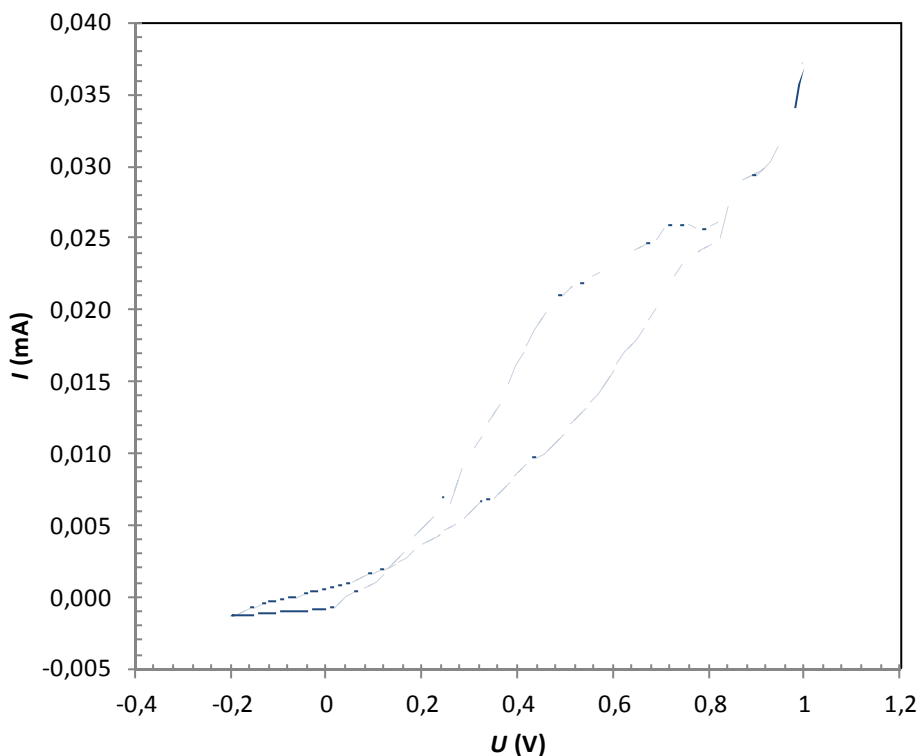
Obr. 43 Graf prvkové analýzy vrstvy Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF

Prvková analýza (**Obr. 43**) poukazuje na obsah olova nanesené vrstvy a její rozložení po celém povrchu v případě zobrazení současně se snímkem povrchu (**Obr. 44**).



Obr. 44 Rozložení prvků ve vrstvě Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF

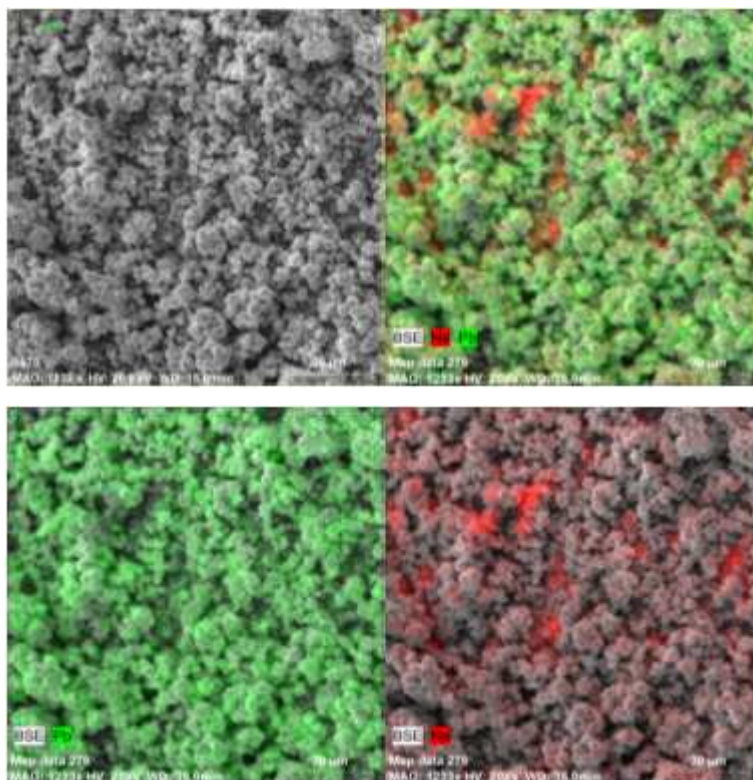
Další vzorek byl deponován z roztoku 0,9g PbCl_2 , 1g LiCl a 30ml dimethylformamidu. Záporná měděná elektroda byla očištěna ve 20% kyselině dusičné. Po pětiminutovém čištění opačným potenciálem došlo k depozici při napětí 1,3V, proudu 30mA po dobu 30 minut. V zapojení byly 2 kladné olověné elektrody a jedna záporná měděná. Výsledná vrstva byla cyklována v 0,1M NaClO_4 v DMF cyklus číslo 4 lze vidět na obrázku.



Obr. 45 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v elektrolytu 0,1M NaClO_4 v DMF

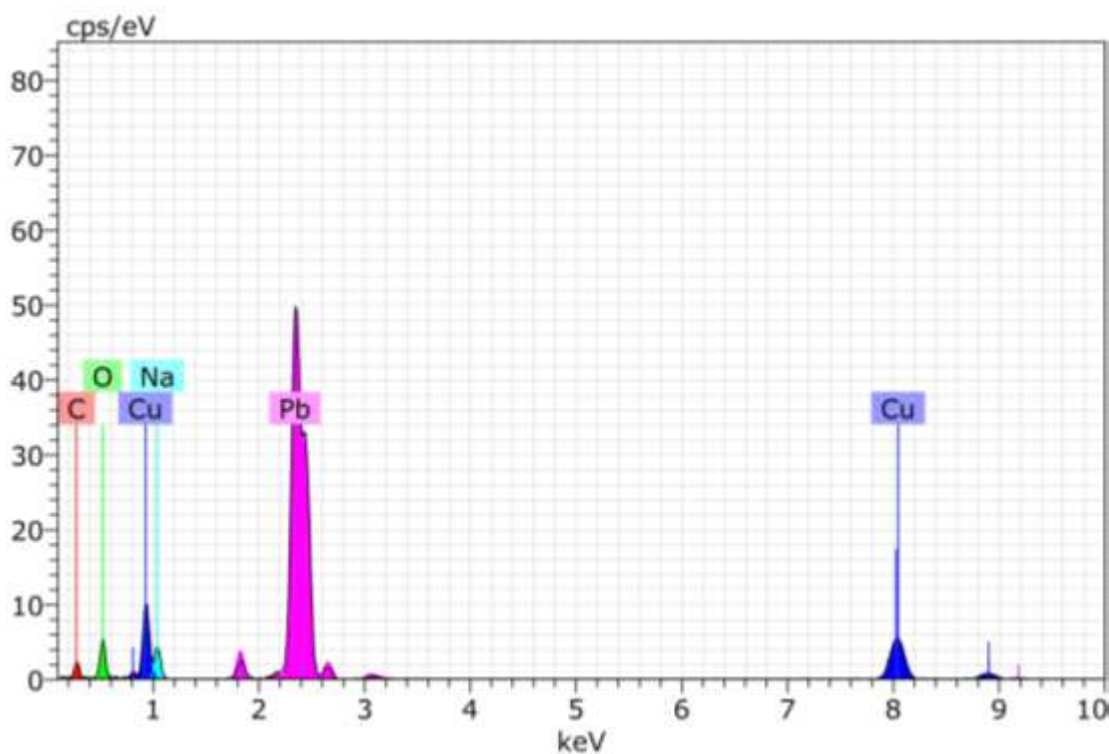
Jak ukazuje **Obr. 45** náznak interkalace sodíku byl nalezen i v elektrolytu NaClO_4 . To potvrzuje známý postup výroby tetraethylolova rozkladem slitiny Na a Pb.

Vrstvy po cyklování bylo sledovány elektronovým mikroskopu. V první části lze sledovat fotografie zaměřené na čistou vrstvu s Pb (viz. **Obr. 46**), v druhé částí vrstvu pokrytou Na (viz. **Obr. 48**). Na grafu prvkové analýzy můžeme vidět mnohem nižší obsah sodíku a velké rozložení olova (**Obr. 47**), na rozdíl od druhé prvkové analýzy, kde je značný nárůst sodíku (viz. **Obr. 49**).

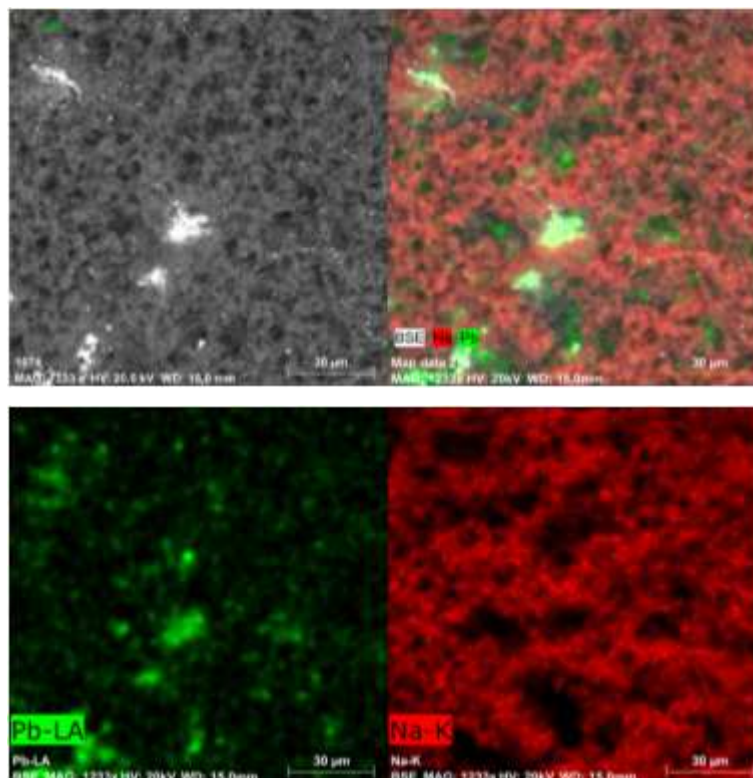


Obr. 46 Rozložení olova a sodíku na deponované vrstvě po cyklování – část čistého Pb

Zobrazení zeleného olova a červeného sodíku na povrchu vrstvy v **Obr. 46** ukazuje, že vrstva je pokrytá od obou těchto prvků v celém povrchu. V porovnání množství však jednoznačně převažuje olovo, což potvrzuje i prvková analýza na **Obr. 47**.

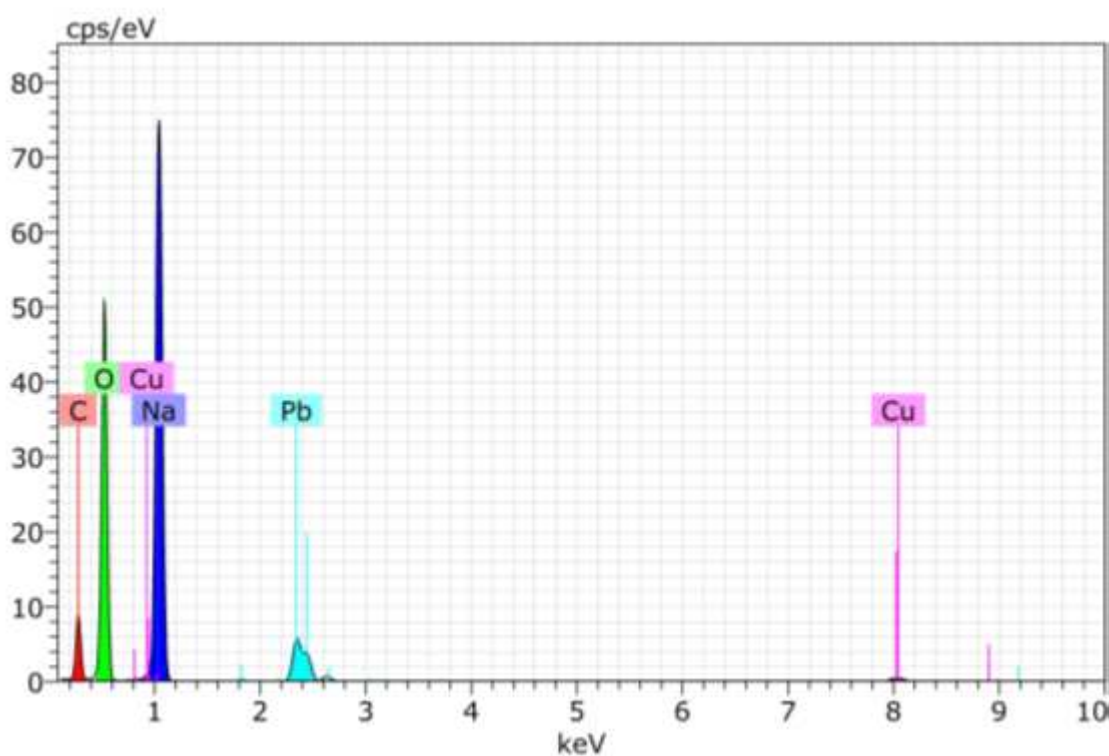


Obr. 47 Prvková analýza nanesené vrstvy po cyklování – část s Pb



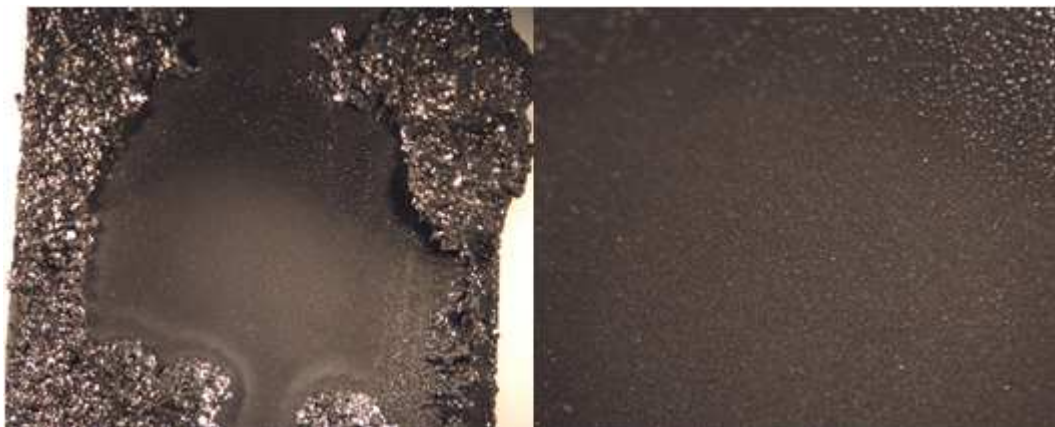
Obr. 48 Rozložení olova a sodíku na deponované vrstvě po cyklování – část s Na

V části vrstvy se sodíkem na **Obr. 48** je patrné již vyšší zastoupení tohoto prvku označeného červenou barvou. V případě prvkové analýzy na **Obr. 49** dosahuje sodík vyšších hodnot než olovo.

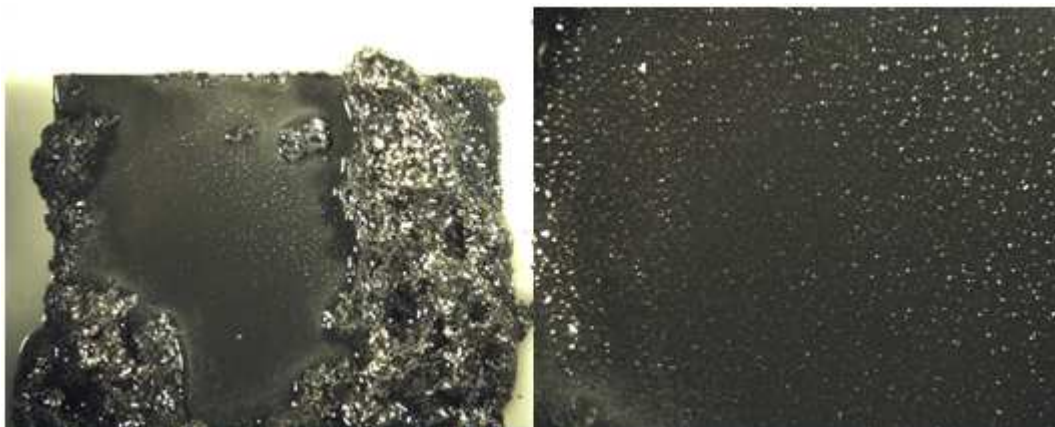


Obr. 49 Prvková analýza nanesené vrstvy po cyklování – část s Na

Obecně lze tedy konstatovat, že při složení 0,1M LiCl, 0,2M PbCl₂ v DMFO deponovat stabilní vrstvy. Parametry depozice jsou 1,5V a 35mA po dobu 30 minut. Elektrody musí být pro lepší přilnavost očištěné v 20% kyselině dusičné a před depozicí na 5 minut otočené potenciály. Pro stabilní vrstvu z obou stran je vhodné použití dvě olověné elektrody, každou z jedné strany. Další nanesené vrstvy lze vidět na **Obr. 50** a **Obr. 51**.



Obr. 50 Snímek vrstvy Pb z PbCl₂ z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)



Obr. 51 Snímek vrstvy Pb z PbCl₂ z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)

3.2.2 Interkalace lithných iontů

3.2.2.1 Elektrodepozice vrstvy Pb

Vytváření vrstev Pb probíhalo na měděné fólii, která byla očištěna ve 20% HNO₃ a v pokovovací lázni krátkou po dobu 5 minut polarizována v opačném směru, kdy měděná elektroda byla kladná. Jako protielektroda bylo sloužilo kovové olovo přiložené z obou stran. Složení elektrolytu bylo 0,2M PbCl₂ v 0,1M LiCl v DMFO.

Vlastní pokovování probíhalo proudem 30 mA po dobu 30 minut při napětí 1,5V. Mikrofotografie na **Obr. 52** ukazuje povrch vrstvy ve zvětšení. Na obrázku lze pozorovat hrubozrnnou strukturu.

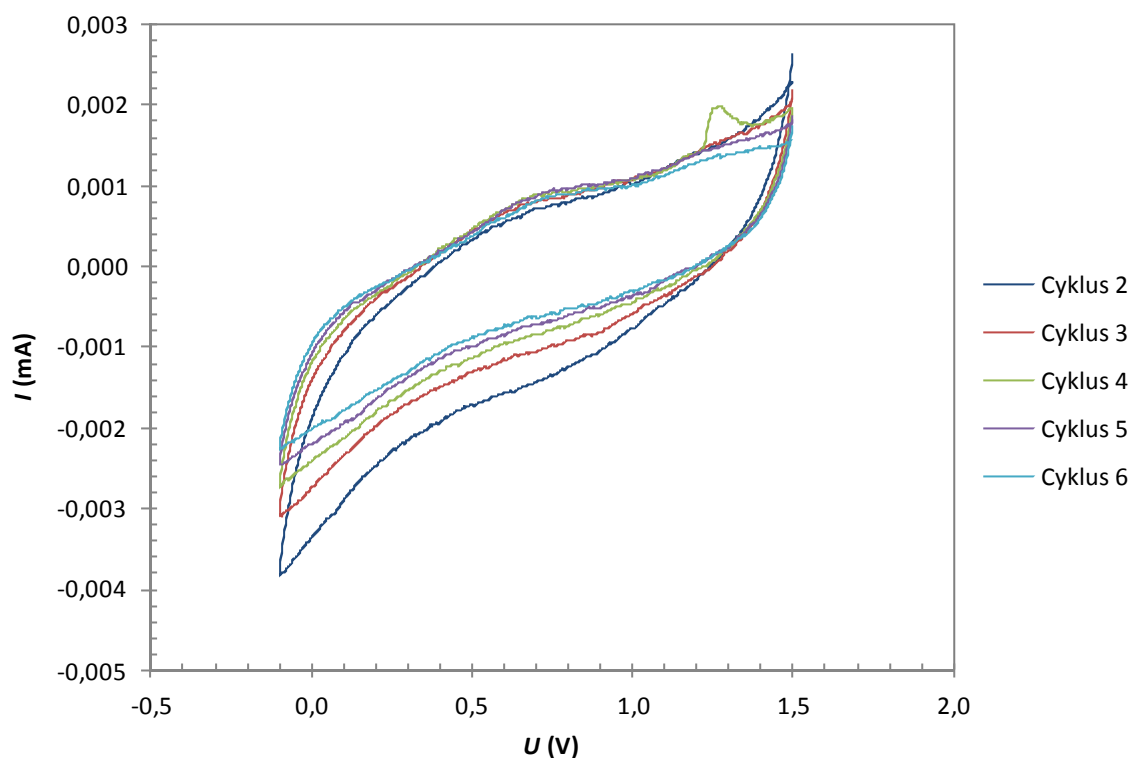


Obr. 52 Snímek vrstvy Pb z PbCl_2 z roztoku LiCl v DMF z mikroskopu (zvětšení 13,4x a 20x)

Elektrody připravené výše uvedeným způsobem byly použity pro interkalaci lithných a sodíkových iontů.

3.2.2.2 Interkalace sodíku v poločlátku s protielektródou Na

Pro interkalaci sodných iontů byl testován poločlánek obsahující pracovní elektrodu z mědi s nanesenou vrstvou Pb. Jako protielektroda byl použit sodík. Cyklická voltametrie probíhala v roztoku 0,2M NaClO_4 v PC. Výsledky, které jsou patrné na **Obr. 53** ukazují, že interkalace sodíku do olova není nikterak výrazná.

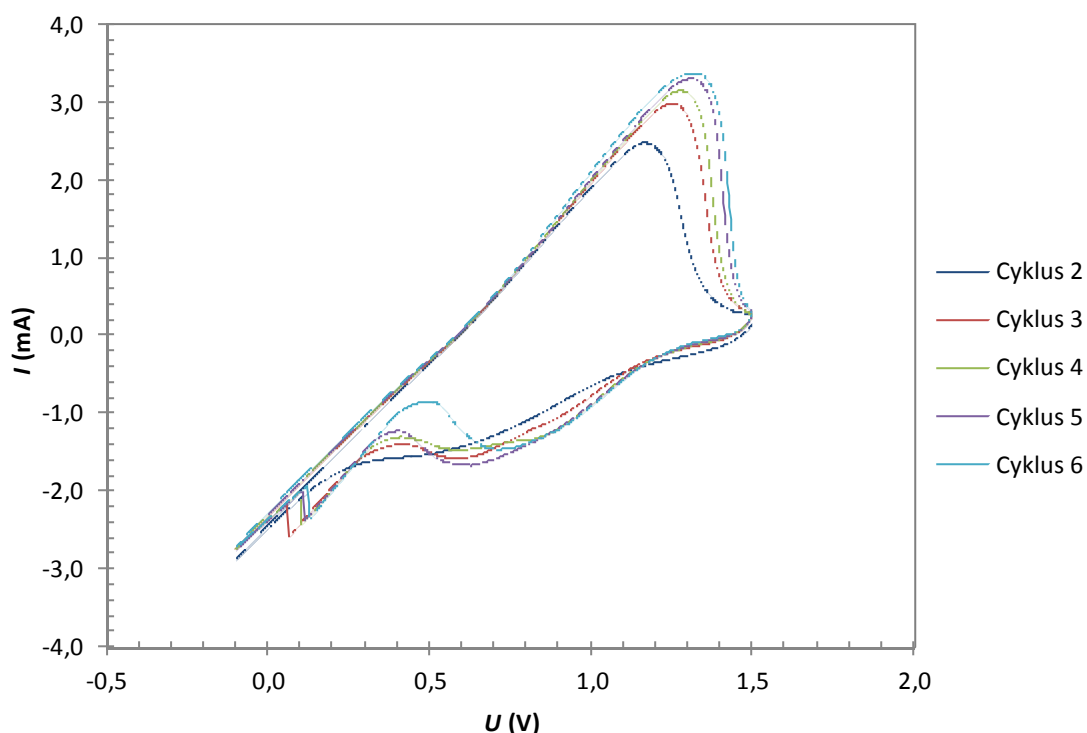


Obr. 53 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlátku s Na elektrodou

Z cyklické voltametrie na **Obr. 53** lze vyčíst, že vlna extrakce lithia je výraznější než vlna sycení vrstvy.

3.2.2.3 Interkalace lithia v poločlánku s protielektrodou Li

Nádobka s protielektrodou z kovového lithia byla naplněna roztokem 0,2M LiClO_4 v propylenkarbonátu. Jako pracovní elektroda byla použita nanesená vrstva Pb.



Obr. 54 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlánku s Li elektrodou

Obr. 54 ukazuje několik voltametrických křivek. Po první křivce jsou dobře pozorovatelné další, vyznačující se růstem výšky peaku. To svědčí o tom, že vrstva olova se postupně aktivuje a je schopna přijímat stále větší množství lithia. Zvláštní tvar čela anodické vlny je patrně způsoben velkým odporem elektrolytu.

Na základě tohoto pokusu bylo přikročeno k sestrojení modelové cely.

3.2.3 Experiment v modelové cele EL-CELL

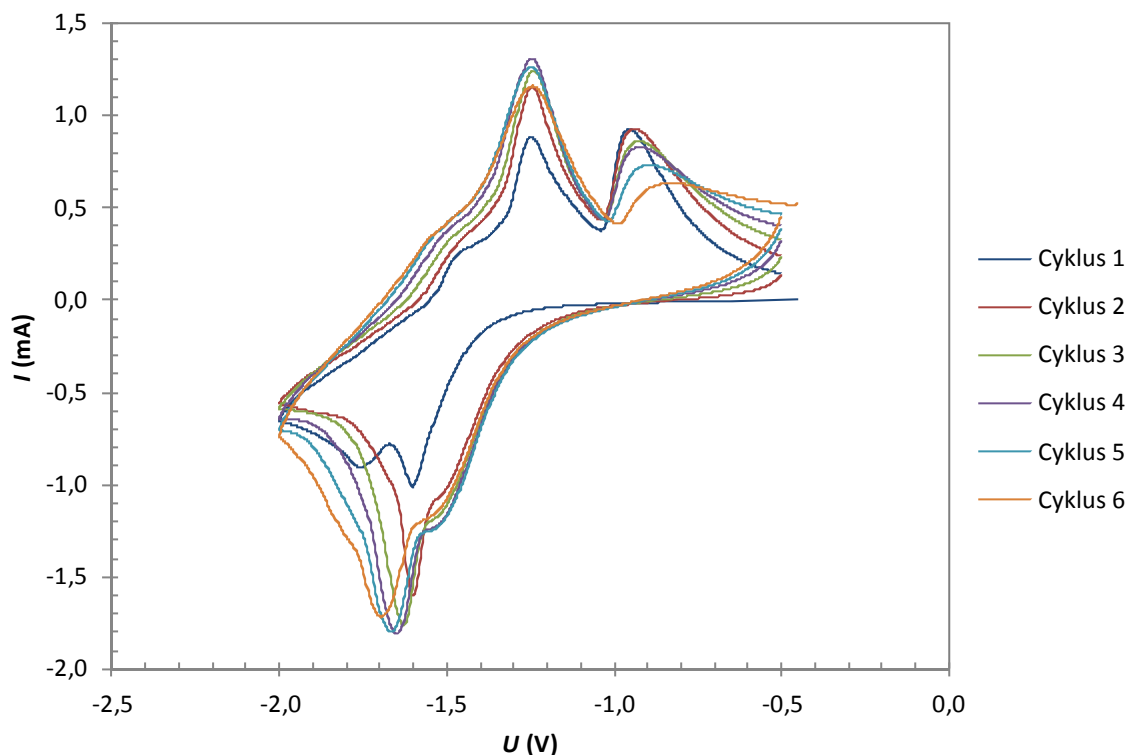
Tato celda je celokovová (s výjimkou izolačních vložek mezi tělem a víkem pro protielektrodu) a průměr aktivní části elektrody odpovídá geometrické ploše $2,5 \text{ cm}^2$. Znázornění cely je na **Obr. 20**.

K tomu účelu byl vytvořen terč patřičného průměru a na něm deponována vrstva olova o celkové hmotě 10 mg. Protože v cele je v činnosti pouze jedna strana elektrody, je hmotnost aktivní hmoty účastníci se nabíjení a vybíjení 5 mg. Jako protielektroda posloužila vrstva materiálu pro kladnou elektrodu lithiové baterie, a to hmota o složení odpovídajícím vzorci LiCoO_2 . Terč pracovní elektrody je zobrazen na **Obr. 55**.



Obr. 55 Fotografie měděné elktrody s vrstvou Pb

Obr. 56 ukazuje voltamogram pěti po sobě následujících cyklů. Také zde se pozoruje postupný růst velikosti peaků. Díky příznivé geometrii je odpor elektrolytu v cele poměrně malý a peaky jsou jím daleko méně zkresleny než v předchozím pokusu.



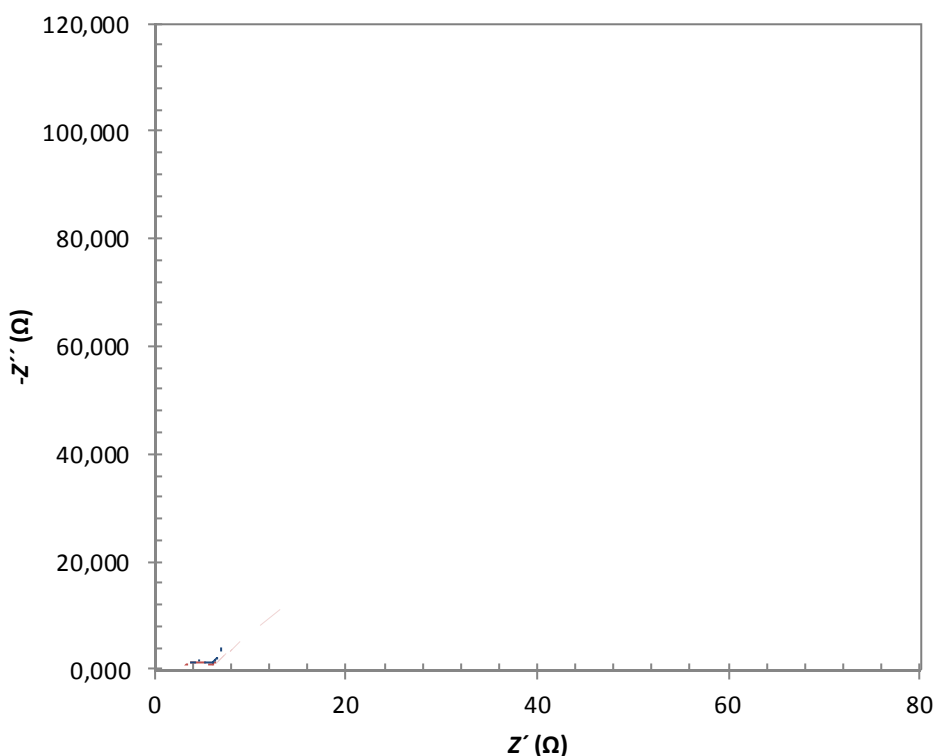
Obr. 56 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v EL-CELL

K vyhodnocení byl použit anodický peak. Jeho vlastnosti shrnuje **Tab. 1**, v níž je uvedena výška peaku, jeho plocha získaná integrací a z ní vypočtený poměr mezi hmotností přijatého lithia a hmotností vrstvy Pb. Tento poměr se v průběhu cyklování zvyšuje a přibližuje se jedničce, nebo tuto hodnotu mírně překračuje. V zásadě tedy platí, že interkalací přijímá vrstva olova 1 atom lithia přibližně na 1 atom kovu. Tyto vlastnosti voltametrického peaku jsou dokladem vratné interkalace a deinterkalace lithia do vytvořené vrstvy olova.

Tab. 1 Poměr mezi hmotnostmi přijatého lithia a hmotností vrstvy Pb

Cyklus	$I_{p,a}$	$Q_{p,a}$	n	Li/Pb (atomy)
1	0.482	964	9.99E-06	0.40
2	0.605	1210	1.26E-05	0.51
3	0.658	1320	1.37E-05	0.55
4	0.700	1400	1.45E-05	0.59
5	0.722	1440	1.50E-05	0.60

Na závěr bylo měřeno impedanční spektrum jednak při potenciálu v němž je elektroda částečně nasycena lithiem a jednak lithia zbavená (potencály 1,6 a 1,05 V). Výsledek ukazuje **Obr. 57**. Elektroda obsahující lithium (červená křivka) jeví výrazně nižší impedanci než elektroda, z níž bylo lithium elektrochemicky odstraněno (modrá křivka). K popisu byl použit model zahrnující kromě parazitních složek hlavně prvek se stálým fázovým posunem okolo 45° , charakteristický pro difuzně řízené procesy a rovněž potvrzující interkalační charakter systému olovo – lithné ionty v roztoku. V **Tab. 2** jsou tyto prvky náhradního obvodu vyznačeny. Difuzi řízené interkalace odpovídá prvek označený symbolem Q2 a s ním svázaný bezrozměrný prvek b2, jehož hodnota blízká $\frac{1}{2}$ je právě důkazem interkalačního procesu. Prvek Q2, mající rozměr Siemens, je větší právě na elektrodě polarizované na napětí 1,6 V. Ostatní prvky na polarizačním napětí závisí jen málo.

**Obr. 57** Impedanční spektrum

Tab. 2 Prvky náhradního obvodu

Prvky	R[Ω]	CPE [mS]
	U=-1.05 V	U=-1.06 V
R ₁	314,900	88,740
Q ₁	0,001	0,006
a ₁	0,887	0,764
R ₂	6,738	7,250
Q ₂	0,001	0,001
a ₂	0,501	0,441

Interkalační charakter chování elektrochemicky vytvářené vrstvy tedy lze považovat za prokázané, a to s poměrem 1 atomu Li na zhruba 1 atom Pb ve vrstvě.

3.2.4 Dílčí závěr depozice olova

Z pokusů popsaných v tomto odstavci lze učinit tyto závěry:

- Vrstva olova připravená elektrodepozicí z organických aprotických elektrolytů je vysoce porézní.
- Porozita takto připraveného kovu je optimální pro použití jako interkalační olověná elektroda.
- V průběhu cyklování se schopnost elektrodového materiálu postupně zvyšuje, až mírně překračuje poměr 1 Li / 1 Pb.
- Experimenty s deposicí olova prokázaly správnost zvolené metody pro přípravu elektrod.

3.3 Depozice cínu

3.3.1 Depozice primárních vrstev

Pro primární pokus nanesení vrstvy byla použita měděná fólie, jako protielektroda cín. Elektrolyt obsahoval 1,5g TEACH, 1g LiCl v 50ml DMFO. Depozice probíhala v rukavicovém pytli při napětí 30V po dobu 30 minut. Nanosená vrstvá je zobrazena na **Obr. 58**.



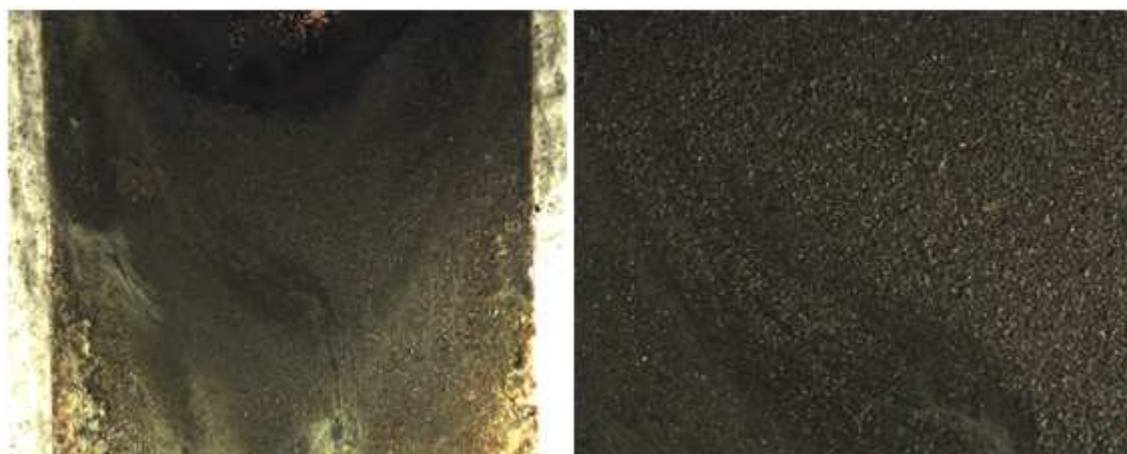
Obr. 58 Nadeponovaná vrstva Sn

Nanosená vrstva na **Obr. 58** nepokryla celý povrch elektrody vložené do elektrolytu. U TEACH a LiCl vloženého do DMFO docházelo ke špatné rozpustnosti.

Další vzorek byl se stejným elektrolytem (1,5g TEACH, 1g LiCl v 50ml DMFO), ale pro deposici bylo zvoleno opačné zapojení při napětí 10 V, proudu 0,2A po dobu 2 minut. Následně došlo k deposici při 30 V po dobu 5 minut a proudu 1,5A a 25 minut při napětí 5V a proudu 0,3A. Depozice proběhla v rukavicovém pytli.



Obr. 59 Nadeponovaná vrstva Sn

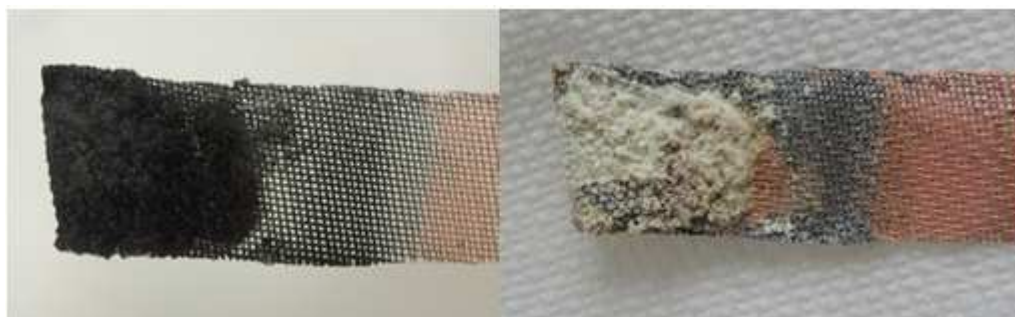


Obr. 60 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x)

Na **Obr. 59** a **Obr. 60** je znázorněna vrstva cínu, která opět nevykazuje homogenitu po celém povrchu.

3.3.2 Žihání nadeponovaných vrstev cínu

Následující vzorek byl pro porovnání deponován na měděnou síťku z elektrolytu 1,5g TEACH, 1g LiCl v 50ml DMFO s přidáním 1,5 ml SnCl_4 . Před depozicí došlo na 1 minutu k přeměně potenciálů. Následná deposice proběhla při napětí 8V, proudu 200 mA po dobu 30 minut. Z důvodu překrystalizování vrstvy na kompaktní, byla elektroda žihána při teplotě 200°C po dobu 30 minut. Nadeponovaná vrstva před a po žihání je zobrazena na **Obr. 61**.



Obr. 61 Nadeponovaná vrstva Sn na Cu síťku před a po žihání

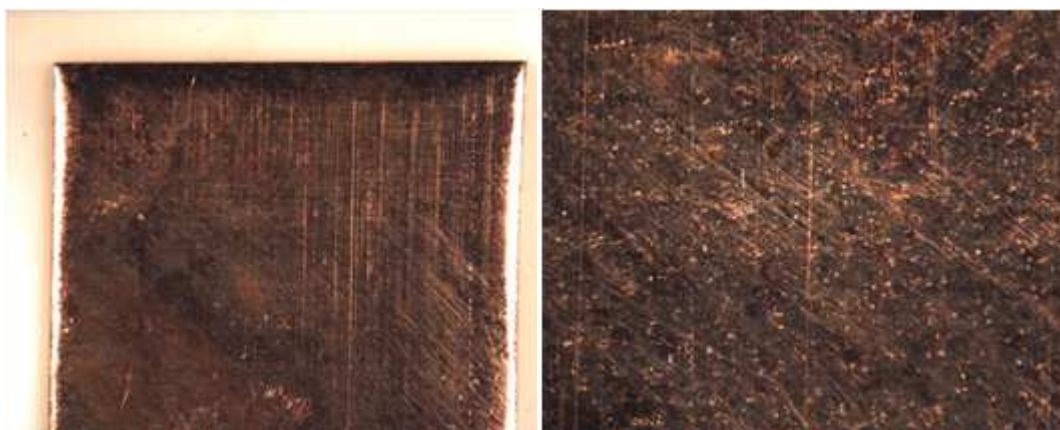
Pro další měření byla do deposičního roztoku přidána chemikálie Bis(tributyltin)oxid a pro elektrody použit nový čistější cín. Složení elektrolytu bylo tedy následující: 0,22g LiCl, 0,84g

TEACH, 2ml Bis(tributyltin)oxid ve 100 ml DMFO. Látka bis(tributyltin)oxid je známa pod obchodním názvem „Lastanox“. Tímto názvem bude i zmíněná sloučenina označována dále. Elektrodové zapojení bylo tříelektrodové a to 1x měděná pracovní elektroda a 2x cínová protielektroda. Zapojení bylo 1 minutu v opačném směru a následně 30 minut při napětí 30V a proudu 50mA. Výsledná elektroda byla žíhána při 100°C po dobu 60 minut. Elektroda před a po žíhání je zobrazena na obr **Obr. 62**.



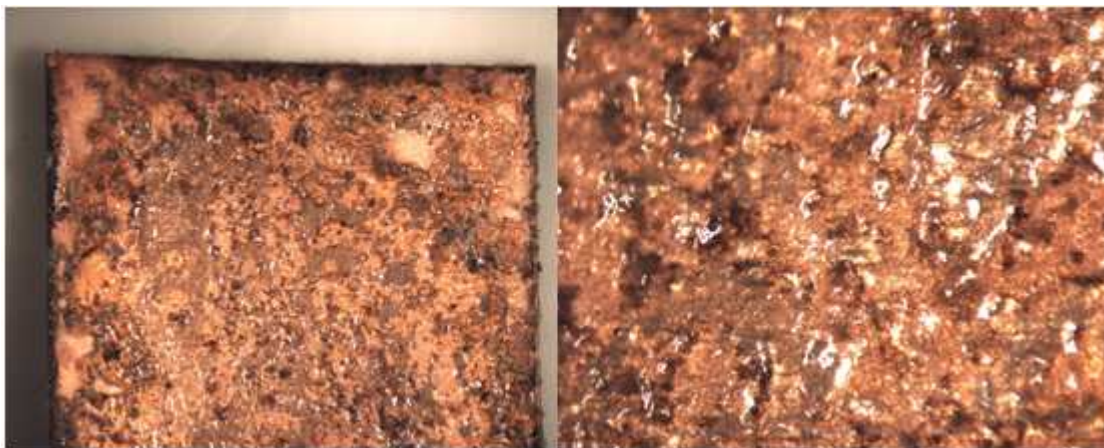
Obr. 62 Nanesená vrstva Sn z elektrolytu s Bis(tributyltin)oxidem před a po žíhání

Pro další nanášení vrstev byl připraven elektrolyt bez SnCl_4 s lastanoxem. Jako elektrolyt byl použit 0,5M LiCl v DMF s 1 ml lastanoxu. Zapojení elektrod bylo stejné jako při předchozím vzorku. Roztok však vykazoval nízkou vodivost. Na počátku bylo napětí 30V a 30mA, do 30 minut však proud poklesl na nulu. Výsledná elektroda je zobrazena na **Obr. 63**, kde je patrné, že došlo k vytvoření pouze velmi tenké vrstvy.



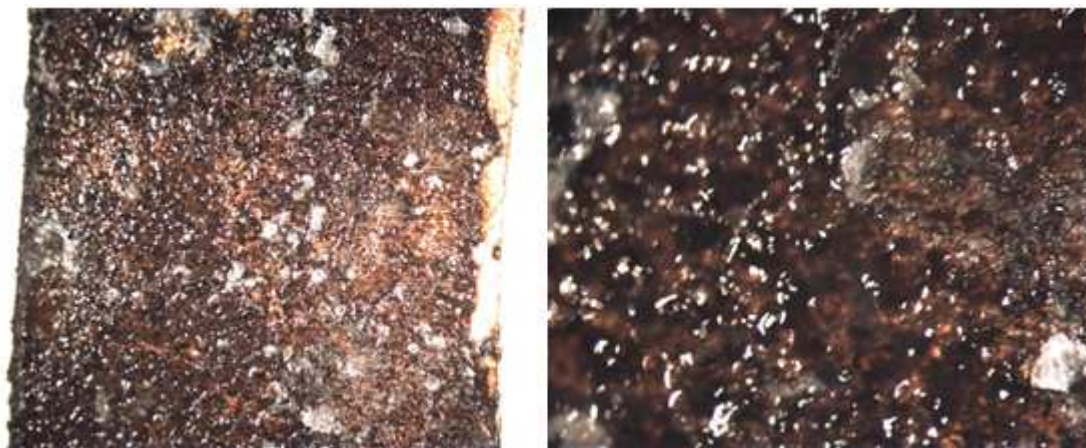
Obr. 63 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x)

Po zvýšení molarity roztoku na 1M LiCl v DMF a navýšení na 5ml Lastanoxu došlo k zvodivění roztoku. Na počátku deposice bylo napětí 30V a proud 600mA. Po 30 minutách bylo napětí 30V a proudu 3mA. Nanesená vrstva na **Obr. 64** netvořila souvislou kovovou vrstvu, ale spíše průhledný gelový povrch.



Obr. 64 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x)

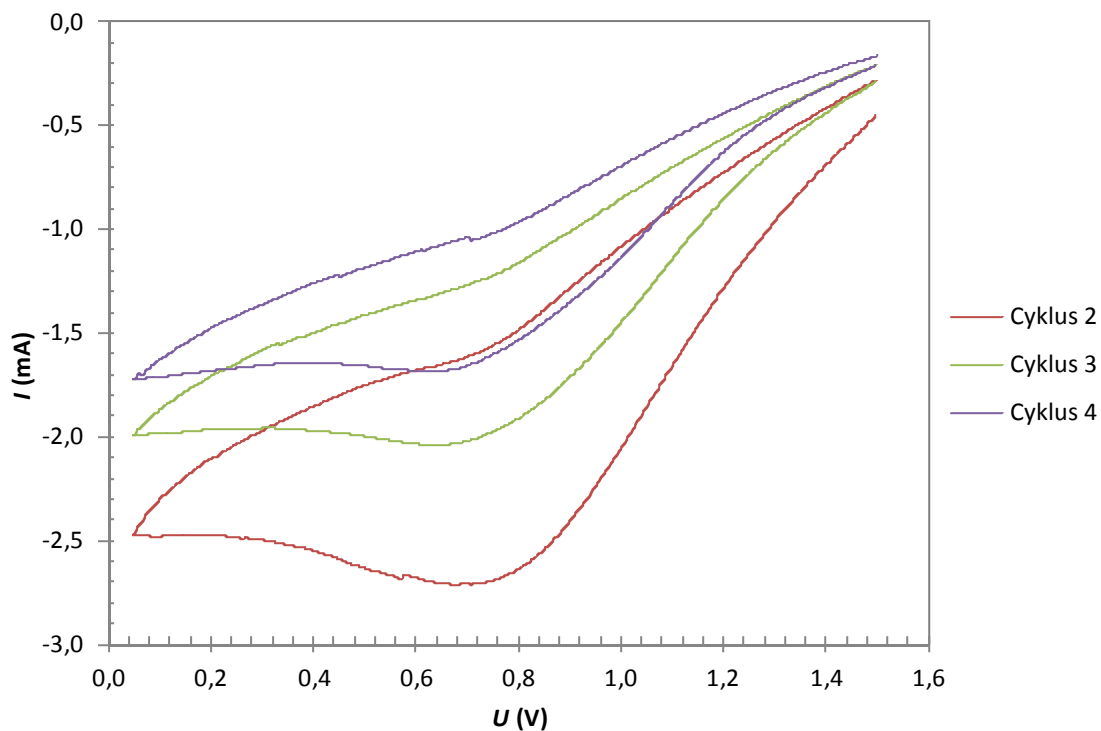
Pro další měření byla pracovní elektroda očištěna přehozením potenciálů o hodnotě 50V a proudu 100mA na 2 minuty opačně a pak znovu 15V a 100mA standardním způsobem.



Obr. 65 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x)

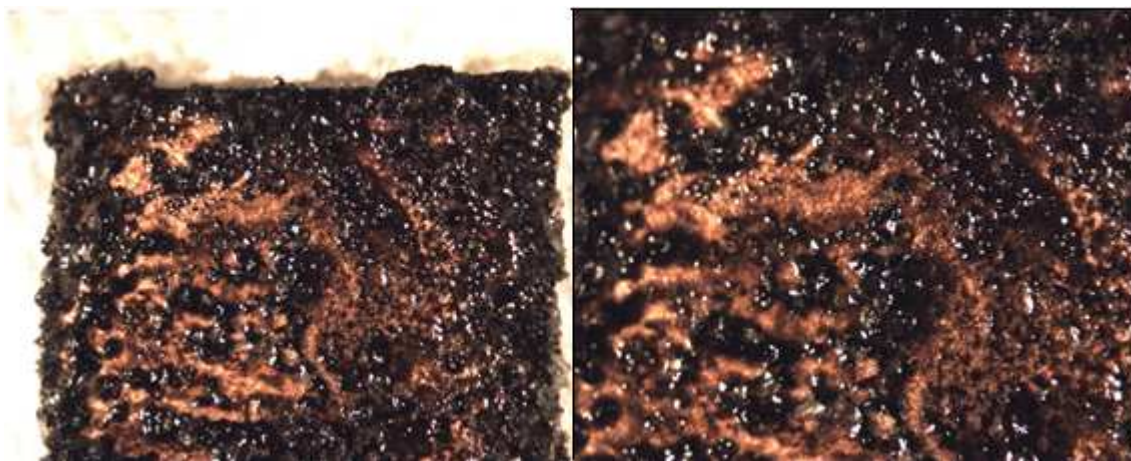
Po uvedené změně potenciálů již došlo k vytvoření vrstvy cínu (**Obr. 65**) pod gelovou vrstvou, která je patrná na **Obr. 64**.

Následně byla elektroda cyklována v rozsahu napětí 0,05 až 1,5V v 0,5M roztoku LiClO_4 v PC. Výsledná cyklická voltametrie je na **Obr. 66**.



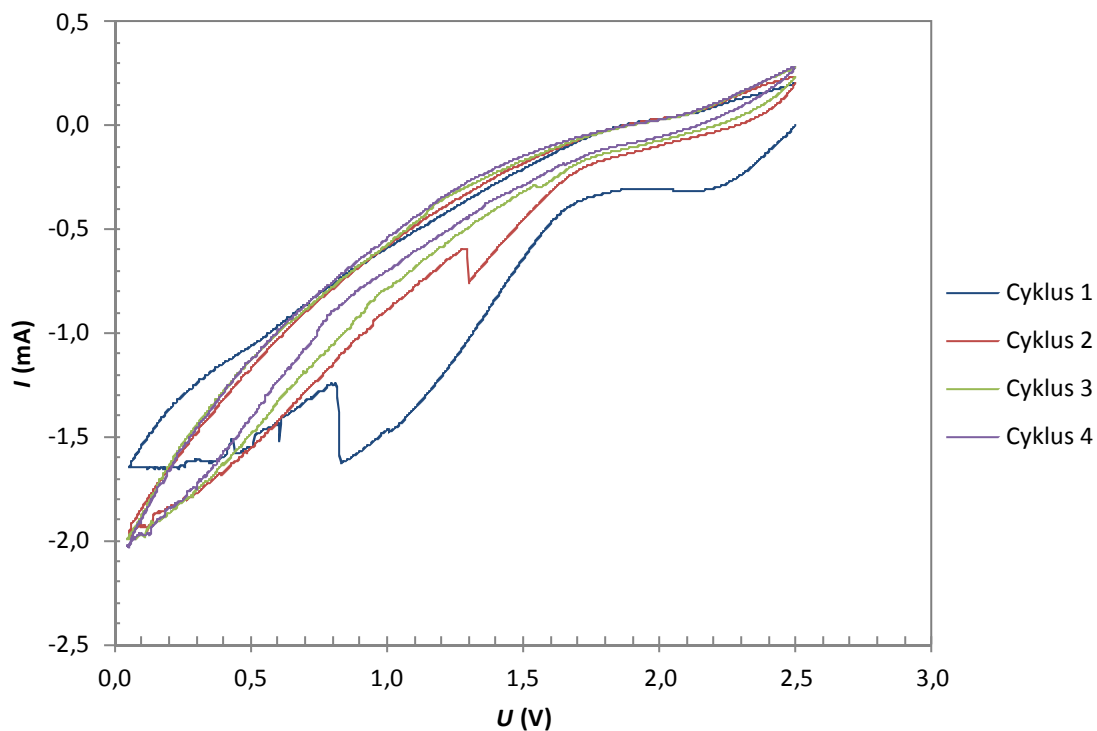
Obr. 66 Cyklická voltametrie nanesené vrstvy Sn z roztoku s lastanoxem

U dalšího vzorku došlo k deposici se stejným elektrolytem, tedy 1M LiCl v DMF s přidání 5ml lantanoxu. Měděná elektroda očištěna v 10% kyselině dusičné. Opačné zapojení z důvodu čištění proběhlo na 2 minuty při 30V a 50mA. Depozice proběhla při 30V po dobu 30 minut, proud záhy klesl na 8mA. Elektrolyt byl také po dobu dopozice promícháván. Nanosená vrstva cínu je patrná na **Obr. 67**



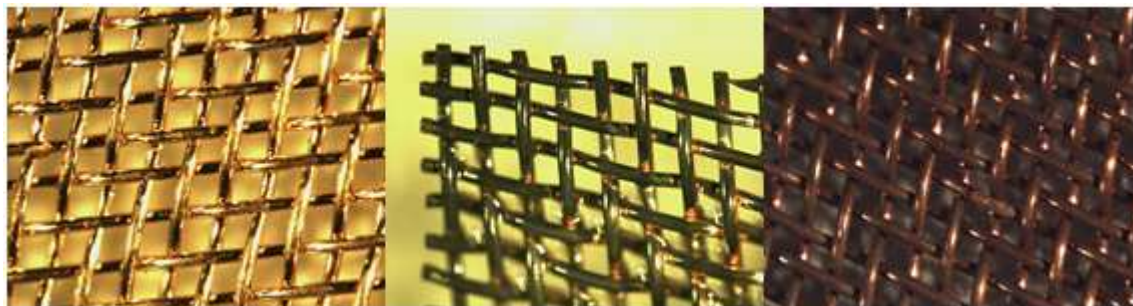
Obr. 67 Fotografie vrstvy Sn z mikroskopu (zvětšení 15x a 20x)

Nanosená vrstva byla proměřena na potenciostatu v rozsahu napětí 0,05-2,5V. Výsledný graf lze vyčíst na **Obr. 68**.



Obr. 68 Cyklická voltametrie nanese vrstvy cínu z roztoku obsahující Lastanox

Účelem dalšího pokusu bylo vyloučení cínu na měděný substrát a následným vyžháním v argonu se pokusit o jeho překrystalizaci. Výsledky ukazují následující obrázky (**Obr. 69**).



Obr. 69 Detail sítě z mikroskopu, čistá měď, nenesená vrstva Sn, vyžhnaná vrstva Sn

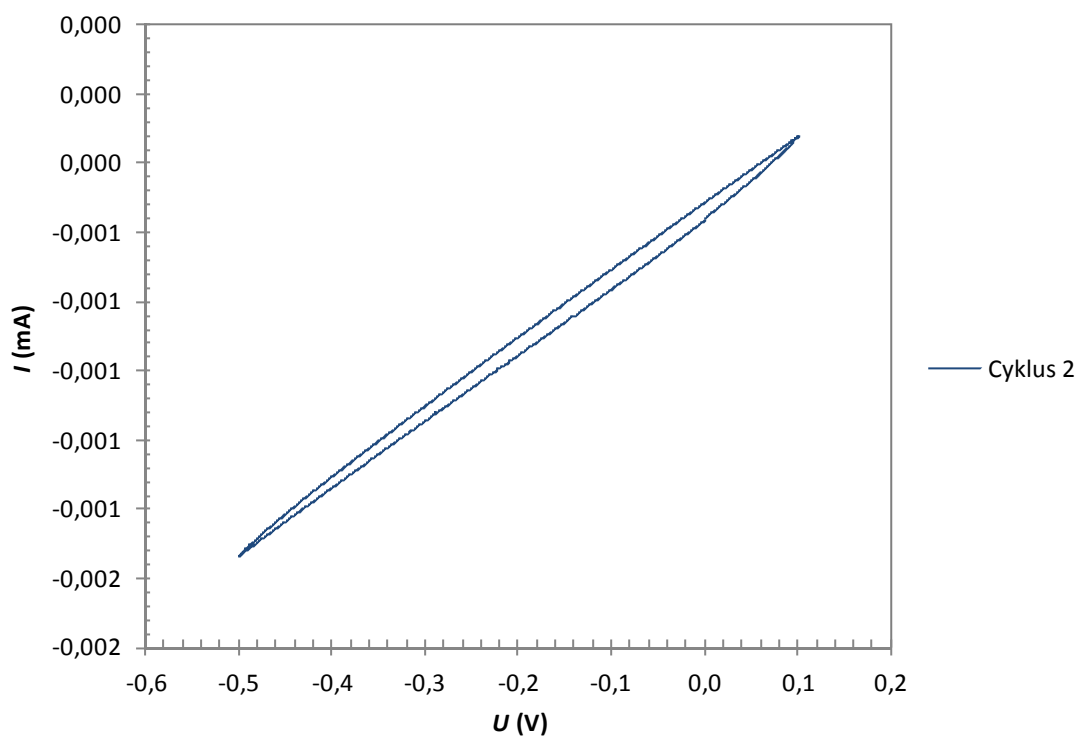
Na této sérii obrázků je zřejmé, že částice cínu se opravdu uchytily na nosné síťce. Jejich tepelné zpracování však bylo neúspěšné.

3.3.3 Naprášené vrstvy cínu

Jako srovnávací měření byly použity vrstvy cínu naprášená na měděnou elektrodu. Jako první byla použita vrstva 100 μm (**Obr. 70**). Elektroda s touto vrstvou byla použita jako pracovní, společně s cínovou protielektrodou a referenční elektrodou v tříelektrodovém zapojení. Měření proběhlo v elektrolytu 0,2M DMC-LiBF₄. Průběh cyklické voltametrie je znázorněn na **Obr. 71**.



Obr. 70 Naprášená vrstva cínu 100 μm – fotografie z mikroskopu (zvětšení 13,5x a 20x)



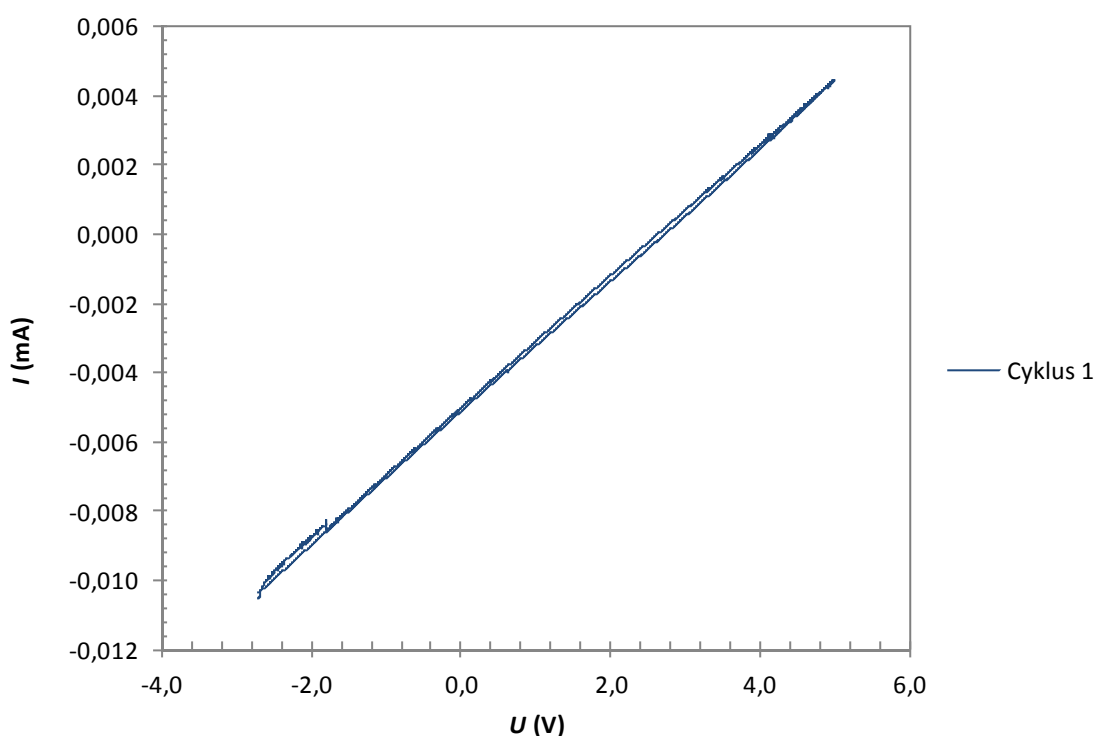
Obr. 71 Cyklická voltametrie vrstvy naprášené 100 μm vrstvy cínu – cyklus 2

Cyklická voltametrie naprášené vrstvy 100 μm vrstvy cínu na **Obr. 71** vykazuje velmi nízkou elektrochemickou aktivitu.

Pro proměření 200 μm vrstvy (**Obr. 72**) byl použit stejný elektrolyt a to 0,2M LiBF₄ v DMC. Jako pracovní elektroda byla použita naprášená vrstva cínu a jako protielektróda s referenční elektrodou lithium. Měření proběhlo v dryboxu.



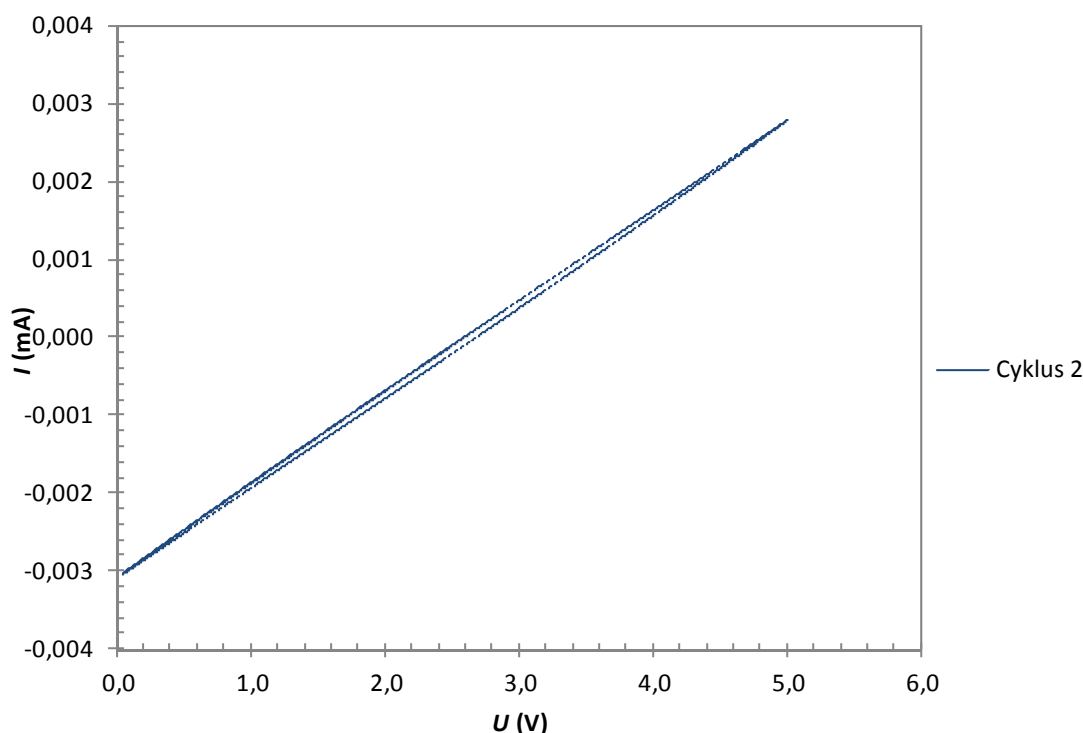
Obr. 72 Naprášená vrstva cínu 200 μm – fotografie z mikroskopu (zvětšení 14x a 20x)



Obr. 73 Cyklická voltametrie vrstvy naprášené 200 μm vrstvy cínu – cyklus 1

Cyklická voltametrie vrstvy o tloušťce 200 μm na **Obr. 73** se příliš neliší od předchozí 100 μm vrstvy.

V níže uvedeném pokusu došlo k zahřátí nanesené 100 μm vrstvy cínu na 60°C po dobu dvou hodin. Měření proběhlo v dryboxu v elektrolytu 0,2M LiBF_4 v DMC. Jako pracovní elektroda byla použita naprášená elektroda, jako protielektroda kovové lithium.



Obr. 74 Cyklická voltametrie zahřáté naprášené vrstvy cínu.

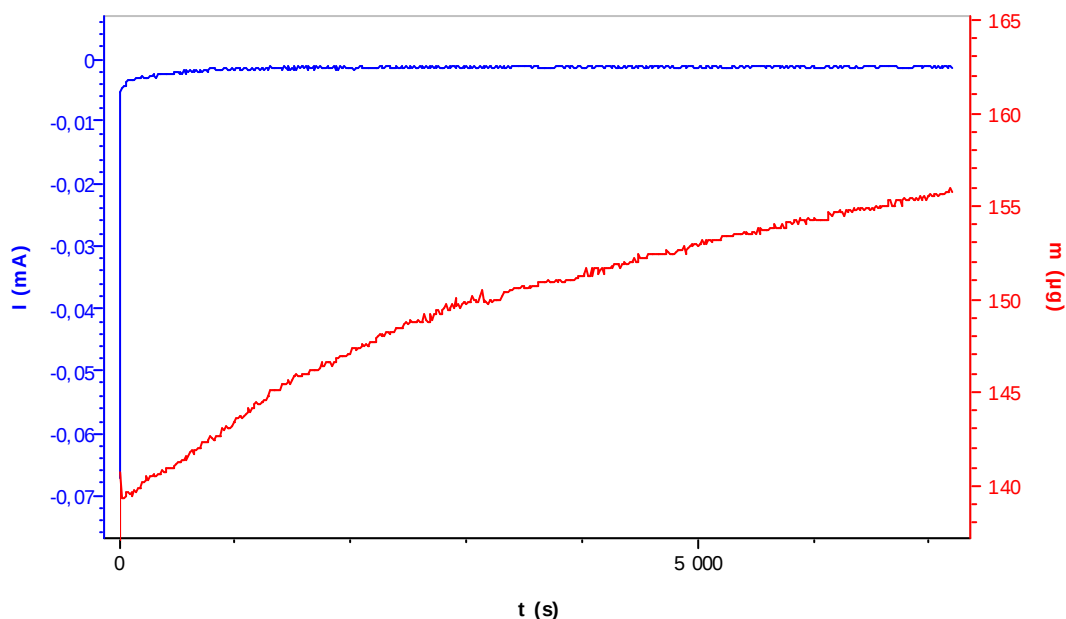
Podle **Obr. 74** je zřejmé, že mírné ohřátí mělo na průběh voltametrické křivky jistý vliv a že napařovaná vrstva patrně získala kompaktnější texturu nutnou k vyvolání elektrochemické interkalační reakce. Tloušťka naprášené vrstvy však nestačí k řádné činnosti jako lithiová katoda.

Podle těchto výsledků je tedy možno potvrdit, že takto vytvořené vrstvy částečně pracují jako interkalační elektrody. Uvedené složení elektrolytů umožnilo překonat poměrně vysoký odpor lázně a s tím dosáhnout trochu většího proudu.

3.3.4 Depozice cínu s využitím EQCM

Pro zjištění nárůstu hmotnosti při elektrodpozici bylo využito EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Uvedené váhy mají výhodu ve vysoké citlivosti i v oblastech tenkých vrstev. Pro krystal s frekvencí 5 MHz platí, že citlivost je $56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ a je možné zaznamenávat změny frekvence menší než je 1 Hz. [51; 60; 61]

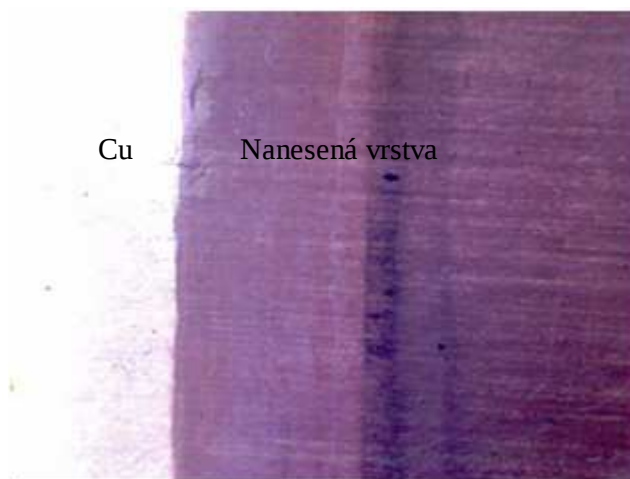
U vzorku byla použita hlavice EQCM jako pracovní elektroda a cín pro protielektrodu a referenční elektrodu. Elektrolyt obsahoval 4ml SnCl_4 v 1,37g NH_4F s 2ml CH_3OH v 74ml $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Napětí proti referenční elektrodě dosahovalo hodnot 4V.



Obr. 75 Průběh proudu (modrá) a hmotnosti (červená) v závislosti na čase

Na **Obr. 75** je patrná závislost proudu na stoupající hmotnosti nanesené vrstvy. V průběhu depozice došlo k vyloučení 15 µg vrstvy.

Následující vzorek obsahoval opět pracovní EQCM elektrodu a dvě cínové protielektrody. Složení elektrolytu bylo 2ml SnCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ s 2ml SnCl_4 , 1ml CH_3OH a 37ml $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

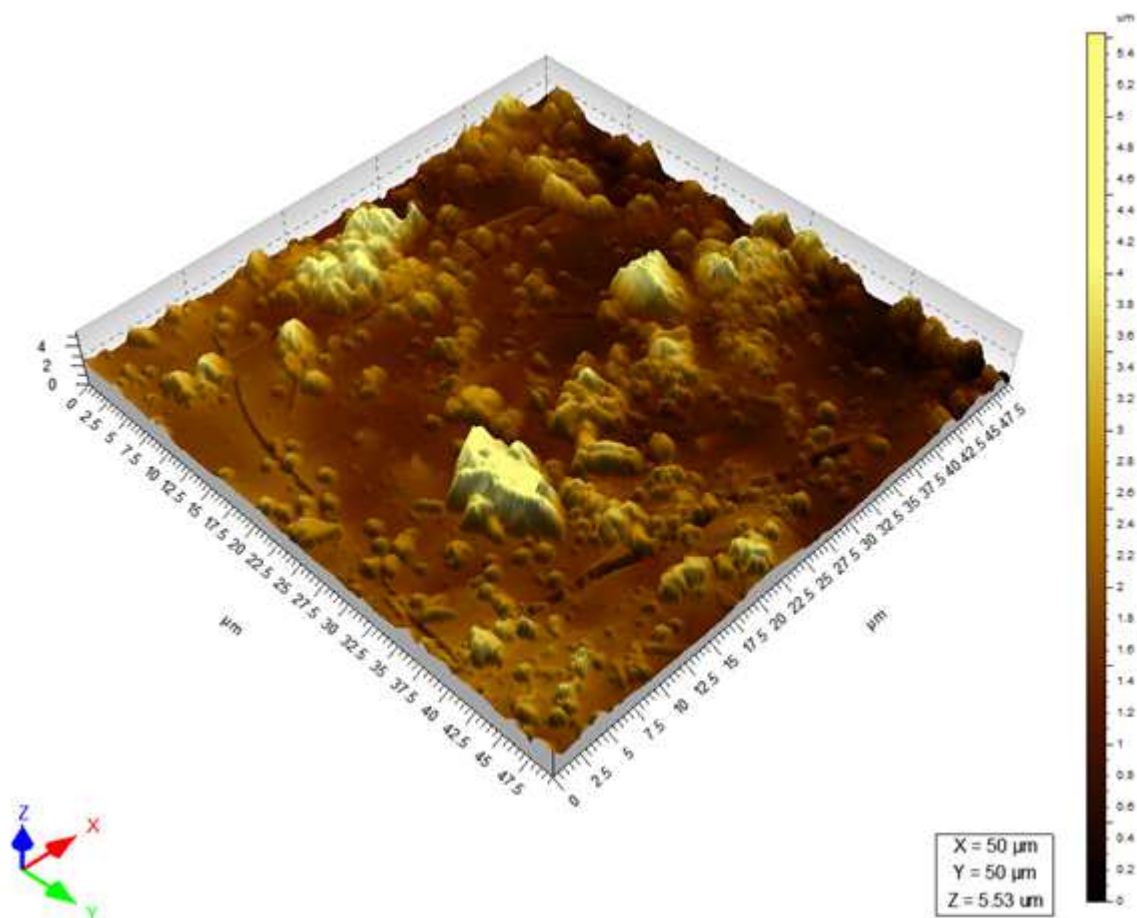


Obr. 76 Nanesená vrstva cínu na měděném podklad [62]

Nárůst hmotnosti a tudíž depozice cínu, je přímo znatelná na grafu č. **Obr. 75**.

Za dobu 2 h došlo k vytvoření vrstvy 2 cm² (obě strany elektrody) s hmotností 16 µg. Na **Obr. 76** je vidět přechod z čisté měděné vrstvy na vrstvu s cínem.

Pro AFM mikroskopii byl nadeponován vzorek z elektrolytu obsahující 300 μl SnCl_4 a 7ml 0,1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ při napětí 4V. U elektrod byla použita měď na pracovní elektrodu a dvě cínové protielektrody.

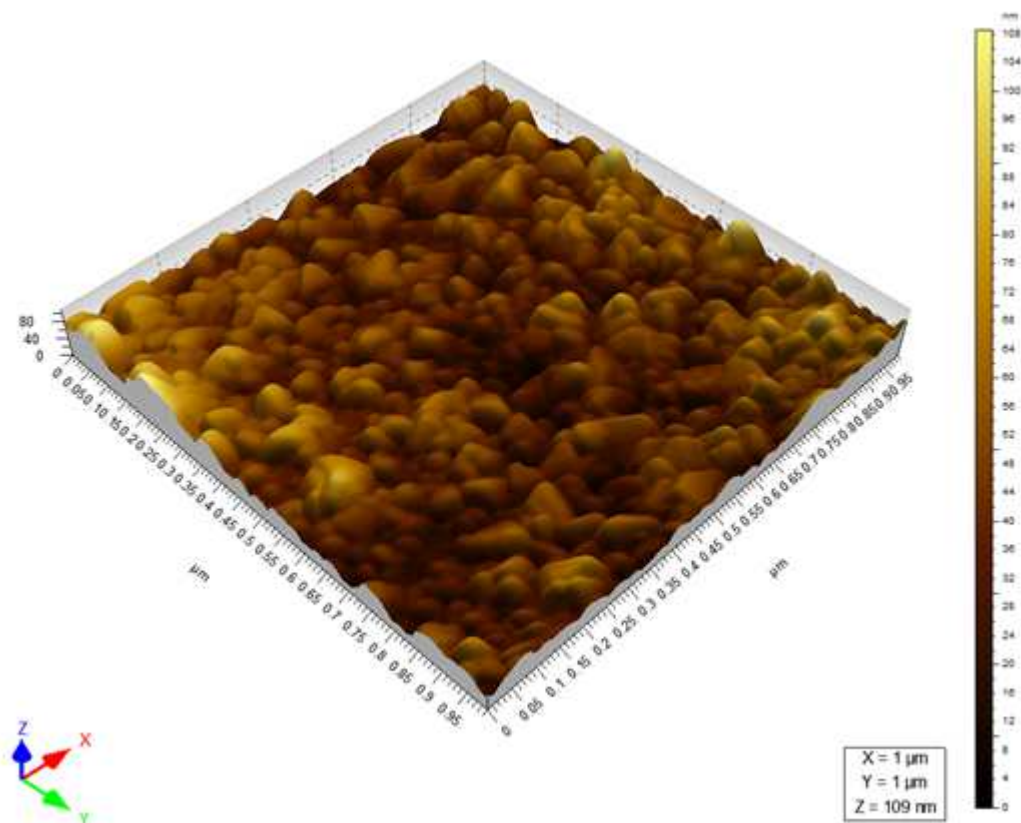


Obr. 77 AFM mikroskopie vrstvy cínu z roztoku SnCl_4 v $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

plocha 50x50 μm

Na **Obr. 77** je jasně patrný povrch nanesené vrstvy snímáný hrotem AFM mikroskopu. Veliké množství menších krystalků je v některých oblastech zaměněno za větší seskupení vyšších výstupků.

Druhý vzorek pro měření na AFM mikroskopii měl stejné složení elektrod jako první. Elektrolyt obsahoval 300 μl SnCl_4 a 7ml 1M $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ + $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. Napětí bylo nastaveno na 4V.



Obr. 78 AFM mikroskopie vrstev cínu z SnCl_4 v $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ s $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

plocha 1x1 μm

Snímek z AFM mikroskopie na **Obr. 78** menšího vzorku o ploše 1x1 μm vykazuje větší homogenitu, než předchozí vzorek na **Obr. 77** ve složení SnCl_4 v $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$.

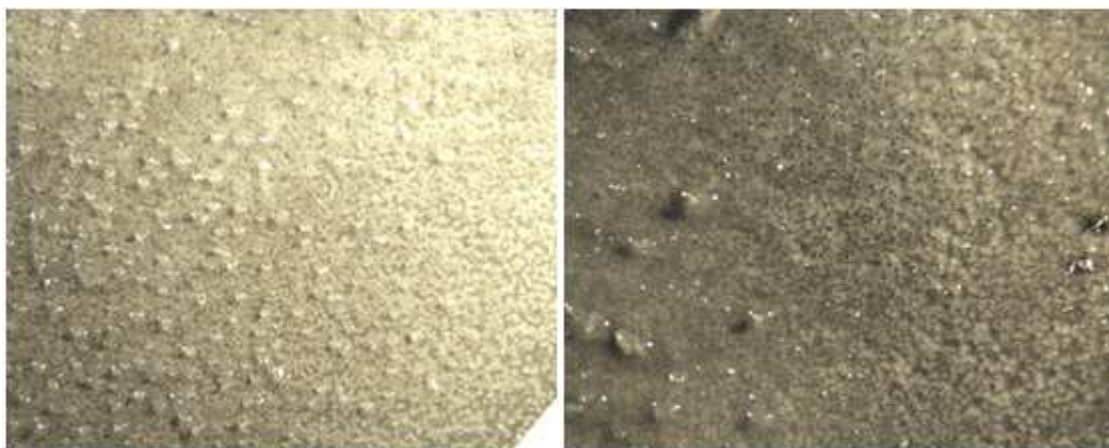
3.4.1 Sestrojení elektrochemické cely

Pro simulaci elektrochemického článku byl i u cínu vytvořena cela EL-CELL. Depozice probíhala z části (20 ml) elektrolytu celkově obsahujícího 1g LiCl s 1,5g TECH a 50 ml DMFO. V rukavicovém boxu byly do tohoto elektrolytu přidány 1,3ml SnCl_4 . Na laboratorní zdroji byly nastaveny parametry 2V, 30mA a 30 minut. Nanesená vrstva je zobrazena na **Obr. 79**



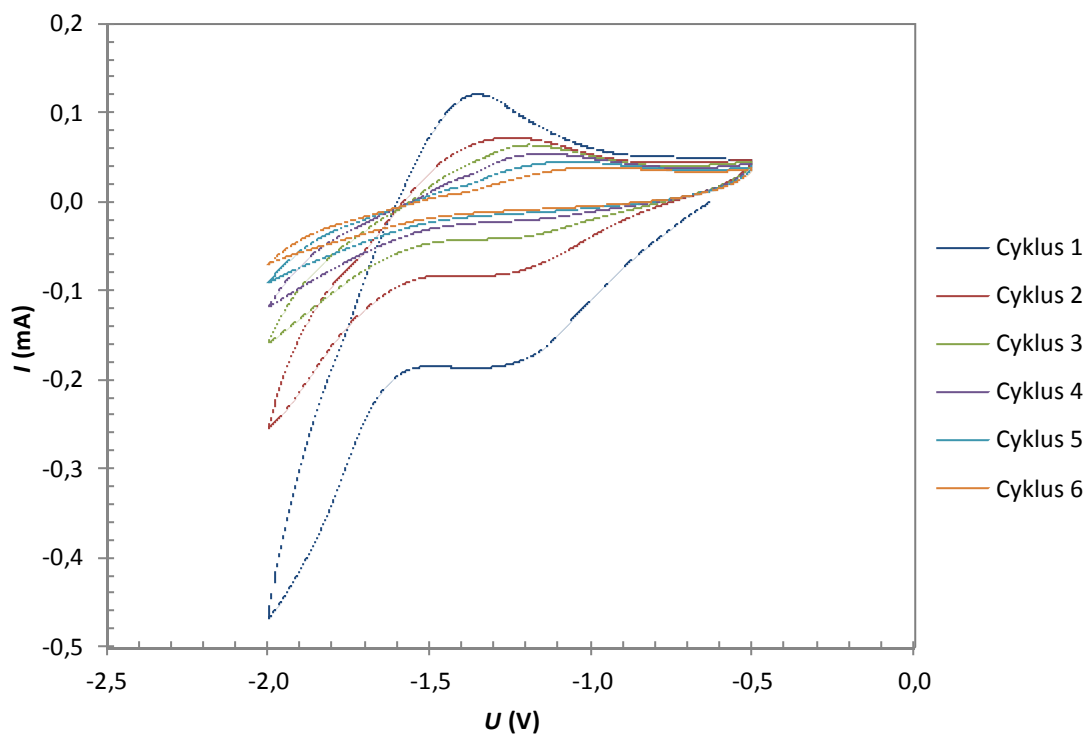
Obr. 79 Nanesená vrstva cínu pro elektrochemickou celu

Uvedenými parametry se podařilo vytvořit velmi homogenní vrstvu cínu. Fotografie této vrstvy z mikroskopu (**Obr. 80**) odhalují patrné malé částičky.



Obr. 80 Fotografie vrstvy cínu pro elektrochemickou celu (zvětšení 15x a 20x)

Elektrochemická cela byla kromě pracovní deponované vrstvy doplněna ještě o protielektrodu LiCO_2 , separátor a 190 μl elektrolytu 1M LiPF_6 v EC:DMC v poměru 1:1. Cela byla napojena na přístroj BioLogic a elektroda byla proměřena cyklickou voltametří v rozsahu napětí od -2 do -0,5V. Výsledek měření znázorňuje **Obr. 81**.



Obr. 81 Cyklická voltametrie vrstvy cínu v elektrochemické cele

Na uvedené cyklické voltametrii lze vidět postupný kapacity vlny tvořené interkalací cínu. Vzhledem k velké nestálosti při cyklování bylo upuštěno od vyhodnocování poměru atomů lithia a počtu atomů cínu z voltametrických křivek.

3.4.2 Dílčí závěr depozice cínu

Z uvedených měření je patrné, že z lastanoxu lze vytvořit vrstvu, ale její kapacita v průběhu cyklování výrazně klesá. Z tohoto důvodu se upustilo od výpočtu náboje integrací.

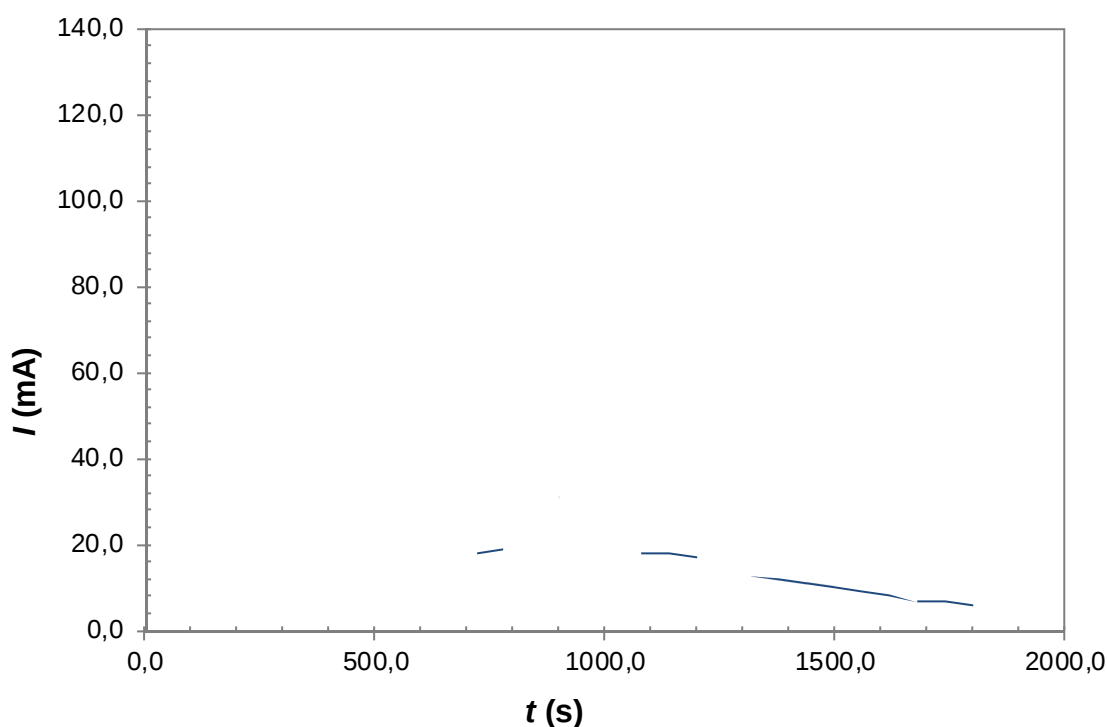
3.5 Depozice křemíku

3.5.1 Depozice křemíku bez ochranné atmosféry

Pro měření byl použit roztok SiCl_4 a $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ rozpuštěný v EC-DMC. K vytvoření homogenního roztoku byla použita magnetická míchačka. Ze zdroje napětí bylo odebíráno 30 V a připojeno kladným pólem na Cu elektrodu a záporným pólem na referenční Pt elektrodu. Proud procházející sestaveným obvodem byl měřen za pomoci připojeného multimetru. Přesné parametry vzorku jsou znázorněny v **Tab. 3**

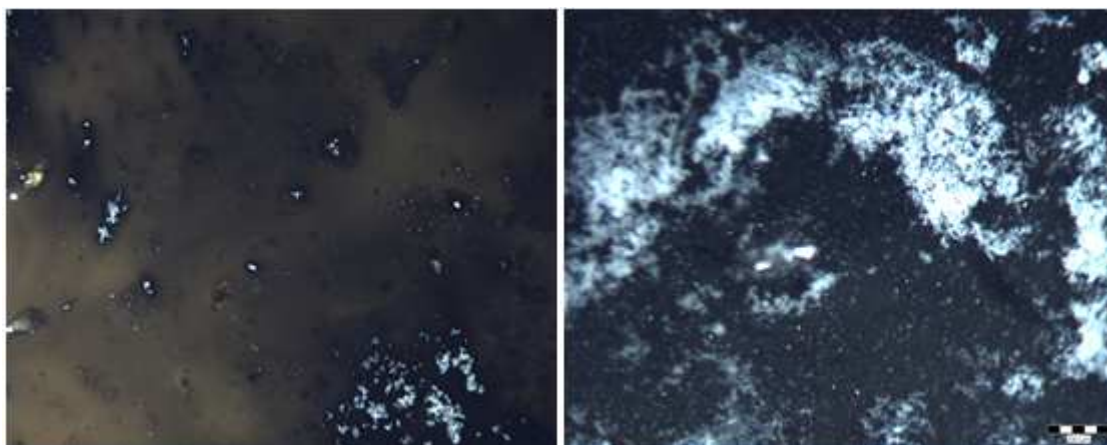
Tab. 3 Parametry měření depozice Si

Elektrody	Cu (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	5 ml SiCl_4 v 1M LiClO_4 v PC
Depozice	30V



Obr. 82 Průběh proudu pro depozici Si z SiCl_4 v 1M LiClO_4 v PC

Na **Obr. 82** je vidět klesající proud v závislosti na čase při depozici křemíku z roztoku.



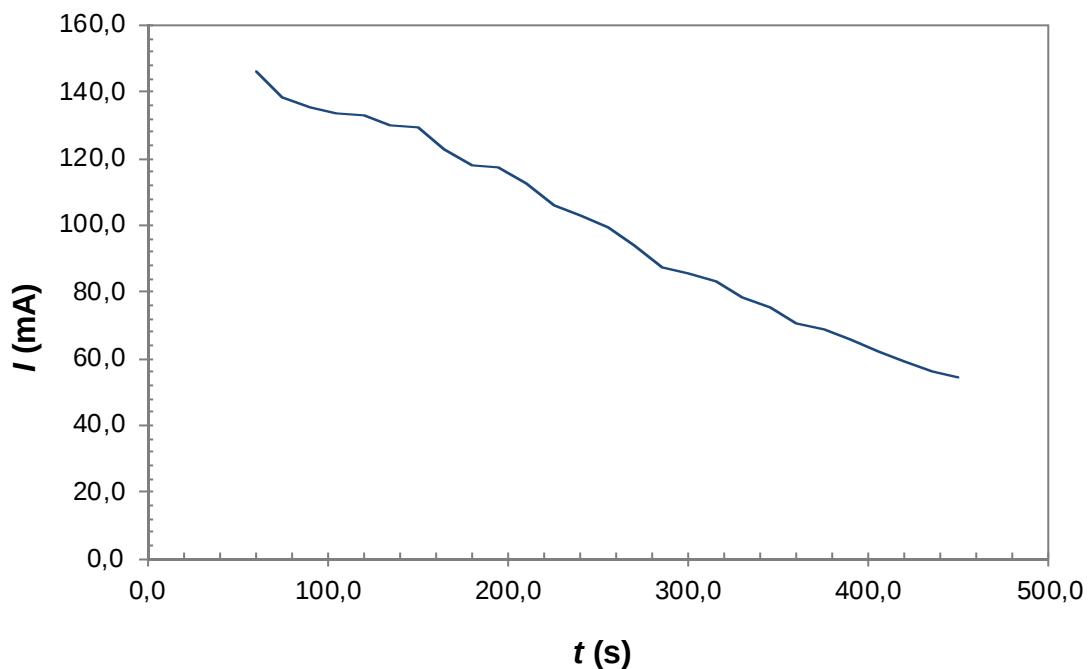
Obr. 83 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si z 1M LiClO₄ v PC (zvětšení 15x a 20x)

Na mikroskopických fotkách (**Obr. 83**) lze pozorovat nanesenou křemičitou vrstvu jakožto stříbrný povlak pod vrstvou gelu, který je způsoben použitím organického rozpouštědla – propylenkarbonátu, jenž tyto gelové povlaky vytváří.

Pro porovnání byl druhého vzorku použit rozdílný elektrolyt obsahující (C₂H₅)₄NBF₄ a EC:DMC. Přesné parametry vzorku jsou patrné z **Tab. 4**.

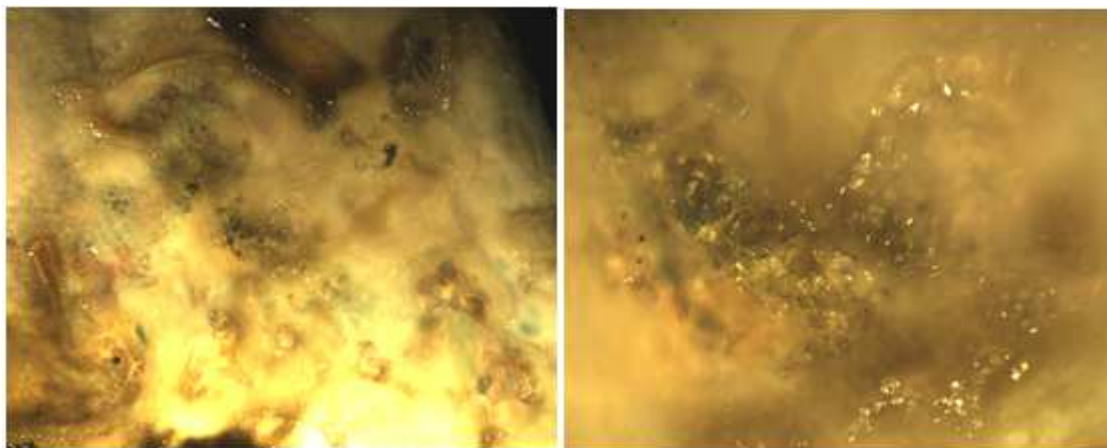
Tab. 4 Parametry depozice křemíku z SiCl₄ v roztoku (C₂H₅)₄NBF₄ v EC:DMC

Elektrody	Cu (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	5 ml SiCl ₄ v 2,71g (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ v 25 ml EC:DMC (1:1)
Depozice	30V



Obr. 84 Průběh proudu pro depozici Si

Na **Obr. 84** je klesající proud v závislosti na čase při depozici Si z SiCl₄ v 0,5M (C₂H₅)₄NBF₄ v EC:DMC (1:1hm)

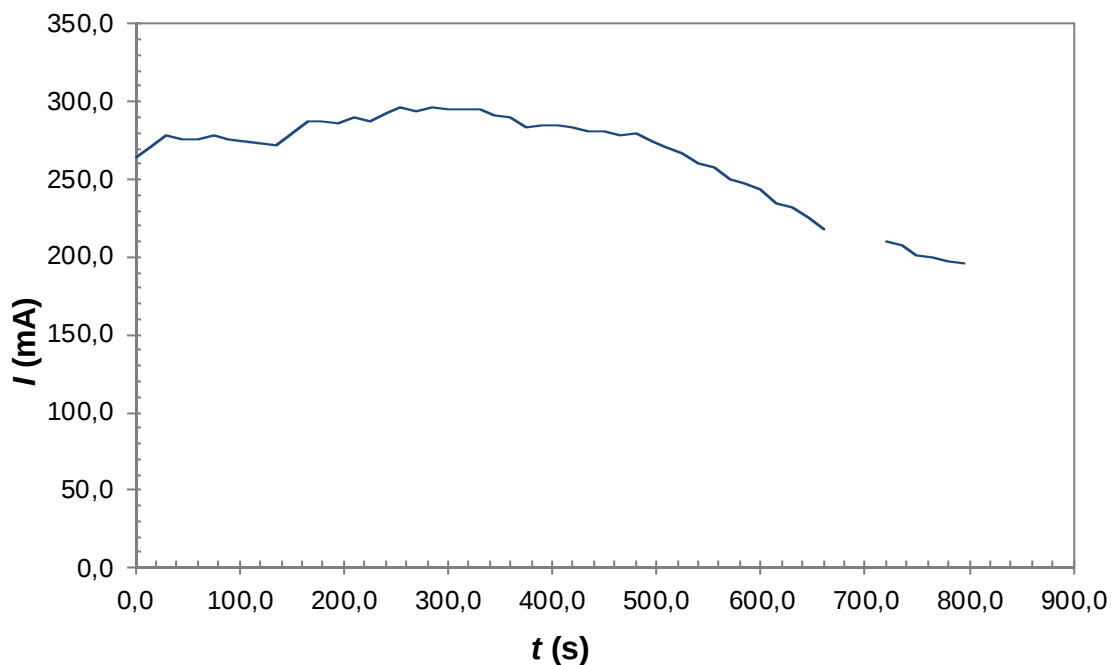


Obr. 85 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si z SiCl_4 v 0,5M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC
(zvětšení 15x a 20x)

Přítomnost soli $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ nahrazující LiClO_4 z předchozího měření rapidně navýšila vodivost roztoku. Pro další měření byl změněn druh substrátu na odleptaný niklový plech se schopností lepší implementace Si iontů na povrch substrátu. Nastavení měření vzorku rozepsáno v **Tab. 5**.

Tab. 5 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu

Elektrody	Ni (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	5 ml SiCl_4 v 1,08g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v 5 ml EC:DMC (1:1)
Depozice	30V



Obr. 86 Průběh proudu pro depozici Si na niklu z SiCl_4 v 0,5M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC



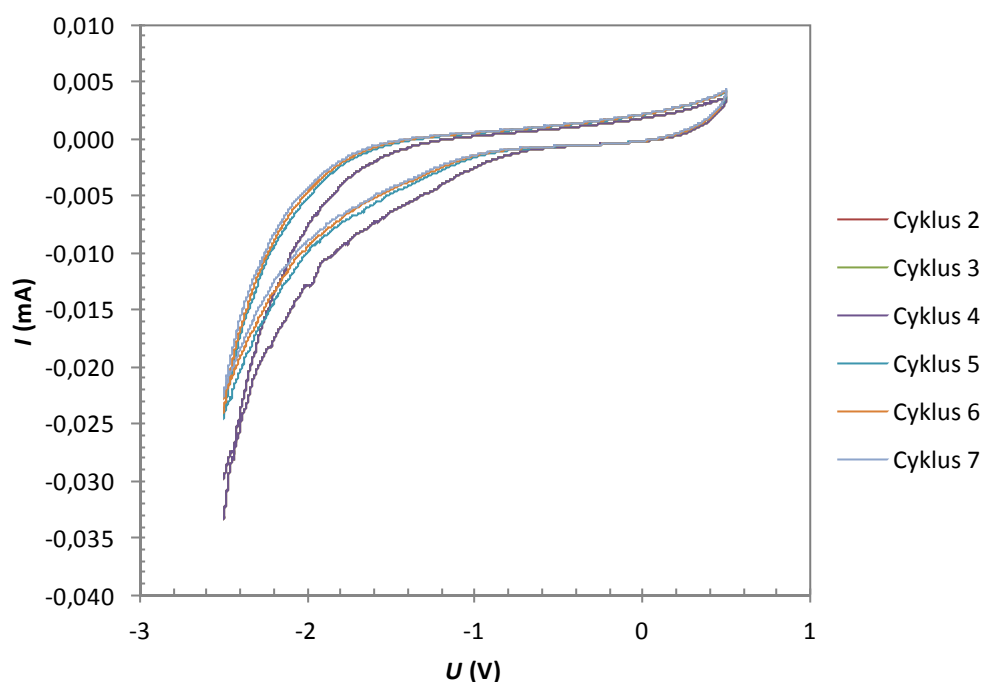
Obr. 87 Fotografie z mikroskopu vrstvy Si na niklu z SiCl_4 v 0,5M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC (zvětšení 15x a 20x)

V tomto experimentu došlo k viditelnému nanesení Si vrstvy na niklový substrát. Proces lze označit jako úspěšný, co se týče nanesení vrstev křemíku, avšak mírná oxidace (tmavnutí povrchu) vrstev patrná na niklovém substrátu je způsobena přítomností vzdušné vlhkosti.

Pro zjištění účinku SiCl_4 došlo k změření cyklické voltametrie ve dvou vzorcích s rozdílem pouze zmíněného chloridu. Nastavení vzorku bez SiCl_4 je patné z **Tab. 6** a příslušná cyklická voltametrie je zobrazena na **Obr. 88**.

Tab. 6 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu – bez SiCl_4

Elektrody	Ni (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	1,08g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v 5 ml EC:DMC (1:1)

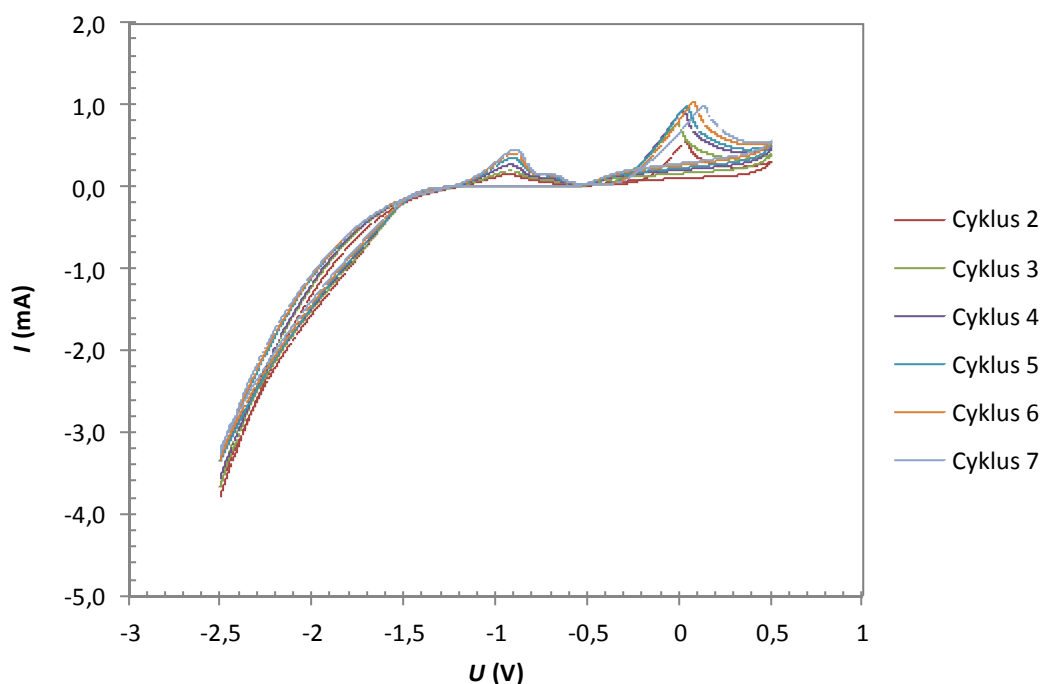
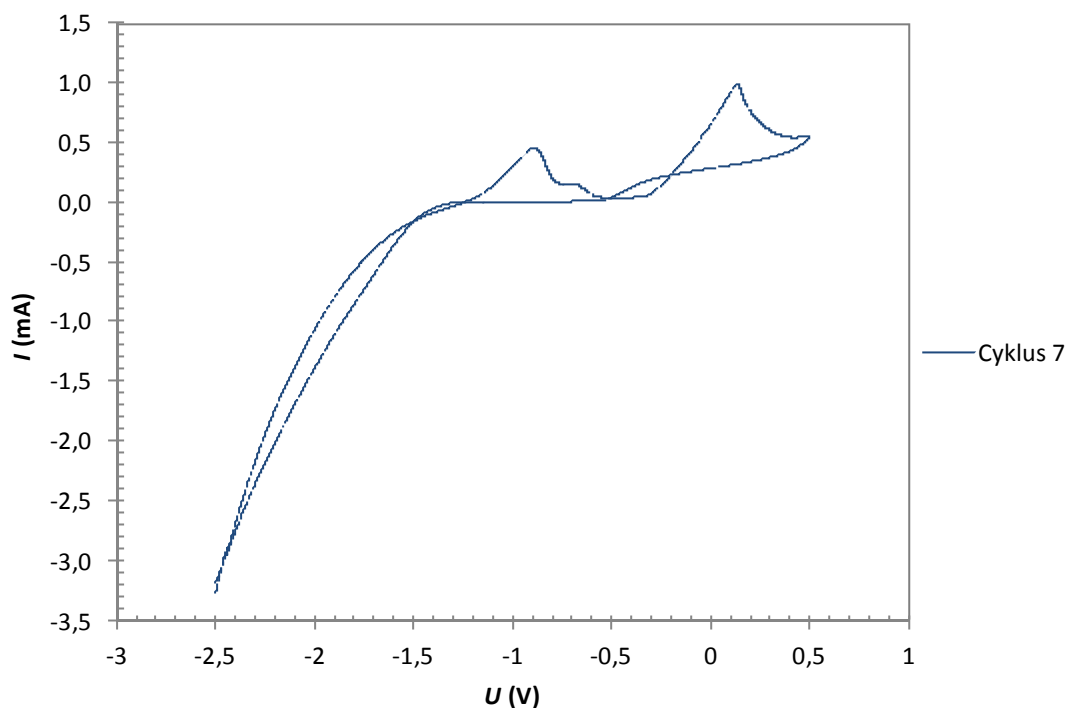


Obr. 88 Cyklická voltametrie pro 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC bez SiCl_4 – cyklus 2 až 7

U následující **Tab. 7** a **Obr. 89** (**Obr. 90**) bylo přidáno oproti předchozímu vzorku 5ml SiCl_4 .

Tab. 7 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu – **vliv SiCl_4**

Elektrody	Ni (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	5ml SiCl_4 + 1,08g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v 5 ml EC:DMC (1:1)


Obr. 89 Cyklická voltametrie roztoku SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 2-7

Obr. 90 Cyklická voltametrie roztoku SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 7

Graf CV u samotného elektrolytu (**Obr. 88**) nevykazuje téměř žádnou elektrochemickou aktivitu – žádné peaky (vrcholy) značící nárůst proudu a tudíž vznikající elektrochemickou

reakci, což odpovídá teoretickým poznatkům. Avšak přidáním vodivé složky (SiCl_4) dochází k elektrochemickým reakcím viditelným při potenciálech $-0,8$ V a $0,14$ V na grafech CV (**Obr. 89** a **Obr. 90**). Při potenciálu $-2,2$ V se vytváří vrstva Si na niklovém substrátu (pravděpodobně Si nebo SiO_2), přičemž tato vrstva se odbourává při elektrochemických reakcích probíhajících při potenciálech okolo $-0,9$ V a $+0,4$ V.

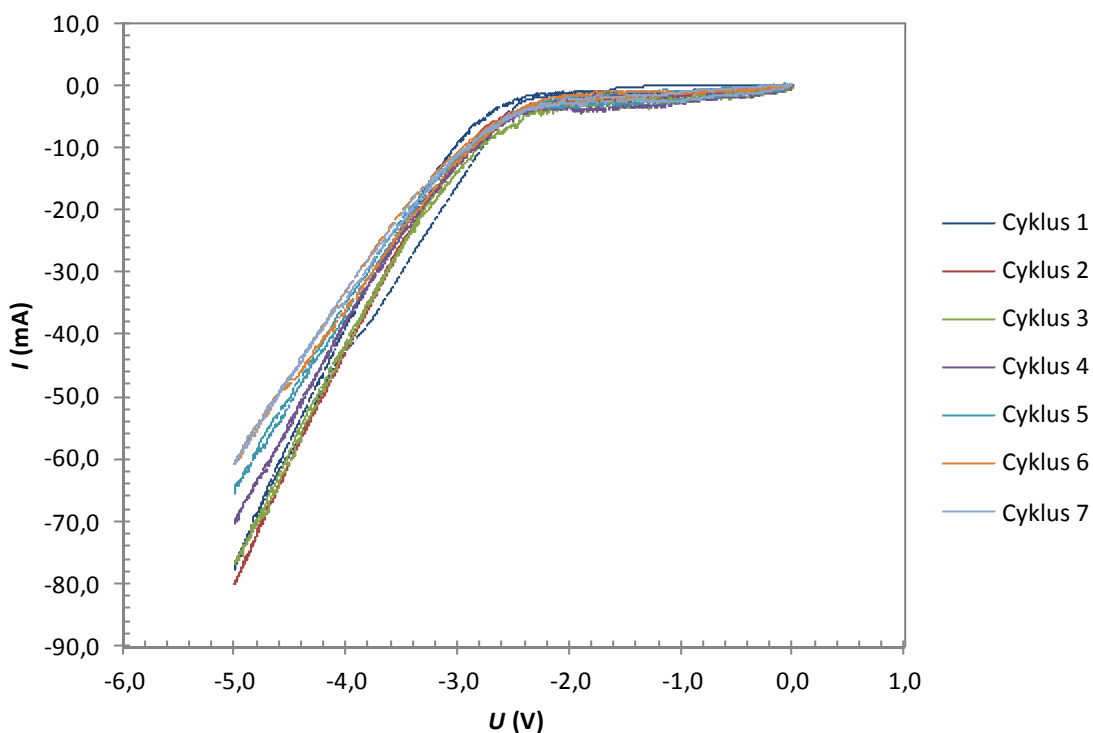
3.5.2 Depozice Si v inertní atmosféře

Pro zlepšení okolní atmosféry při nanášení tenkých vrstev Si bylo pro další měření použito rukavicového boxu. Do rukavicového pytle byl napuštěn dusík, který byl vysoušen přes Silikagel. Tato dehydratující směs byla s NaHCO_3 a molekulárním sítem vložena také přímo do pytle. Všechny tyto úkony měly za účel vytvořit co nejlepší atmosféru pro měření. Jako elektrody byly použity materiály Cu pro pracovní elektrodu, Pt pro referenční elektrodu a C pro protielektrodu. Z elektrolytů bylo využito roztoku SiCl_4 s $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, LiPF_6 nebo LiClO_4 všechny rozpuštěny v EC-DMC (1:1). K vytvoření homogenního roztoku byla použita magnetická míchačka, která byla vložena zespodu pod rukavicový box. Pro zdroj napětí byl použit systém BioLogic.

U následujících dvou vzorků byl opět proměřen vliv SiCl_4 v elektrolytu $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC. **Tab. 8** společně s **Obr. 91** zobrazují měření bez SiCl_4 , na rozdíl od **Tab. 9** a **Obr. 92**, kde je již SiCl_4 obsaženo.

Tab. 8 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC – bez SiCl_4

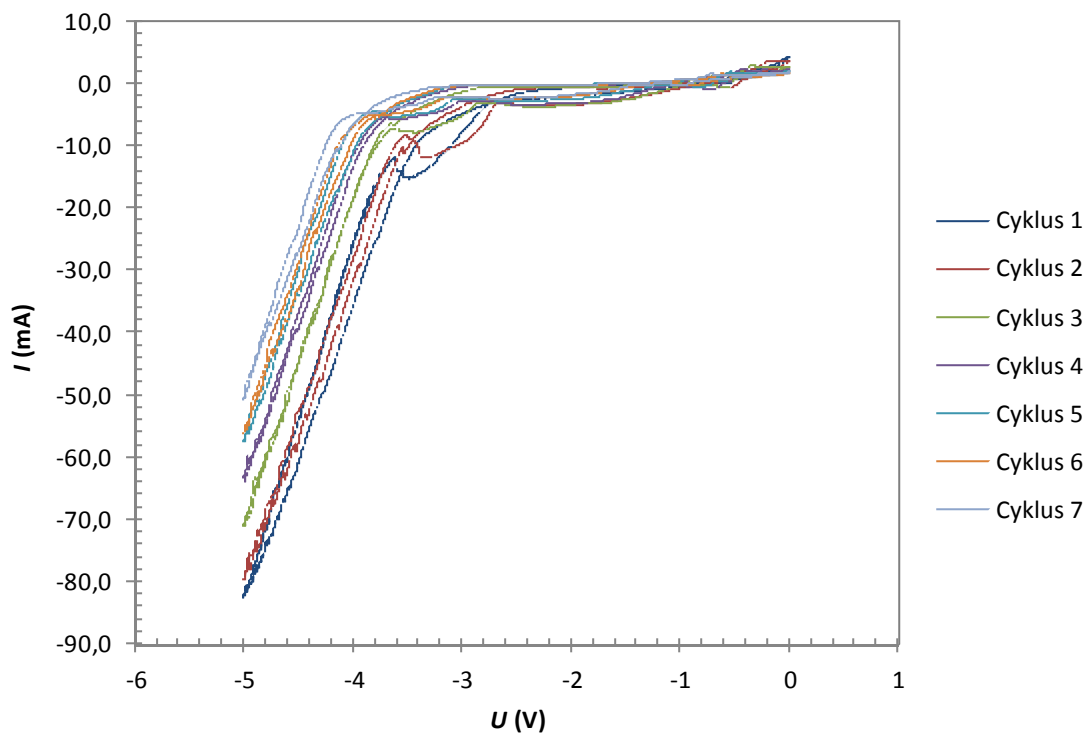
Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v 10 ml EC:DMC (1:1)



Obr. 91 Cyklická voltametrie roztoku 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC, cyklus 1-7

Tab. 9 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC – vliv $SiCl_4$

Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	2,5ml $SiCl_4$ v 7,5 ml 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC (1:1)

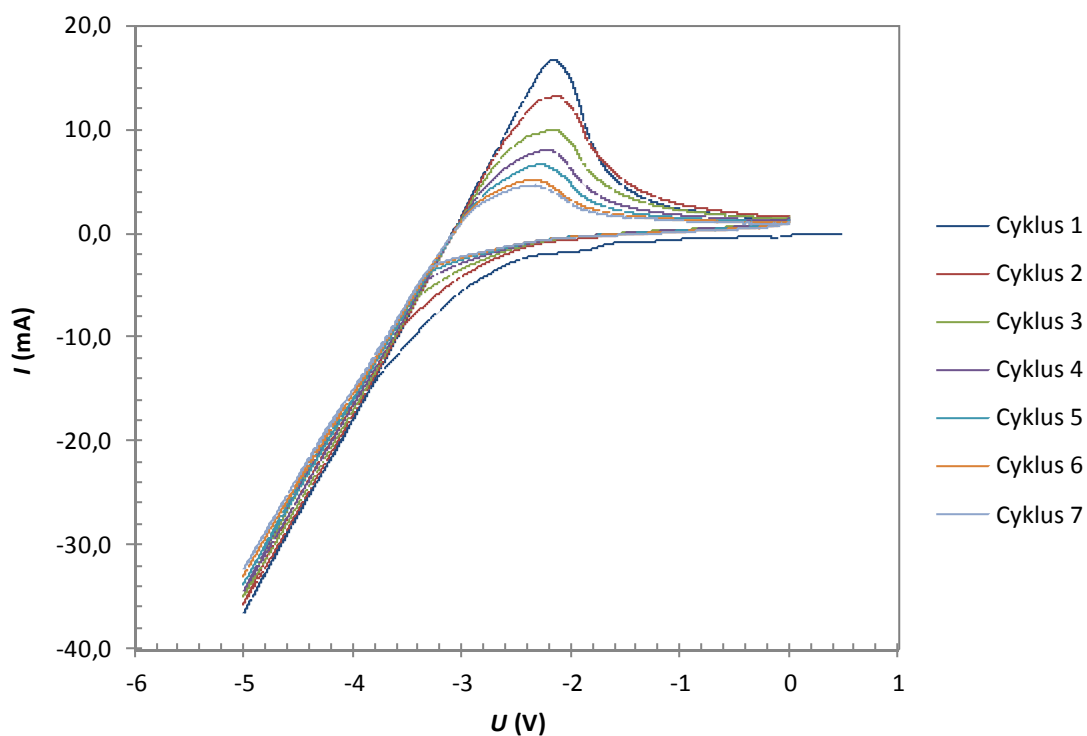
**Obr. 92** Cyklická voltametrie roztoku $SiCl_4$ v 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC, cyklus 1-7

Na grafu je patrná malá vlnka, která v průběhu cyklování mizí a může být považována za interkalaci lithia. Vzhledem k její nestabilitě nebyla podrobena pozdějšímu výzkumu.

Vliv $SiCl_4$ byl proměřen i pro elektrolyt $LiPF_6$.

Tab. 10 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt $LiPF_6$ v EC:DMC (1:1) – bez $SiCl_4$

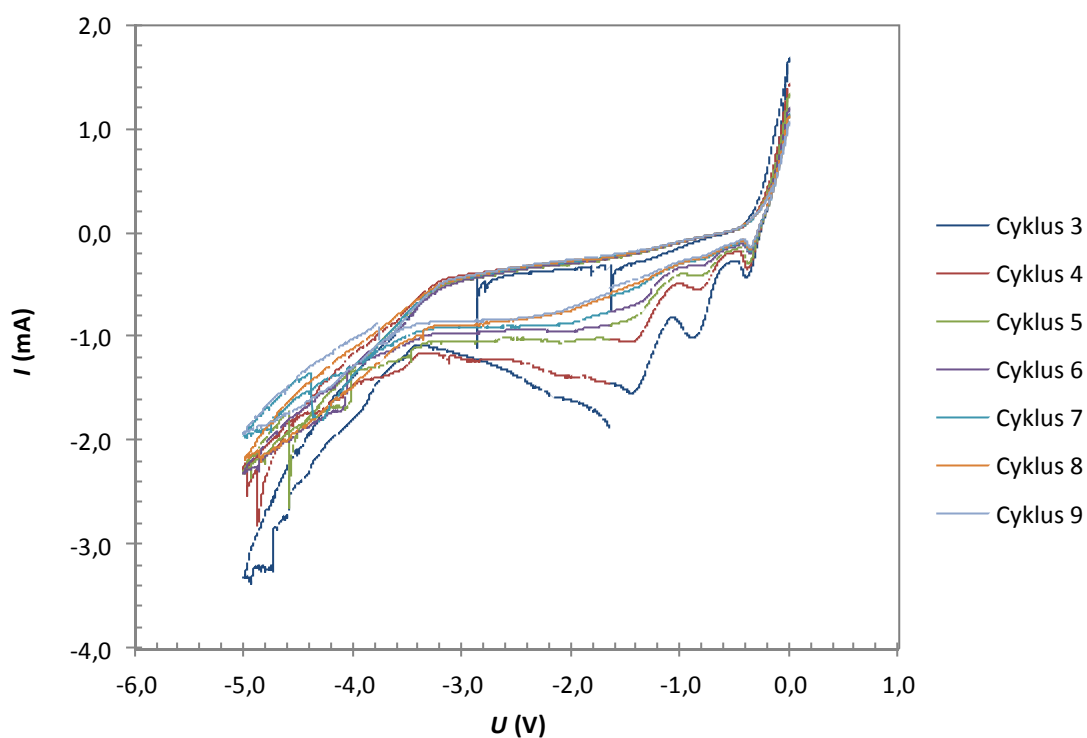
Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	10ml 1M $LiPF_6$ v EC:DMC (1:1)



Obr. 93 Cyklická voltametrie roztoku 1M LiPF₆ v EC:DMC, cyklus 1-7

Tab. 11 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiPF₆ v EC:DMC (1:1) – **živ** SiCl₄

Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	2,5ml SiCl ₄ v 7,5 ml 1M LiPF ₆ v EC:DMC (1:1)



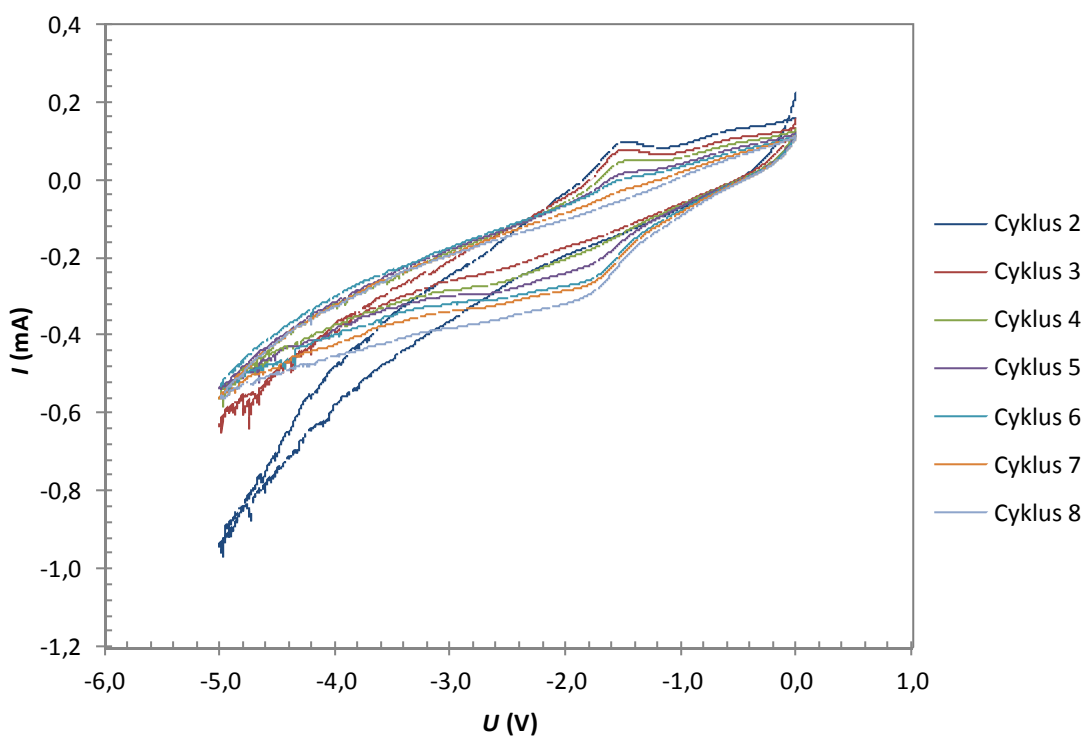
Obr. 94 Cyklická voltametrie SiCl₄ v roztoku 1M LiPF₆ v EC:DMC, cyklus 1-7

Tento graf se od předchozího liší přidávkou SiCl_4 , který vytváří výraznou vlnu v oblasti záporného potenciálu. Její cyklovatelnost je však špatná.

Posledním proměřeným elektrolytem je LiClO_4 .

Tab. 12 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiClO_4 – **bez** SiCl_4

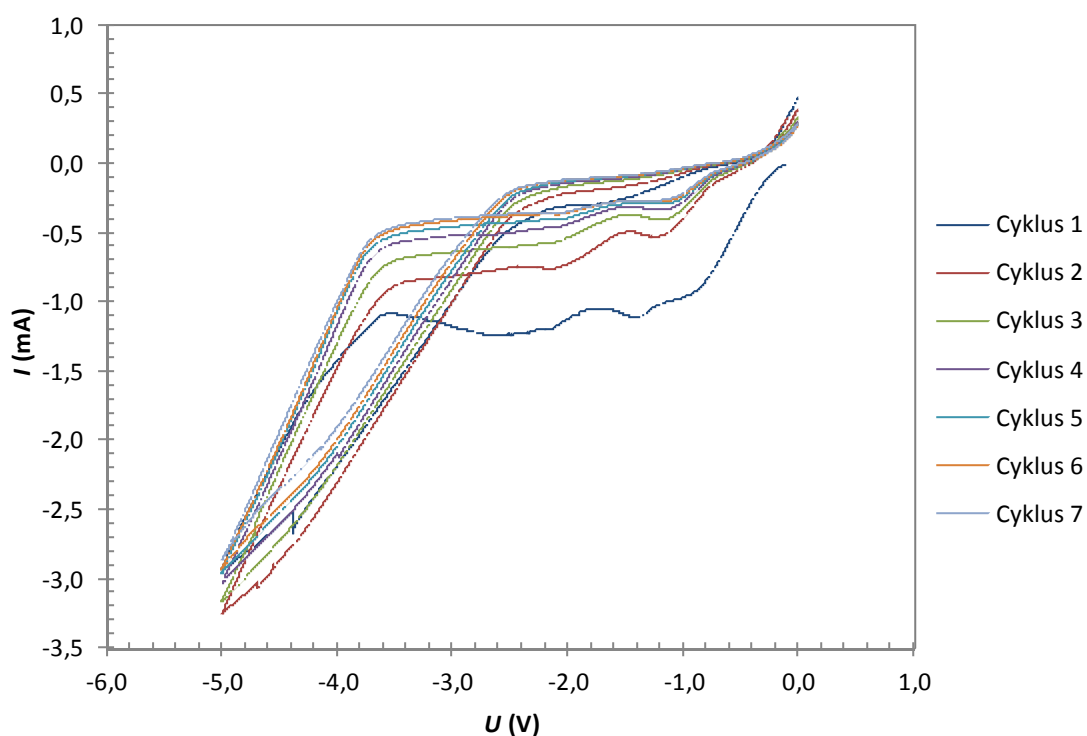
Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	10ml 1M LiClO_4 v EC:DMC (1:1)



Obr. 95 Cyklická voltametrie roztoku 1M LiClO_4 v EC:DMC, cyklus 1-7

Tab. 13 Složení měřicí sestavy pro elektrolyt LiClO_4 – **vliv** SiCl_4

Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	2,5ml SiCl_4 + 7,5ml 1M LiClO_4 v EC:DMC (1:1)



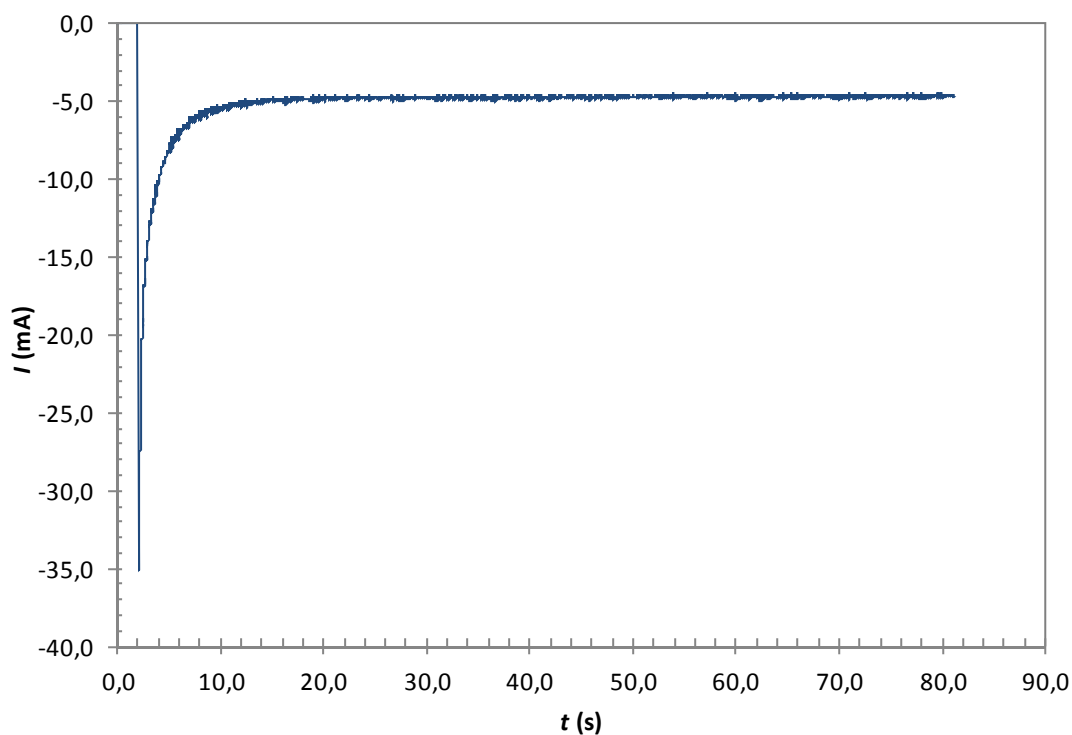
Obr. 96 Cyklická voltametrie SiCl_4 v roztoku 1M LiClO_4 v EC:DMC, cyklus 1-7

Uvedený graf se opět liší přítomností SiCl_4 v elektrolytu a tím způsobenou vlnou v oblasti záporných proudů při potenciálu -1 až -3V.

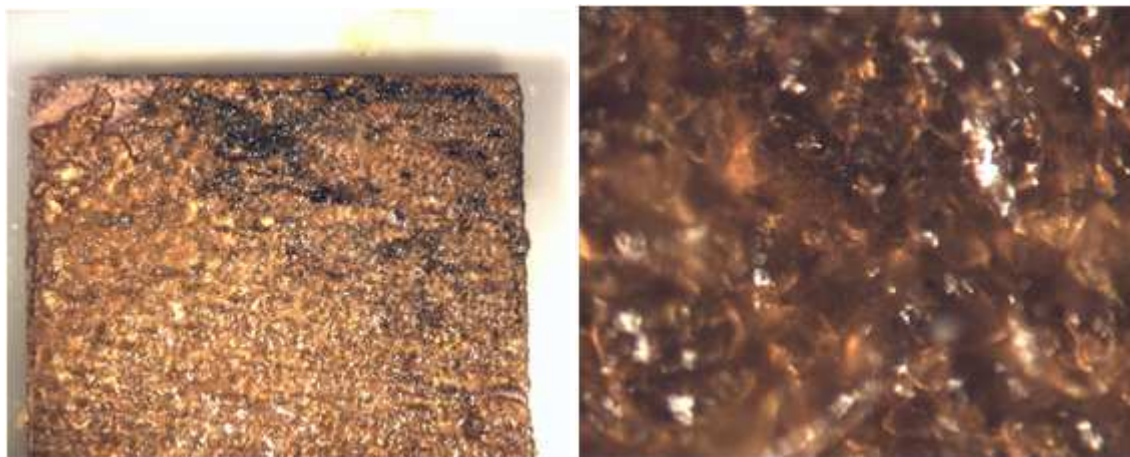
V následujícím vzorku byla provedena depozice z roztoku SiCl_4 v $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC

Tab. 14 Složení sestavy pro depozici

Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	3ml SiCl_4 + 7ml 1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ EC:DMC (1:1)



Obr. 97 Průběh proudu při depozici Si z SiCl_4 v 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v EC:DMC – cyklus 2 až 7



Obr. 98 Nanesená vrstva na mědi [58]

Na jednotlivých grafech je znázorněna rozdílnost přítomnosti SiCl_4 a následné projevení v elektrochemické aktivitě v roztocích EC:DMC (1:1) v kombinaci s $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, LiClO_4 a LiPF_6 . V průběhu grafu je patrný průběh potenciálu ve formě dvou vln, který je způsoben přechodem na dvojmocný a čtyřmocný křemík při zvyšujícím se potenciálu.

3.5.3 RTG difrakční analýza

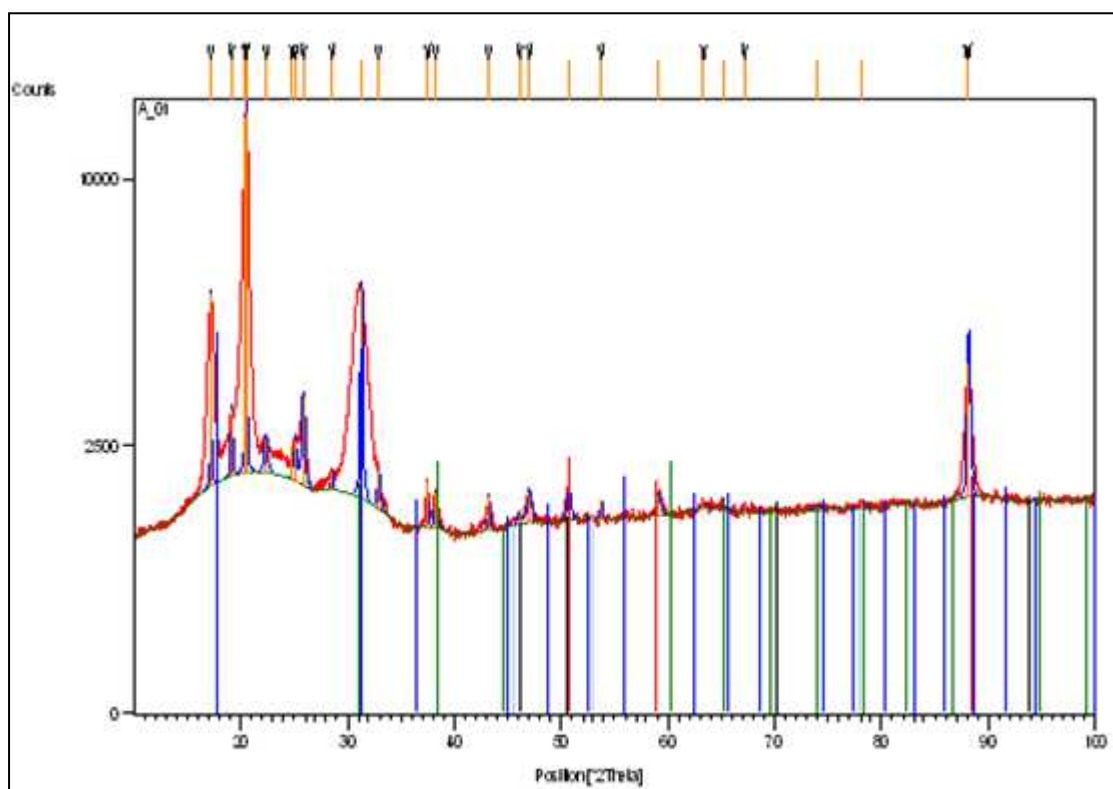
Pro zjištění chemických vlastností nanosené vrstvy na elektrodu byla zvolena metody RTG difrakční analýzy. Hlavním účelem této metody bylo zjistit, zdali nanosená vrstva obsahuje křemík a tudíž bylo měření přednostně orientováno tímto směrem. Vzhledem k tomu, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků vzdušnou vlhkostí, byly vzorky před přesunem z rukavicového boxu uzavřeny do pro vzduch neprostupných sáčků a ihned po vyndání z boxu zataveny.

XRD bylo měřeno na rentgenu X'Pert od firmy PANAnalytical s využitím $\text{CoK}\alpha$ záření. Přístroj pracoval s napětím $V = 30 \text{ kV}$ a proudem $A = 20 \text{ mA}$. Jako detektor byl zvolen X'Celerator s β -filtrem v primárním svazku. Pro kvantitativní i kvalitativní analýzu byl použit software od firmy PANAnalytical – High Score Plus s využitím databázi pdf4 a ICSD. Kvantitativní analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody s využitím vnějšího standartu Si. Chyba metody $\pm 1 \text{ hm\%}$. Detekční limit $2 \text{ hm\%}$.

Pro RTG difrakční byly připraveny dva vzorky obsahující složení popsané v **Tab. 15**.

Tab. 15 Parametry vzorku pro RTG difrakční analýzu

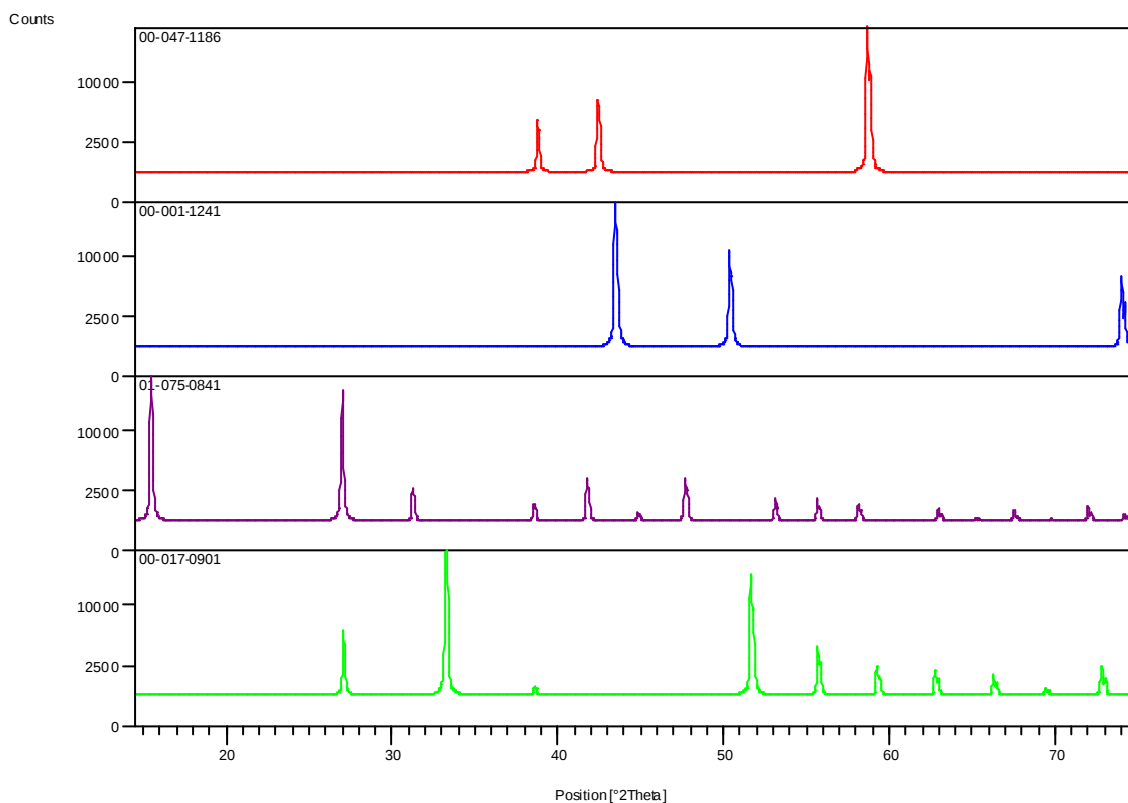
Elektrody	Cu (WE), Pt (REF), C (CE)
Elektrolyt	2,5ml SiCl_4 + 7ml 1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ EC:DMC (1:1)



Obr. 99 Difraktogram vzorku [58]

Tab. 16 Výsledky jednotlivých prvků při RTG difrakční analýze

Referenční kód	Výsledek	$^{\circ}2\theta$	Měřítko	Chemický popis
00-001-1241	41	-0.281	0.076	Cu
01-075-0841	22	-0.147	0.242	Si
00-047-1186	15	0.770	0.017	Si
00-017-0901	20	-0.452	0.078	Si

**Obr. 100** Graf jednotlivých referenčních kódů

V obou vzorcích byla identifikována měď, která je materiálem tvořícím elektrodu. Při analýze křemíku bylo zjištěno, že se jedná se spíše o jeho oxidy a to v mnohých formách. Poměr čistého křemíku ku oxidům je 95% SiO₂ ku 5% Si.

3.5.4 Dílčí závěr deposice křemíku

Všechny experimenty ukázaly, že křemík se elektrochemicky vyloučit zdá, avšak v kvalitě, která neumožňuje další elektrochemickou studii.

3.6 Depozice germania

3.6.1 Depozice vrstvy germania

Po depozici olova, cínu a křemíku bylo přistoupeno k depozici Germania. Depozice opět probíhala v rukavicovém pytli v dusíkové atmosféře. Na začátku měření došlo ke změně potenciálů po dobu 5 minut, při napětí 5,4V a proudu 100mA z důvodu čištění pracovní elektrody. Pro zápornou i kladnou elektrodu byla použita měděná destička. Složení elektrolytu bylo 0,5ml GeCl_4 v 0,5M LiCl v DMF. Depozice probíhala při napětí 8,5V, proudu 100mA po dobu 30 minut. Parametry pro depozici v zorku jsou v **Tab. 17**.

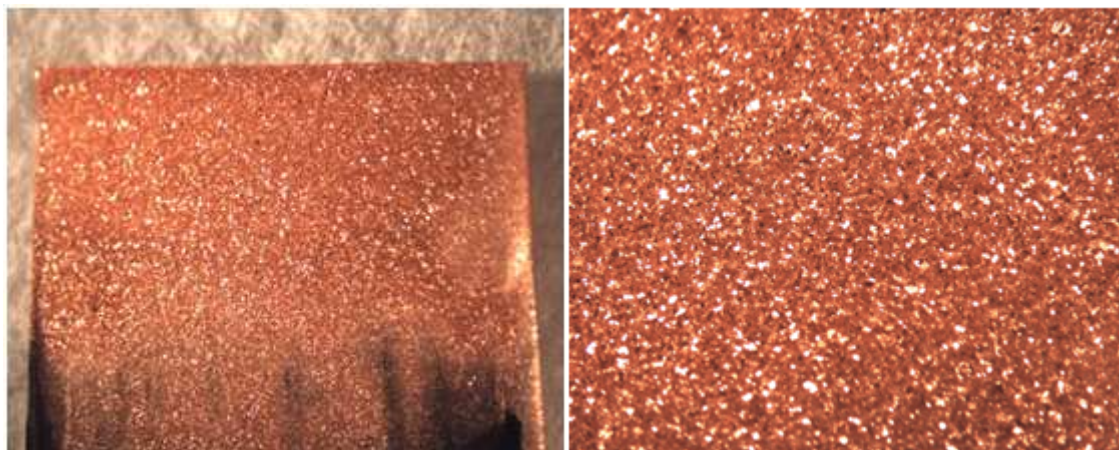
Tab. 17 Parametry depozice Ge z GeCl_4 v DMF

Elektrody	Cu (WE), Cu (CE)
Elektrolyt	0,5 ml GeCl_4 v 0,5M LiCl v DMF
Depozice	8,5 V, 100 mA, 30 minut

Při depozici germania došlo k zežloutnutí použitého elektrolytu, které lze vidět na **Obr. 101**.



Obr. 101 Zbarvení elektrolytu při depozici Ge



Obr. 102 Snímky germania naneseného z GeCl_4 (zvětšení 13,4x a 20x)

Uvedený vzorek znázorňuje nanesenou vrstvu germánia na mědi. Po vyloučení vrstvy byla vrstva studována pomocí optického mikroskopu. Struktura je zobrazena **Obr. 102**. Vrstva je vyloučena rovnoměrně po celém povrchu s patrnými malými krystalky.

3.6.2 Měření v elektrochemické cele

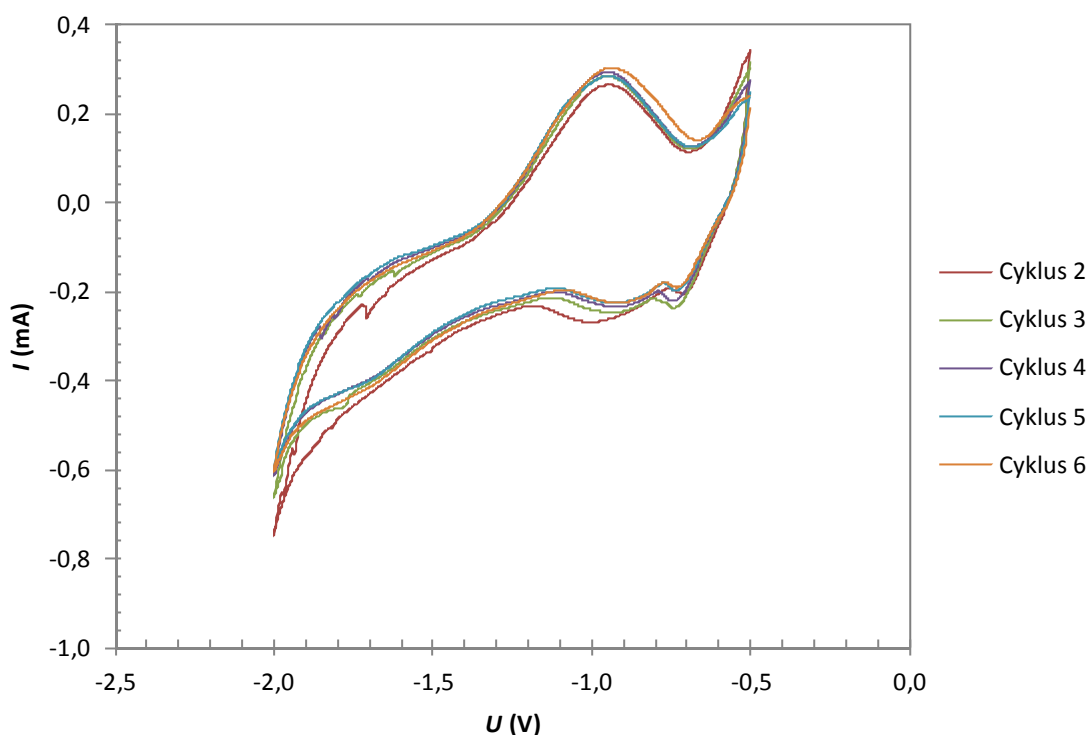
Pro finální změřením vlastností vrstvy germania bylo zvoleno měření v kovové elektrochemické cele. Jako pracovní elektroda byla použita měď, která byla zastříhnuta do kruhové plochy

s průměrem 18mm. Pro umožnění připojení zdroje byla část mědi ponechána jako vývod pro připojení. Tato část byla následně po depozici před vložením do cely odstříhnuta. Elektroda před a po depozici je znázorněna na **Obr. 103**. Elektrolyt pro depozici byl použit 0,5M LiCl v DMF s přidáním 0,5 ml GeCl_4 . Depozice probíhala při napětí 1,5V a proudu 30mA v čase 30 minut. Vzhledem k tomu, že nanesená vrstva byla slabá, došlo k přidání 0,5 ml GeCl_4 znovu a opakování depozice se stejnými parametry.



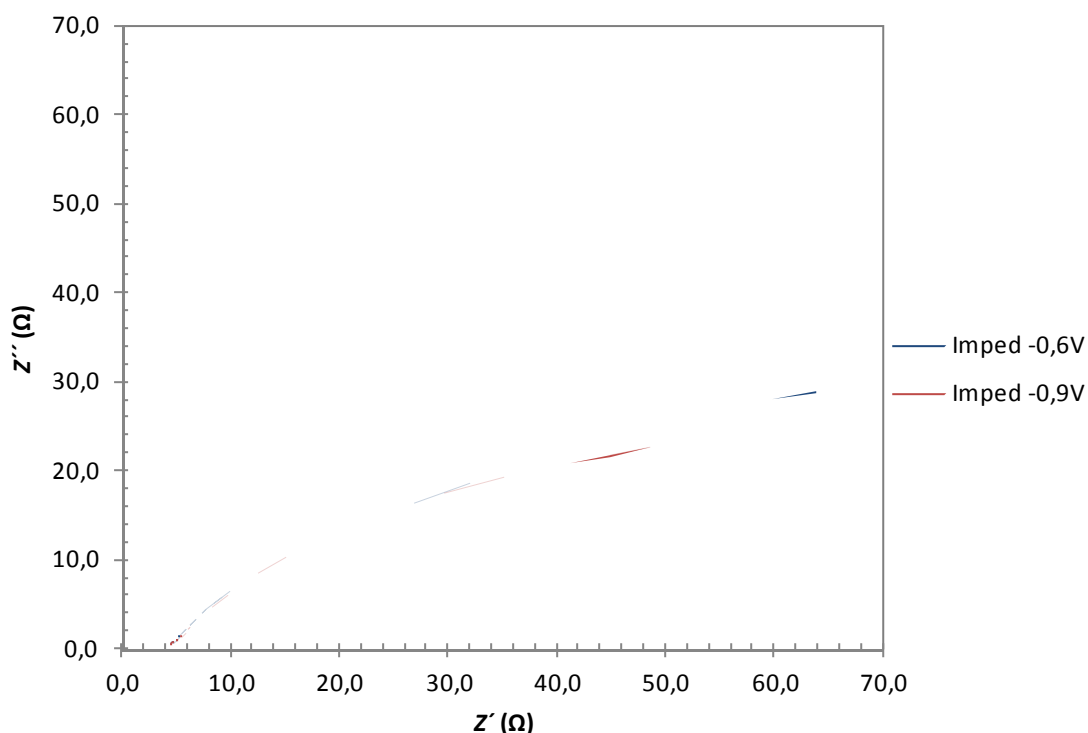
Obr. 103 Měděná elektroda pro cedu před a po depozici Ge

Nanosená vrstva byla upravena do elektrochemické cely a přidáním LiCoO_2 protielektrody a 140 μl 1M LiPF_6 v EC:DMC 1:1. Výsledná cyklická voltametrie je zobrazena na **Obr. 104**.



Obr. 104 Cyklická voltametrie vrstvy Ge v elektrochemické cele

Na uvedené cyklické voltametii je dobře patrná vlna oxidace lithia ve vrstvě. Její parametry jsou uvedeny v **Tab. 9**.



Obr. 105 Impedanční spektroskopie vrstvy Ge v elektrochemické cele

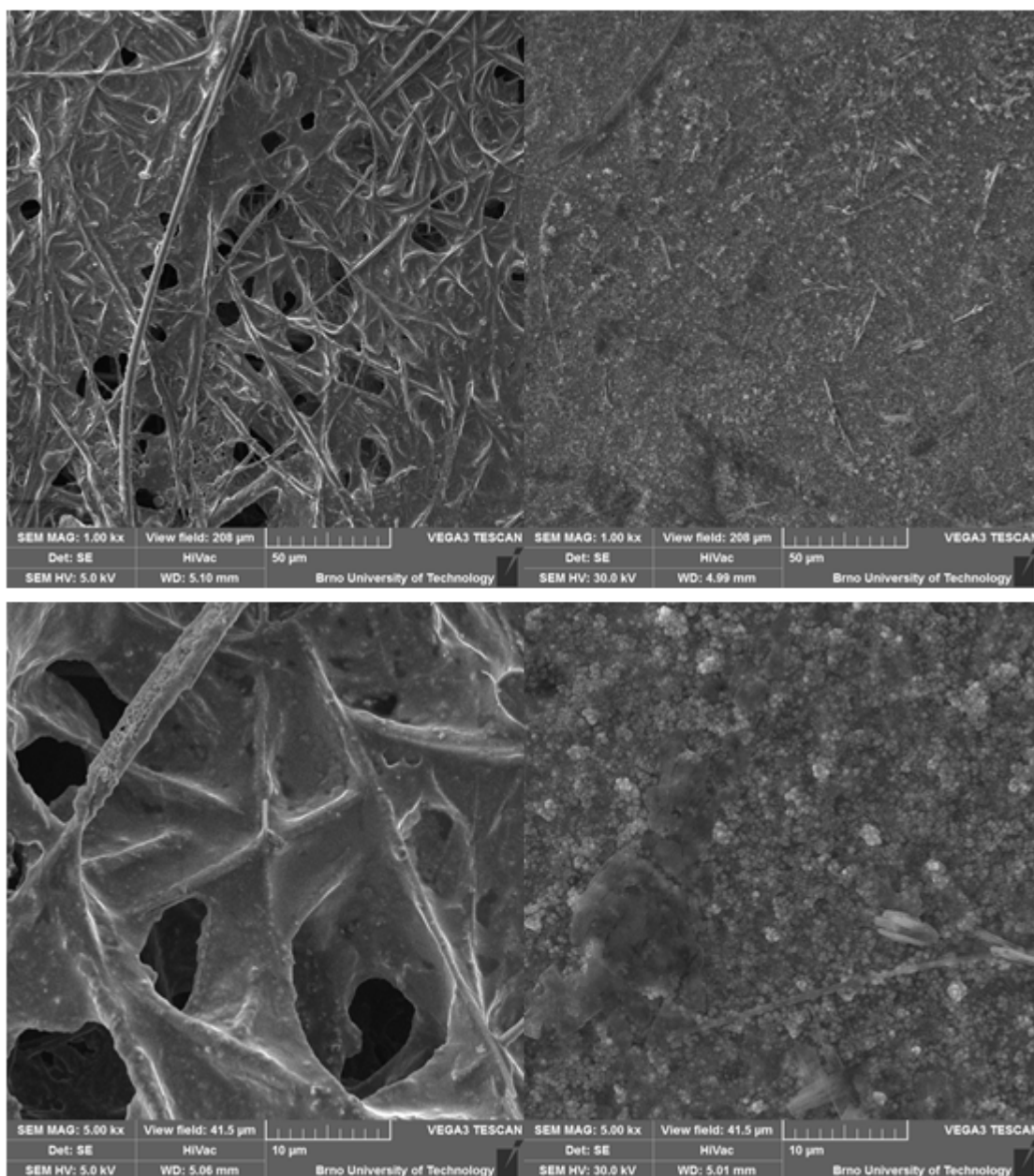
Na **Obr. 105** je zobrazena Nyquistova závislost od 10kHz po 0,1Hz. Na impedančním spektru je patrná vyšší impedance zvláště v oblasti -0,6V u které předpokládáme kompletní odstranění lithia.

Hmotnost aktivního materiálu vrstvy germania byla 0,0181g, oproti hmotnosti aktivní hmoty protielektrody LiCoO_2 - 0,0086g. Z anodického proudu a rychlosti skenování byl vypočten náboj, který byl následně přes molaritu a počet molů germania na aktivní straně elektrody přepočten na výsledný poměr atomů lithia a germania. Výsledky výpočtů jsou znázorněny v **Tab. 18**

Tab. 18 Poměr mezi počtem atomů lithia a germania

Cyklus	Ia [mA.V]	Q [mC]	mol	Li/Ge
1	0,026648	5,3296	5,52863E-08	4,46E-01
2	0,097418	19,48366	2,02113E-07	1,63E+00
3	0,107234	21,4468	2,22477E-07	1,80E+00
4	0,109354	21,8708	2,26876E-07	1,83E+00
5	0,111779	22,3558	2,31907E-07	1,87E+00
6	0,121623	24,3246	2,5233E-07	2,04E+00

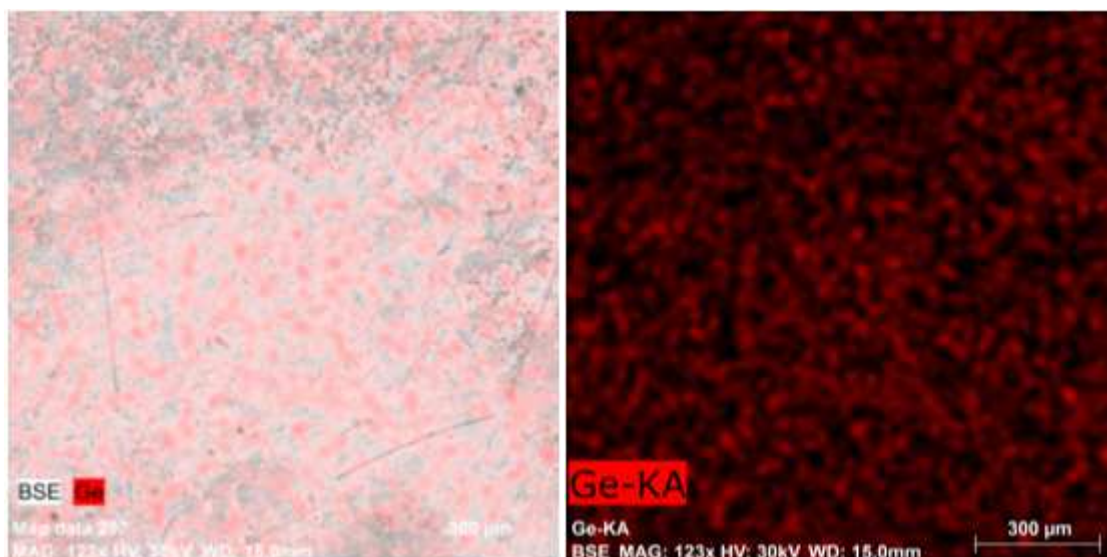
Z **Tab. 18** lze vyčíst, že poměr mezi počtem atomů lithia a germania se blíží dvoum. Uvedená vrstva byla následně zkoumána elektronovým mikroskopem.



Obr. 106 Snímek vrstvy germania z elektronového mikroskopu

Na fotografiích (**Obr. 106**) se nadeponovaná vrstva jeví jako velmi vláknitá. U fotografií v levé části s nižším urychlovacím napětím (5keV) je velmi dobře patrný povrch vzorku.

Rozložení germania po celém povrchu potvrzují i fotografie z elektronového mikroskopu s prvkovou analýzou na **Obr. 107**.



Obr. 107 Snímek rozložení germania v deponované vrstvě prvkovou analýzou

3.6.3 Dílčí závěr depozice germania

Voltametrická měření ukázala velkou odolnost vrstvy germania v roztoku lithných solí, dále se ukázalo, že náboj vrstev se přibližuje hodnotě dva atomy lithia na jeden atom germania, což je zřejmě způsobeno rozměrem krystalové mřížky germania. V tomto se vrstvy germania a olova do značné míry podobají.

4 Závěr

Podstatou měření v uvedené práci je elektrolyzou roztoků v bezvodých rozpouštědlech, které obsahují inertní vodivostní sůl a chloridy připravit homogenní vrstvy prvků čtvrtého sloupce periodického systému. Pro přípravu uvedených struktur byly navrženy postupy založené na elektrodepozici z organických aprotických rozpouštědel. Křemík ani germanium nelze vytvořit z vodných roztoků, což bylo důvodem využití uzavřeného systému s inertní atmosférou – rukavicový box (AtmosBag). Pro ověření metodiky bylo použito modelových systémů obsahujících cín a olovo. Výzkum probíhal v první fázi elektrolyzou halogenidů, následující charakterizací morfologie mikroskopickými technikami. S vytvořením homogenní vrstvy docházelo k analýze pomocí XRD difrakce či prvkové analýze. Dalším krokem bylo ověření pochodů v dvouelektrodové nádobce s použitím lithia a sestrojení testovací elektrochemické cely. Závěrečná měření spočívala v cyklické voltametii v elektrochemické cele, včetně vyhodnocení množství vstupujícího alkalického kovu a potvrzení difuzního řízení procesu pomocí impedanční spektroskopie.

Při výběru rozpouštědla pro depozici olova se nejvíce osvědčil dimethylformamid. Z nanesených vrstev lze vyčíst vysokou poréznost tohoto prvku, což je optimální vlastnost pro použití u interkalačních elektrod. V průběhu cyklování se schopnost interkalace elektrodového materiálu postupně zvyšuje, až mírně překračuje poměr jeden atom lithia na jeden atom olova. Experimenty s depozicí tohoto kovu prokázaly správnost zvolené metody pro přípravu elektrod.

V případě vrstev z cínu je patrné, že lze vytvořit homogenní vrstvu, nejlépe s využitím lastanoxu, její kapacita však v průběhu cyklování výrazně klesá.

U germania ukázala voltametrická měření velkou odolnost vrstvy v roztoku lithných solí. V případě náboje vrstev se germanium přibližuje hodnotě dva atomy lithia na jeden atom germania, což je zřejmě způsobeno rozměrem krystalové mřížky tohoto prvku. V tomto ohledu lze najít souvislost mezi germaniem a olovem.

Technikou uvedenou v této práci lze připravit vrstvy, které jsou schopny pracovat jako anody v lithno-iontových akumulátorech, a to i v případě, kdy kovová složka obsahuje velké množství lithných iontů, zvětšujících jejich objem. Sestrojením modelového článku Pb – LiCO₂ byl tento proces otestován na 6 cyklů.

Základní hypotéza o vhodnosti houbovité struktury a inserci lithia do prvků IV. skupiny se ukázala jako správná.

5 Literatura

- [1] HUGGINS, R.A. Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides. *Solid State Ionics*, Dec 1998, vol. 113, p. 57-67.
- [2] LI, H., HUANG, X., CHEN, L., WU, Z. AND LIANG, Y. High capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, vol. 2, no. 11, p. 547-549.
- [3] TAKAMURA, T., OHARA, S., UEHARA, M., SUZUKI, J. AND SEKINE, K. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *Journal of Power Sources*, Apr 2004, vol. 129, no. 1, p. 96-100.
- [4] WU, H., ZHENG, G.Y., LIU, N.A., CARNEY, T.J., YANG, Y. AND CUI, Y. Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nano Letters*, Feb 2012, vol. 12, no. 2, p. 904-909.
- [5] KANG, K., SONG, K., HEO, H., YOO, S., KIM, G.S., LEE, G., KANG, Y.M. AND JO, M.H. Kinetics-driven high power Li-ion battery with a-Si/NiSi(x) core-shell nanowire anodes. *Chemical Science*, 2011, vol. 2, no. 6, p. 1090-1093.
- [6] NISHIMURA, Y. AND FUKUNAKA, Y. Electrochemical reduction of silicon chloride in a non-aqueous solvent. *Electrochimica Acta*, Nov 2007, vol. 53, no. 1, p. 111-116.
- [7] SI, Q., HANAI, K., IMANISHI, N., KUBO, M., HIRANO, A., TAKEDA, Y. AND YAMAMOTO, O. Highly reversible carbon-nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, Apr 2009, vol. 189, no. 1, p. 761-765.
- [8] AGRAWAL, A.K. AND AUSTIN, A.E. Electrodeposition of Silicon from Solutions of Silicon Halides in Aprotic Solvents. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, vol. 128, no. 11, p. 2292-2296.
- [9] GOBET, J. AND TANNENBERGER, H. Electrodeposition of Silicon from a Nonaqueous Solvent. *Journal of the Electrochemical Society*, Jan 1988, vol. 135, no. 1, p. 109-112.
- [10] LEE, C.H. AND KROGER, F.A. Cathodic Deposition of Amorphous Alloys of Silicon, Carbon, and Fluorine. *Journal of the Electrochemical Society*, 1982, vol. 129, no. 5, p. 936-942.
- [11] TAKEDA, Y., KANNO, R., YAMAMOTO, O., MOHAN, T.R.R., LEE, C.H. AND KROGER, F.A. Cathodic Deposition of Amorphous Silicon from Tetraethylorthosilicate in Organic Solvents. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, vol. 128, no. 6, p. 1221-1224.
- [12] SARMA, P.R.L., MOHAN, T.R.R., VENKATACHALAM, S., SUNDARSINGH, V.P. AND SINGH, J. Vibrational modes in electrodeposited amorphous silicon: FT-IR analysis. *Journal of Materials Science*, Sep 1992, vol. 27, no. 17, p. 4762-4771.
- [13] RAM, P., SINGH, J., RAMAMOCHAN, T.R., VENKATACHALAM, S. AND SUNDARSINGH, V.P. Surface properties of electrodeposited a-SiC:H:F thin films by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, no. 23, p. 6305-6310.

- [14] KATAYAMA, Y., YOKOMIZO, M., MIURA, T. AND KISHI, T. Preparation of a novel fluorosilicate salt for electrodeposition of silicon at low temperature. *Electrochemistry*, 2001, vol. 69, no. 11, p. 834-836.
- [15] EL ABEDIN, S.Z., BORISSENKO, N. AND ENDRES, F. Electrodeposition of nanoscale silicon in a room temperature ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, May 2004, vol. 6, no. 5, p. 510-514.
- [16] NICHOLSON, J.P. Electrodeposition of silicon from nonaqueous solvents. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 12, p. C795-C802.
- [17] GUO, Z.P., ZHAO, Z.W., LIU, H.K. AND DOU, S.X. Lithium insertion in Si-TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1-2, p. 190-194.
- [18] BRANCI, C., BENJELLOUN, N., SARRADIN, J. AND RIBES, M. Vitreous tin oxide-based thin film electrodes for Li-ion micro-batteries. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, no. 1-4, p. 169-174.
- [19] MOHAMEDI, M., LEE, S.-J., TAKAHASHI, D., NISHIZAWA, M., ITOH, T. AND UCHIDA, I. Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, no. 8, p. 1161-1168.
- [20] NAM, S.C., KIM, Y.H., CHO, W.I., CHO, B.W., CHUN, H.S. AND YUN, K.S. Charge-discharge performance of electron-beam-deposited tin oxide thin-film electrodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, Jan 1999, vol. 2, no. 1, p. 9-11.
- [21] NEUDECKER, B.J., ZUHR, R.A. AND BATES, J.B. Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySi₁₀TiO₁₀N): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics. *Journal of Power Sources*, 1999, vol. 81-82, no. 0, p. 27-32.
- [22] GALOVA, M. AND KLADEKOVA, D. Basic parameters of the electrode process of aluminium deposition from tetrahydrofuran solutions I. Exchange current density. *Surface Technology*, 1980, vol. 11, no. 5, p. 371-376.
- [23] GALOVA, M. Aluminium halides as electrolyte forming compounds in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 1984, vol. 29, no. 3, p. 323-328.
- [24] ENDRES, F. Electrodeposition of nanosized germanium from GeBr₄ and GeCl₄ in an ionic liquid. *Electrochemical and Solid State Letters*, Mar 2002, vol. 5, no. 3, p. C38-C40.
- [25] MENG, X.D., AL-SALMAN, R., ZHAO, J.P., BORISSENKO, N., LI, Y. AND ENDRES, F. Electrodeposition of 3D Ordered Macroporous Germanium from Ionic Liquids: A Feasible Method to Make Photonic Crystals with a High Dielectric Constant. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, vol. 48, no. 15, p. 2703-2707.
- [26] LEISNER, M., COJOCARU, A., OSSEI-WUSU, E., CARSTENSEN, J. AND FOLL, H. New Applications of Electrochemically Produced Porous Semiconductors and Nanowire Arrays. *Nanoscale Research Letters*, Sep 2010, vol. 5, no. 9, p. 1502-1506.
- [27] NASIRPOURI, F. On the electrodeposition mechanism of Pb on copper substrate from a perchlorate solution studied by electrochemical quartz crystal microbalance. *Ionics*, May 2011, vol. 17, no. 4, p. 331-337.

- [28] NASIRPOURI, F., SOUTHERN, P., GHORBANI, M., IRAJI ZAD, A. AND SCHWARZACHER, W. GMR in multilayered nanowires electrodeposited in track-etched polyester and polycarbonate membranes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 308, no. 1, p. 35-39.
- [29] PENNER, R.M. Hybrid electrochemical/chemical synthesis of quantum dots. *Accounts of Chemical Research*, Feb 2000, vol. 33, no. 2, p. 78-86.
- [30] GARAJ, J. AND KOŠINA, S. *Vlastnosti a štruktúra tenkých vrstiev*. Edition ed.: Veda.
- [31] ECKERTOVÁ, L. *Fyzika tenkých vrstev*. Edition ed.: SNTL.
- [32] CHAGNARD, C., GILBERT, P., WATKINS, A.N., BEELER, T. AND PAUL, D.W. An electronic oscillator with automatic gain control: EQCM applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 32, no. 2, p. 129-136.
- [33] MASCARO, L.H., GONÇALVES, D. AND BULHÕES, L.O.S. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 461, no. 2, p. 243-249.
- [34] WANG, F.-X., PAN, G.-B., LIU, Y.-D. AND XIAO, Y. Pb deposition onto Au(1 1 1) from acidic chloroaluminate ionic liquid. *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 488, no. 4-6, p. 112-115.
- [35] SALLES, M.O., MARTINS, V.L., TORRESI, R.M. AND BERTOTTI, M. An EQCM-D study of the influence of chloride on the lead anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 78, no. 0, p. 347-352.
- [36] KAVÁLEK, O. Elektrochemická depozice křemíku z organických sloučenin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 68 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.
- [37] STOBER, D. Nanowire battery can hold 10 times the charge of existing lithium-ion battery. *Stanford university News* [Type of Work]. 2008. Available from Internet:<<http://news.stanford.edu/news/2008/january9/nanowire-010908.html>>.
- [38] GREEN, M., FIELDER, E., SCROSATI, B., WACHTLER, M. AND MORENO, J.S. Structured silicon anodes for lithium battery applications. *Electrochemical and Solid State Letters*, May 2003, vol. 6, no. 5, p. A75-A79.
- [39] ZHANG, T., FU, L.J., TAKEUCHI, H., SUZUKI, J., SEKINE, K., TAKAMURA, T. AND WU, Y.P. Studies of the structure of vacuum deposited silicon films on metal substrates as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Sep 2006, vol. 159, no. 1, p. 349-352.
- [40] XU, W.L. AND FLAKE, J.C. Composite Silicon Nanowire Anodes for Secondary Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 1, p. A41-A45.
- [41] CHAN, C.K., RUFFO, R., HONG, S.S., HUGGINS, R.A. AND CUI, Y. Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 189, no. 1, p. 34-39.

- [42] MARTINS, R., AGUAS, H., SILVA, V., FERREIRA, I., CABRITA, A. AND FORTUNATO, E. Silicon nanostructure thin film materials. *Vacuum*, Jan 2002, vol. 64, no. 3-4, p. 219-226.
- [43] IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y. AND MIYASAKA, T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, May 1997, vol. 276, no. 5317, p. 1395-1397.
- [44] OH, J., CHO, K., LEE, T., HWANG, I., JANG, S. AND SHIN, D. Electrochemical characteristics of Tin-based anode material for Li-ion secondary batteries. *Journal of Ceramic Processing Research*, Feb 2008, vol. 9, no. 1, p. 52-56.
- [45] HUANG, H., KELDER, E.M., CHEN, L. AND SCHOONMAN, J. Electrochemical characteristics of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 1999, vol. 81-82, no. 0, p. 362-367.
- [46] KOSHIDA, N., KOJIMA, A., OHTA, T., MENTEK, R., GELLOZ, B., MORI, N. AND SHIRAKASHI, J. Electro-Deposition of Thin Si and Ge Films Based on Ballistic Hot Electron Injection. *Ecs Solid State Letters*, 2014, vol. 3, no. 5, p. P57-P60.
- [47] HyperPhysics: Silicon Crystal Structure [online]. [cit. 2014-08-26].
- [48] NOVÁK, Vítězslav. Křemenné mikrováhy EQCM: Průběh potenciálu při měření cyklické voltametrie. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kremenne-mikrovahy-eqcm>.
- [49] NOVÁK, Vítězslav. Křemenné mikrováhy EQCM: Typický voltamogram pro reversibilní děj. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kremenne-mikrovahy-eqcm>.
- [50] NOVÁK, Vítězslav. Křemenné mikrováhy EQCM: Schéma zapojení CV. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kremenne-mikrovahy-eqcm>. In.
- [51] PLÉHA, D. Měření vlastností oxidů manganu (MNOX) metodou EQCM. In *Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií*. Brno: Vysoké učení technické, 2010, p. 65.
- [52] SPICAK, P., SEDLARIKOVA, M., ZATLOUKAL, M., NOVAK, V., KAZELLE, J. AND VONDRAK, J. Preparation and properties of manganese dioxide studied by QCM. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Dec 2010, vol. 14, no. 12, p. 2139-2144.
- [53] NOVÁK, Vítězslav. Křemenné mikrováhy EQCM: Krystal EQCM. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kremenne-mikrovahy-eqcm>. In.
- [54] ŠPIČÁK, P. ŠPIČÁK, P. Studium hydroxidů a oxidů kovů ve vodných roztocích. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 104 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
- [55] NOVÁK, Vítězslav. Křemenné mikrováhy EQCM: CV a massogram. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kremenne-mikrovahy-eqcm>. In.

- [56] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Edition ed.: Springer, 1998. ISBN 9783540639763.
- [57] REIMER, L. AND KOHL, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Edition ed.: Springer, 2008. ISBN 9780387400938.
- [58] KAVÁLEK, O. *Elektrochemická depozice křemíku z organických sloučenin*. Edition ed.: Západočeská univerzita v Plzni, 2010. 41-44 p. ISBN 978-80-7043-913-5.
- [59] EL-CELL. In: [online]. [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-std>.
- [60] STANFORD RESEARCH SYSTEMS, I. Operation and Service Manual [online]. 2011. Available from World Wide Web:<<http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/QCM200m.pdf>>.
- [61] BUTTRY, D.A. AND WARD, M.D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews*, Sep-Oct 1992, vol. 92, no. 6, p. 1355-1379.
- [62] KAVÁLEK, O.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. Electrochemical deposition of tin and silicon studied by EQCM. In *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 13th ABAF Book of Proceedings*. Brno University of technology, 2012. s. 125-130. ISBN: 978-80-214-4610- 6.