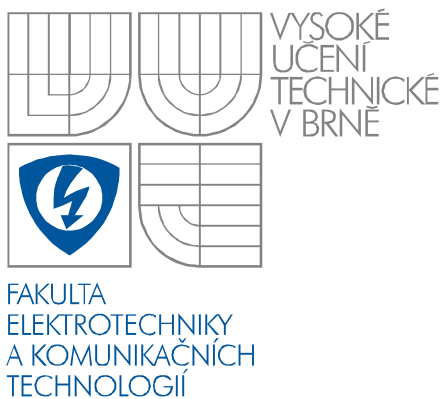




ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

TVORBA TENKÝCH VRSTEV ELEKTROCHEMICKÝMI METODAMI

Pojednání o disertační práci

Doktorand: Ing. Ondřej Kaválek

Školitel: Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Brno, srpen 2014

Obsah

1. Úvod	3
2. Dosavadní vývoj	4
2.1 Depozice olova	4
2.1.1 Depozice Křemíku	4
2.1.2 Depozice cínu	5
2.1.3 Depozice germania	5
3. Cíle disertace	6
4. Stav řešení	7
4.1 Depozice olova	7
4.1.1 Výběr rozpouštědla	7
4.1.2 Interkalace lithných iontů	9
4.1.3 Experiment v modelové cele EL-CELL	10
4.1.4 Dílčí závěr depozice olova	12
4.2 Depozice cínu	12
4.2.1 Depozice primárních vrstev	12
4.2.2 Žíhání nadeponovaných vrstev cínu	12
4.2.3 Naprášené vrstvy cínu	13
4.2.4 Depozice cínu s využitím EQCM	13
4.2.5 Sestrojení elektrochemické cely	14
4.2.6 Dílčí závěr depozice cínu	15
4.3 Depozice křemíku	15
4.3.1 Depozice křemíku bez ochranné atmosféry	15
4.3.2 RTG difrakční analýza	18
4.3.3 Dílčí závěr deposice křemíku	18
4.4 Depozice germania	18
4.4.1 Depozice vrstvy germania	18
4.4.2 Měření v elektrochemické cele	19
4.4.3 Dílčí závěr depozice germania	21
5. Závěr	22
6. Literatura	23

1. Úvod

Oblast elektrodepozice 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 elektrodepozici křemíku naprosto nezbytný. O elektrodepozici byly již v minulosti publikovány články [1-9]. Z organických sloučenin použitých v minulosti lze jmenovat propylen karbonát [1], tetrahydrofuran [2] a aceton nitril [3]. Největší úspěchy byly získány při použití uvedeného propylen karbonátu s SiHCl_3 [1].

Dalšími možnostmi pro tvorbu elektrody jsou kovové sloučeniny Si [10], amorfni oxidy obsahující Sn [11; 12], SnO_2 [13] a oxonitridy [14]. Mezi výhody těchto elektrod patří vyšší specifická kapacita a vyšší proudová hustota. Elektrochemickou depozicí lze také deponovat i jiné kovy, jako například germanium z GeBr_4 a GeCl_4 [15].

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 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. Dosavadní vývoj

2.1 Depozice olova

Elektrodepozicí olova z roztoku chloristanu olovnatého v prostředí HCl zabývá například Farzad Nasirpour [16]. 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.[16]

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 elektrokrytalizaci 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 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. [16]

Další publikace [17] popisují deposici olova na zlatý podklad z iontové kapaliny, či studium vlivu chloridu na deponované olověné vrstvy [18].

2.1.1 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 elektrolýzy zde byl vytvořen porézní a bílý sediment o tloušťce 50 μm . Studie Ramanovou spektroskopií deponované vrstvy v PC bylo potvrzeno, že vytvořená vrstva je amorfní 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. [19; 20]

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. [21]

Oblast aplikace elektrochemicky vytvořených porézních nanotrubek v anodách lithiových článků se jeví i z pohledu testování kapacity a cyklovací stability jako reálná. [22-24] Kompozitní anody s aktivním materiálem obsahujícím 15% křemíkových nanotrubek a grafit v porovnání prvních 15 cyklů při porovnání se standardní grafitovou. Xu a Flake popisují v článku zabývající se kompozitními materiály pro anody lithno-iontových článků vysoké iniciační

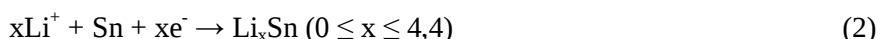
kapacity (cca 811 mAhg⁻¹) a reversibilní kapacity 512 mAhg⁻¹ po deseti cyklech. [25] Tyto dosahují kapacit 2,7 krát vyšších kapacit než konvenční uhlíkové elektrody. Strukturální transformace křemíkových nanotrubelek při cyklování oproti lithiu popisují čtyři různé amorfni lithiové silicidy. [26]

Pro elektrodopozici křemíku z bezvodných lázní se využívá SiHCl₃ jako zdroj křemíku. Typická lázeň obsahuje 1M SiHCl₃ v propylen karobnátu obsahující 0,1M tetrabutyl amonium chlorid. Depoziční potenciál se pohybuje okolo -2,5C oproti platinové referenční elektrodě při teplotě 35°-145°C v argonové atmosféře. Takto vytvoření křemík obsahuje vodík vázaný jako SiH₂ nebo SiH. [1]

Pro výrobu tenkých nanostrukturovaných vrstev se také používá metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition). [27]

2.1.2 Depozice cínu

První konvenční materiál využívající na anodu materiál na základu cínu, byl představen firmou Fuji photo Film Co. [28]. Dále byl vývoj směřován na elektrody z amorfni oxidů obsahující Sn [11; 12], SnO₂ [13] a oxonitridy [14]. Elektrody na bázi cínu se vyznačují maximem přijetí 4,4 atomů lithia na jeden atom cínu ve fázi Li₂₂Sn₅. Z uvedeného vyplývá, že taková elektroda má skoro dvakrát větší kapacitu, než uhlíková. Specifická nabíjecí kapacita 994 mAh·g⁻¹, je mnohem větší než 372 mAh·g⁻¹ u LiC₆. Oxidy cínu reagují s lithiem ve dvou krocích uvedených v následujících rovnicích. [29]



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. [29]

Další možností je cín v kombinaci s disperzí oxidu křemíku v úpravě Sn_{1-x}Si_xO₂, který lze následně využít pro elektrodu v lithno-iontových člancích. Elektrochemické pokusy již ukázaly, že přídavek křemíku snižuje oxidační stav. Lze dosáhnout kapacity od 900 mAh·g⁻¹ do 950 mAh·g⁻¹, což je více než teoretická hodnota 783 mAh·g⁻¹ pro Li_{4,4}Sn. [30]

2.1.3 Depozice germania

Při pokojové teplotě lze vyloučit několik mikrometrů tlustou vrstvu z iontové kapaliny 1-butyl-3-methylimidazilium hexafluorophosphatu, saturovaného s GeBr₄ nebo GeCl₄. 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 několika hodin. [15]

Kromě elektrochemické depozice a chemické depozice z plynné fáze dochází k přípravám Si a Sn také metodou „Ballistic Hot Electron Injection“. [31]

3. Cíle disertace

Výzkum vytváření tenkých vrstev elektrochemickými metodami 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 dvuelektrodové 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

4. Stav řešení

Vzhledem k vztlínání plynů z chloridů a potřeby bezvodného prostředí bylo pro měření vytvořeno pracoviště s inertními plyny. Základem měřicího systému je rukavicový pytel, který byl doplněn o vstupy pro plyny, zdroj napětí a proudu a připojení k EQCM. Vzorky 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. Uvnitř rukavicového pytle byl umístěn tříelektrodivý měřicí systém.

4.1 Depozice olova

4.1.1 Výběr rozpouštědla

Jako první rozpouštědlo byl zvolen ethylenglykolbutylether. Depozice probíhala na měděnou elektrodu se dvěma olovenými 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. Při depozici z Ethylenglykolbutyletheru došlo k vytvoření homogenní tenké černé vrstvy

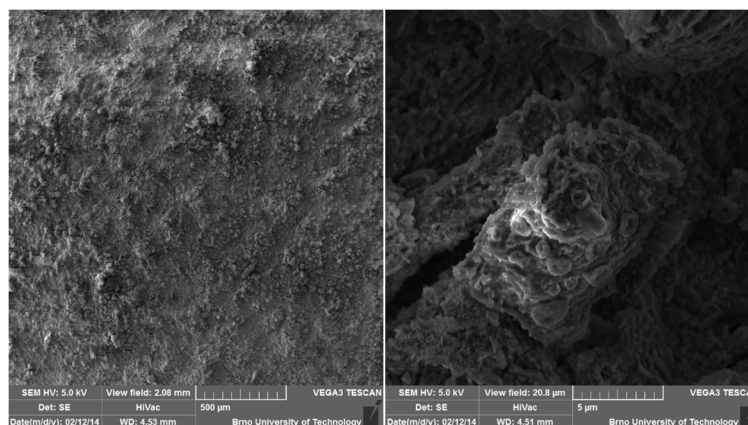
Pro měření depozice olova z dimethylsulfoxidu bylo sestaveno měření stávající z měděné pracovní elektrody dvou olovených protielektrod a roztoku obsahující 0,9g PbCl_2 , 1g LiCl ve 30ml DMS. Měření probíhalo při napětí 30V, proudu 30mA po dobu 30 minut. V průběhu depozice z DMS bylo použito vyšší napětí, vzhledem k nižší vodivosti roztoku. Nanesená houbovitá vrstva, dosahovala většího objemu a stabilně pokrývala měděnou elektrodu i po setření.

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. Nadeponované vrstvy vykazují 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. Na cyklické voltametii bylo patrné, že v následných cyklech je interkalace olova velmi málo zřetelná. Tento jev lze vysvětlit rekystalizací 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. Struktura povrchu byla pokryta homogenní vrstvou Pb. Vrstva před sušením vykazovala homogenně rozmístěné výstupky olova, které se po vysušení přeměnily ve větší aglomeráty. Povrch je stále rovnoměrný, nevykazující trhliny. Elektroda s nadeponovanou vrstvou byla dále proměřena sedmi cykly cyklické voltametrie v průběhu kterého byl pozorován postupný pokles interkalačního procesu v průběhu

cyklování. Po ocyklování byl vzorek přesunut na měření elektronovým mikroskopem, z důvodu podrobnějšího prozkoumání povrchu.

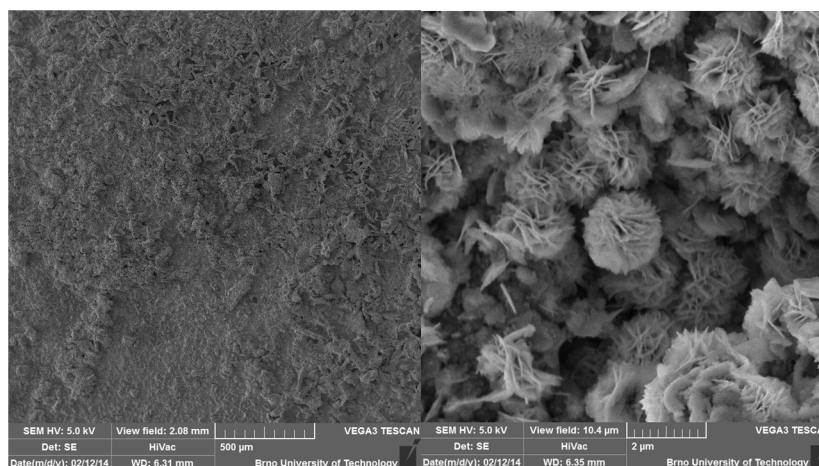


Obr. 1 Snímek nanesené vrstvy Pb z PbCl_2 v roztoku LiCl v DMF z elektronového mikroskopu

Na **Obr. 1** je patrná houbovitě zrnitá struktura nanesené vrstvy olova. V centru pravého 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 poukazuje na jasně zřetelné olovo rozložené po celém povrchu vytvořené vrstvy.

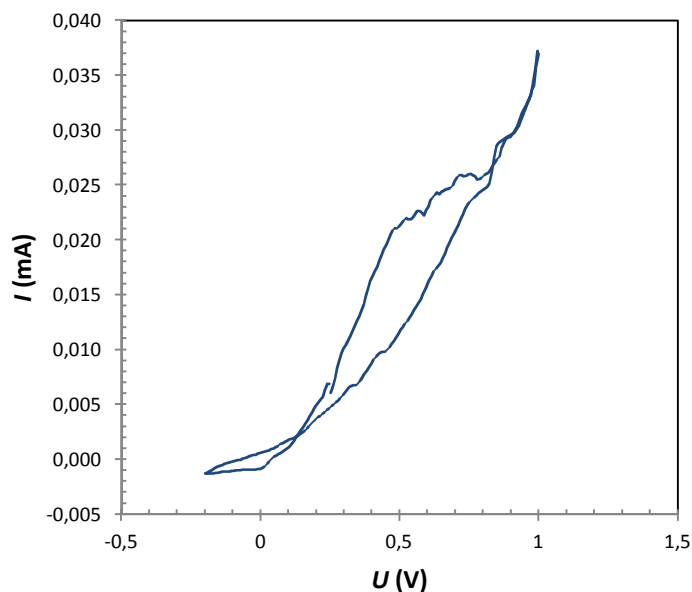
Následující vzorek byl sestaven z měděné pracovní elektrody a dvou olověných kladných protielektrod. Elektrolyt obsahoval 3g PbCl_2 1,5g $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ 1g LiCl a 50ml DMF. Na začátku byla elektroda očištěna připojením k zdroji napětí opačné polarity. Deponující napětí bylo stanoveno na 2,5V při proudu 35mA a času 30 minut. Vrstva olova vylučovaného z PbCl_2 v DMF se jeví jako zrnitá a homogenní po celém povrchu. Následným otestováním metodou cyklické voltametrie s lithiovou protielektrodou v elektrolytu 1M LiClO_4 v EC:DMC (1:1) byly prokázány elektrochemické vlastnosti a patrný náznak oxidace lithia vyloučeného do olova.



Obr. 2 Snímek nanesené vrstvy Pb z PbCl_2 v $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ s LiCl v DMF z elektronového mikroskopu (500 μm a 2 μm)

Na **Obr. 2** lze sledovat mikroporézní charakterizace nanočástic olova. Tato mikroporozita částic je pravděpodobně původem snadné interkalace lithia do tohoto materiálu. Prvková analýza poukázala na obsah olova nanesené vrstvy a její rozložení po celém povrchu.

Pokračujícím vzorkem byla vrstvička 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. 3.**



Obr. 3 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v elektrolytu 0,1M NaClO_4 v DMF – cyklus 4

Jak ukazuje **Obr. 3** náznak interkalace sodíku byl nalezen i v elektrolytu NaClO_4 . To potvrzuje známý postup výroby tetraethylolova rozkladem slitiny Na a Pb. Vrstvy byly po cyklování bylo sledovány na elektronovém mikroskopu. Na vzorku byly patrné vrstvy jak olova, tak sodíku.

Obecně lze tedy konstatovat, že při složení 0,1M LiCl , v 0,2M PbCl_2 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 elktrody, každou z jedné strany.

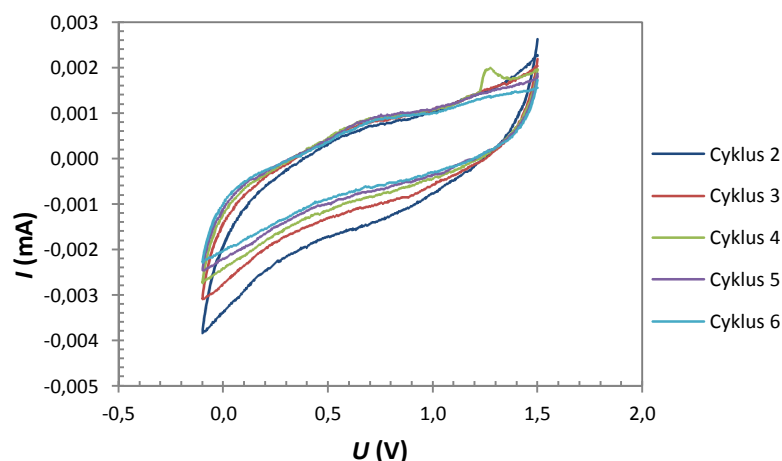
4.1.2 Interkalace lithných iontů

4.1.2.1 Elektrodepozice vrstvy Pb

Vytváření vrstev Pb probíhalo na měděné fólii, která byla očištěna ve 20% HNO_3 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 PbCl_2 v 0,1M LiCl v DMFO. Vlastní pokovování probíhalo proudem 30 mA po dobu 30 minut při napětí 1,5V. Mikrofotografie odhalily hrubozrnnou strukturu. Elektrody připravené výše uvedeným způsobem byly použity pro interkalaci lithných a sodíkových iontů.

4.1.2.2 Interkalace sodíku v poločlánku s protielekrodou Na

Pro interkalaci sodných iontů byl testován poločlánek obsahující pracovní elektrodu z mědi s nanosenou vrstvou Pb. Jako protielektroda byl použit sodík. Cyklická voltametrie probíhala v roztoku 0,2M NaClO_4 v PC. Výsledky, které jsou patrné na **Obr. 4** ukazují, že interkalace sodíku do olova není nikterak výrazná.

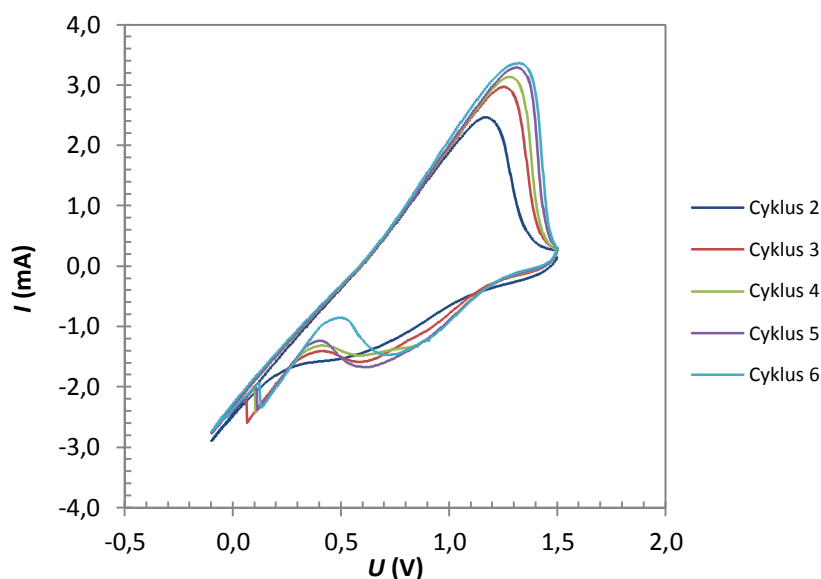


Obr. 4 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlánku s Na elektrodou

Z cyklické voltametrie na **Obr. 4** lze vyčíst, že vlna extrakce lithia je výraznější než vlna vrstvy sycení.

4.1.2.3 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. 5 Cyklická voltametrie vrstvy Pb v poločlánku s Li elektrodou

Obr. 5 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.

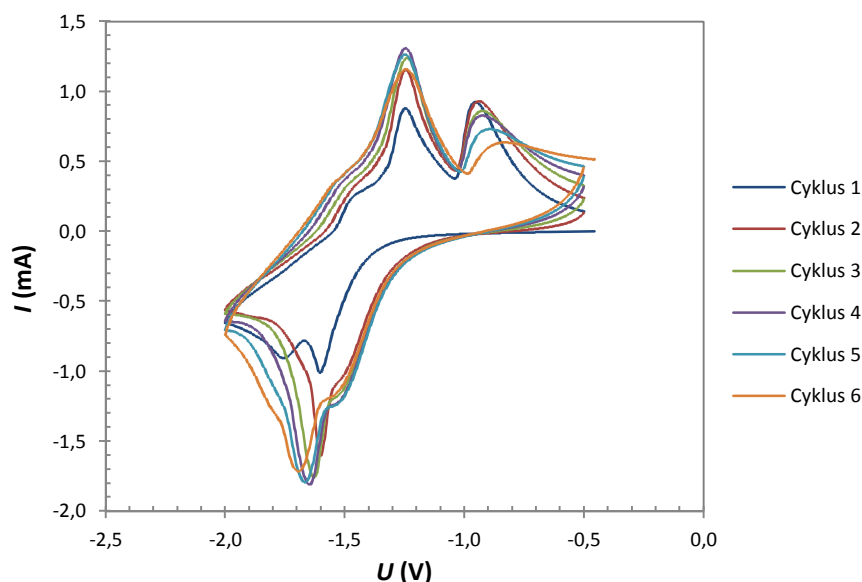
Na základě tohoto pokusu bylo přikročeno k sestrojení modelové cely.

4.1.3 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 $2,5 \text{ cm}^2$. K tomu účelu byl vytvořen terč patřícího 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 .

Obr. 6 ukazuje voltamogram šesti 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. 6 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 interkalaci 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 hmotností 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. Elektroda obsahující lithium jevila výrazně nižší impedanci než elektroda, z níž bylo lithium elektrochemicky odstraněno. 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 Q_2 a s ním svázaný bezrozměrný prvek b_2 , jehož hodnota blízká $\frac{1}{2}$ je právě důkazem interkalačního procesu. Prvek Q_2 , mající rozměr Siemens, je větší právě na elektrodě polarizované na napětí 1,6 V. Ostatní prvky na polarizačním napětí závisí jen málo.

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.

4.1.4 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 interkalace elektrodového materiálu postupně zvyšuje, až mírně překračuje poměr 1 Li / 1 Pb.
- Experimenty s deposicí olova prokázaly správnost zvolené metody pro přípravu elektrod.

4.2 Depozice cínu

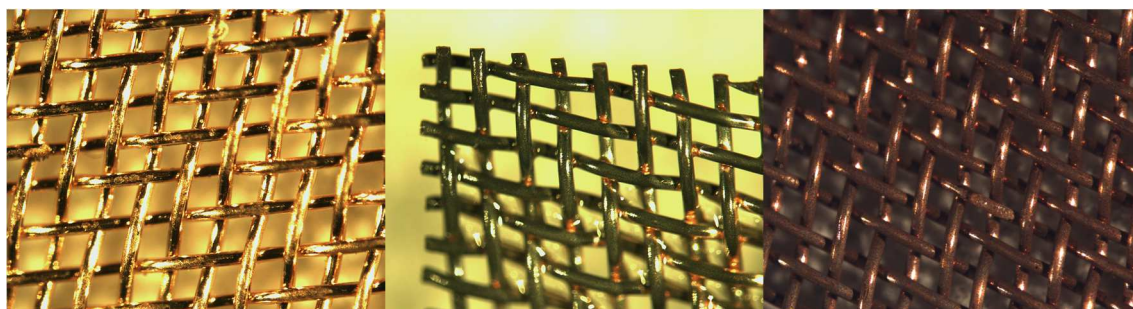
4.2.1 Depozice primárních vrstev

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. Nanesená vrstva nepokryla celý povrch elektrody vložené do elektrolytu. Souvisejícím problémem byla nízká rozpustnost chloridů v roztoku.

Další vzorek byl se stejným elektrolytem (1,5g TEACH, 1g LiCl v 50ml DMFO), ale pro depozici 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. Vrstva nanesená tímto způsobem již vykazovala homogenitu po celém povrchu.

4.2.2 Žihání nadeponovaných vrstev cínu

Účelem pokusu bylo vyloučení cínu na měděný substrát a následným vyžiháním v argonu se pokusit o jeho překrystalizaci. Výsledky ukazují následující obrázky (**Obr. 7**).

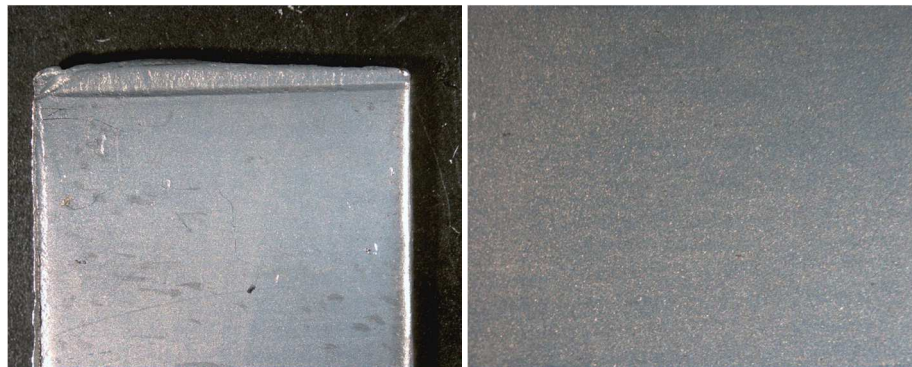


Obr. 7 Detail sítě z mikroskopu, čistá měď, nadeponovaná vrstva Sn, vyžihaná vrstva Sn

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

4.2.3 Naprášené vrstvy cínu

Pro srovnávací měření byly použity vrstvy cínu naprášená na měděnou elektrodu o velikosti 100 μm a 200 μm . Jako první byla použita vrstva 100 μm (**Obr. 8**). 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.

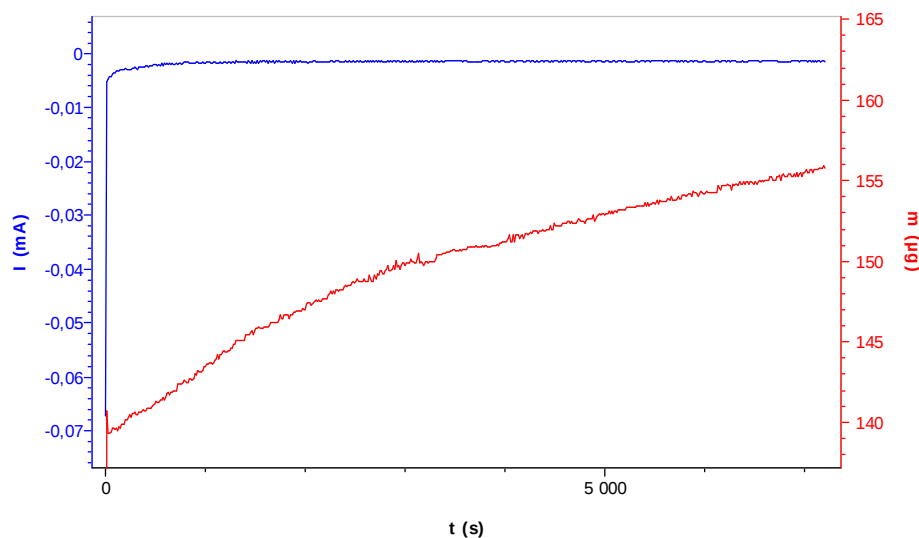


Obr. 8 Naprášená vrstva cínu 100 μm – fotografie z mikroskopu (zvětšení 13,5x a 20x)

Cyklická voltametrie této vrstvy vykazovala velmi nízkou elektrochemickou aktivitu. Následně došlo k zahřátí naprášené vrstvy cínu na 60°C po dobu dvou hodin. Ohřátí mělo na průběh voltametrické křivky jistý vliv. Napařovaná vrstva patrně získala kompaktnější texturu nutnou k vyvolání elektrochemické interkalační reakce. Tloušťka naprášené vrstvy však nestačí k řádné činnosti jako lithiová katoda.

4.2.4 Depozice cínu s využitím EQCM

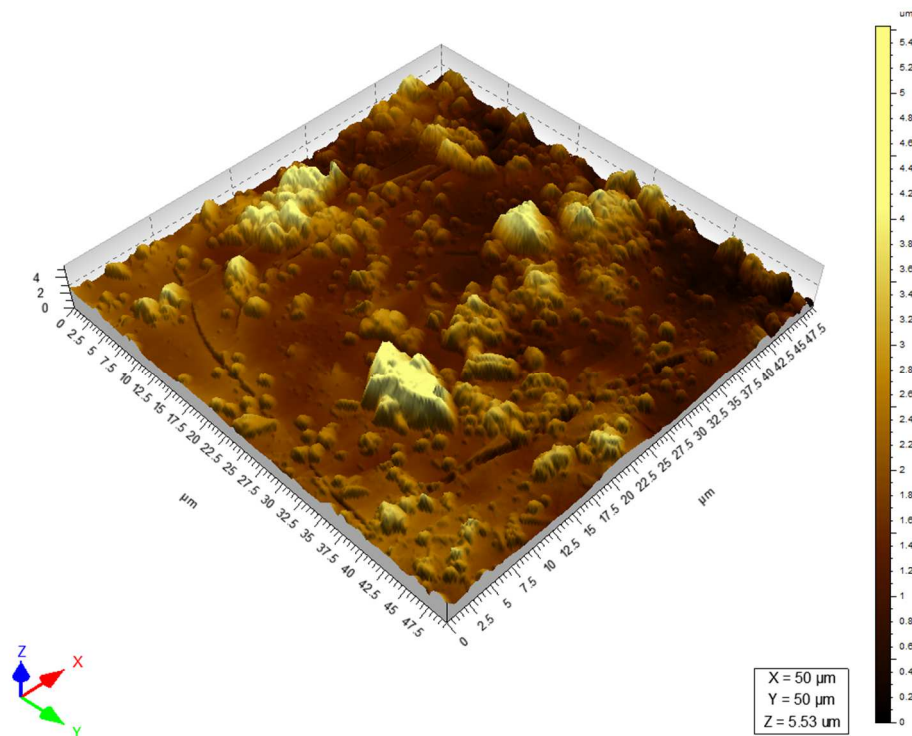
U vzorku byla použita hlavice EQCM jako pracovní elektroda a cín pro protielektrodu a referenční elektrodu. Elektrolyt obsahoval 4ml SnCl₄ v 1,37g NH₄F s 2ml CH₃OH v 74ml C₄H₉O₃. Napětí proti referenční elektrodě dosahovalo hodnot 4V.



Obr. 9 Průběh proudu (modrá) a hmotnosti (červená) v závislosti na čase

Na **Obr. 9** je patrná závislost proudu na stoupající hmotnosti nanesené vrstvy. V průběhu depozice došlo k vyloučení 15 μg vrstvy.

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.



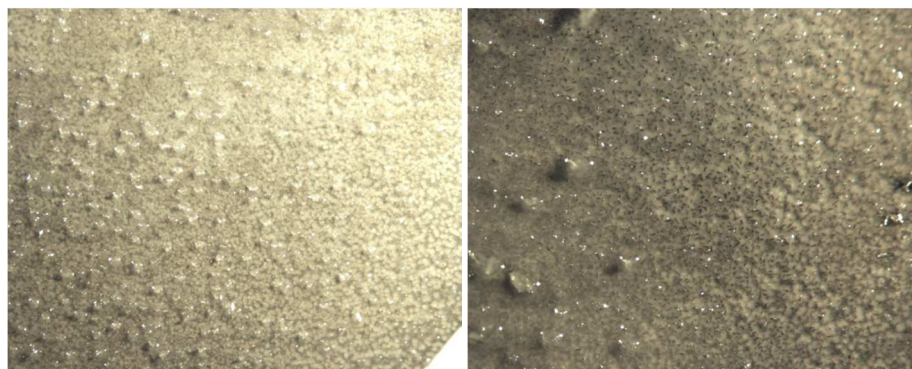
Obr. 10 AFM mikroskopie vrstvy cínu z roztoku SnCl_4 v $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
plocha 50x50 μm

Na **Obr. 10** je jasně patrný povrch nanesené vrstvy snímáný hrotem AFM mikroskopu. Veliké množství menších krystalků je v některých oblastech zaměněno za větší seskupení.

4.2.5 Sestrojení elektrochemické cely

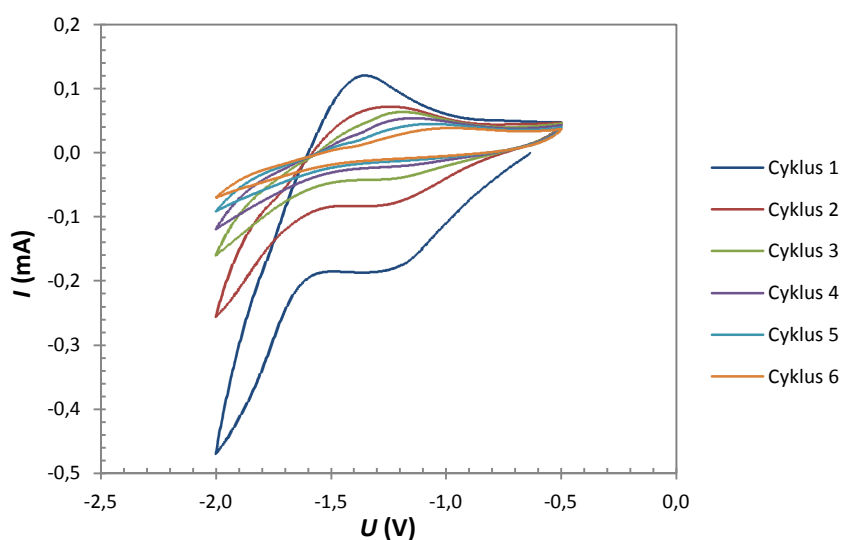
Pro simulaci elektrochemického článku byla i u cínu vytvořena cela EL-CELL. Depozice probíhala z části (20 ml) elektrolytu celkově obsahujícího 1g LiCl s 1,5g TECH a 50 ml DMFO . V rukavicovém boxu byly do tohoto elektrolytu přidány 1,3ml SnCl_4 . Na laboratorním zdroji byly nastaveny parametry 2V, 30mA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

Uvedenými parametry se podařilo vytvořit velmi homogenní vrstvu cínu. Fotografie této vrstvy z mikroskopu (**Obr. 11**) odhalují patrné malé částčky.



Obr. 11 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. 12**.



Obr. 12 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.

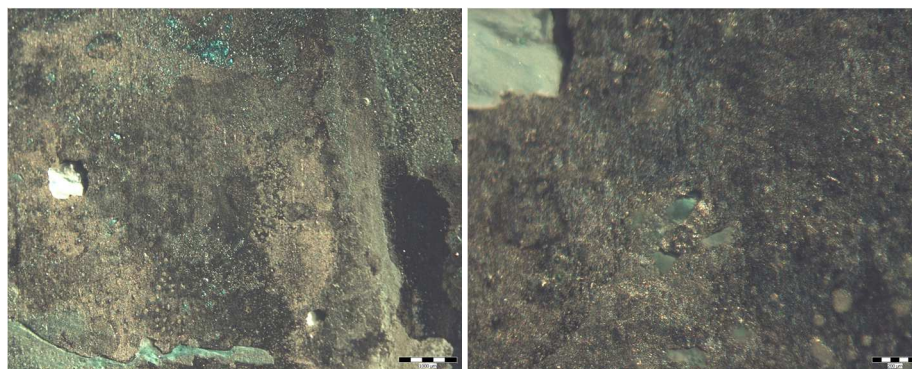
4.2.6 Dílčí závěr depozice cínu

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.

4.3 Depozice křemíku

4.3.1 Depozice křemíku bez ochranné atmosféry

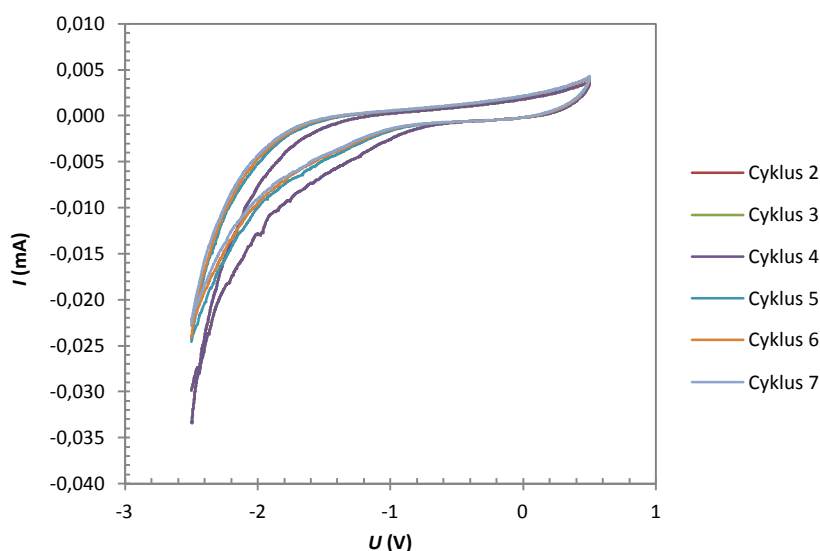
Deponování vrstvy probíhalo na odleptaný niklový plech se schopností lepší implementace Si iontů na povrch substrátu. Elektrolyt obsahoval 5 ml SiCl_4 v 1,08g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ v 5 ml EC:DMC (1:1). Depoziční proud se pohyboval v okolí 250mA.



Obr. 13 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.

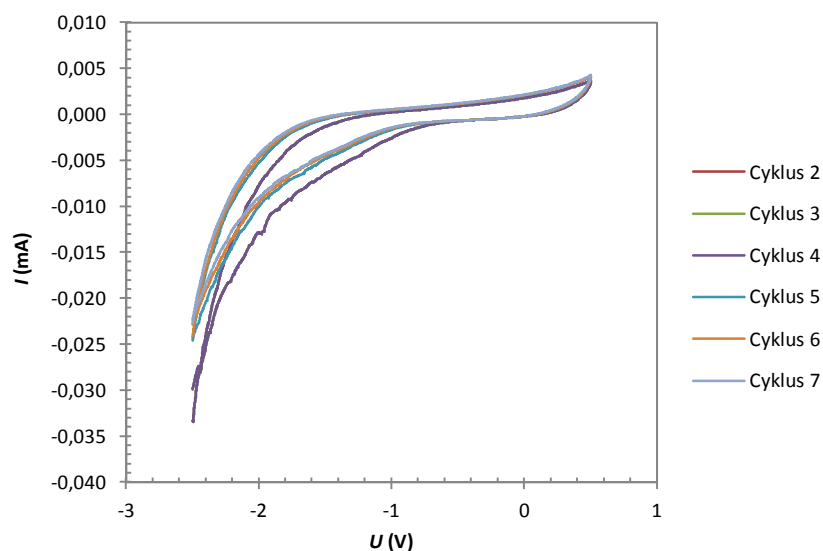
Pro zjištění účinku SiCl_4 došlo k změření cyklické voltametrie ve dvou vzorcích s rozdílem pouze zmíněného chloridu. Nastavení vzorku bez SiCl_4 je patrné z **Tab. 3** a příslušná cyklická voltametrie je zobrazena na



Obr. 14.

Tab. 3 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)

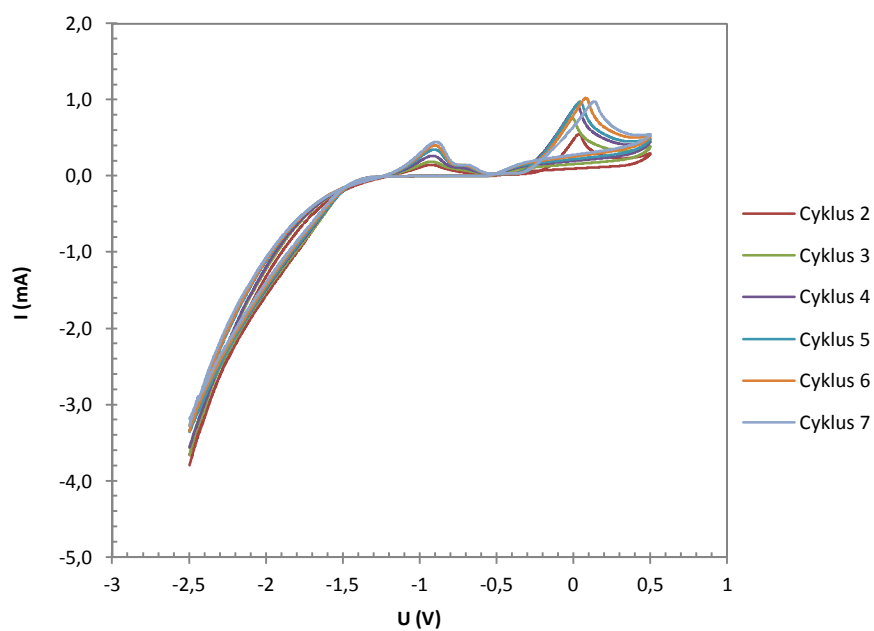


Obr. 14 Cyklická voltametrie pro 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC bez $SiCl_4$ – cyklus 2 až 7

U následujících **Tab. 4** a **Obr. 15** bylo přidáno oproti předchozímu vzorku 5ml $SiCl_4$.

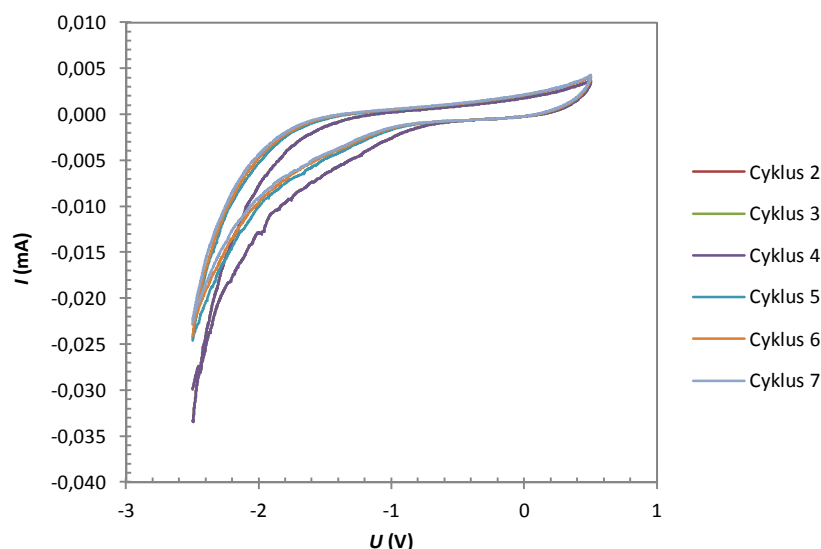
Tab. 4 Nastavení depozice křemíku na niklovou elektrodu – **vliv $SiCl_4$**

Elektrody	Ni (WE), Pt (CE)
Elektrolyt	5ml $SiCl_4$ + 1,08g $(C_2H_5)_4NBF_4$ v 5 ml EC:DMC (1:1)



Obr. 15 Cyklická voltametrie roztoku $SiCl_4$ v 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC, cyklus 2-7

Graf CV u samotného elektrolytu (



Obr. 14 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. 15**). Při potenciálu -2,2V se vytváří vrstva Si na niklovém substrátu (pravděpodobně Si nebo SiO_2), přičemž tato vrstva se odbourává při elektrochemických reakcích probíhajících při potenciálech okolo - 0,9V a +0,4V.

4.3.2 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.

Pro RTG difrakční byly připraveny dva vzorky obsahující složení popsané v **Tab. 5**.

Tab. 5 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)

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% SiO_2 ku 5% Si.

4.3.3 Dílčí závěr deposice křemíku

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

4.4 Depozice germania

4.4.1 Depozice vrstvy germania

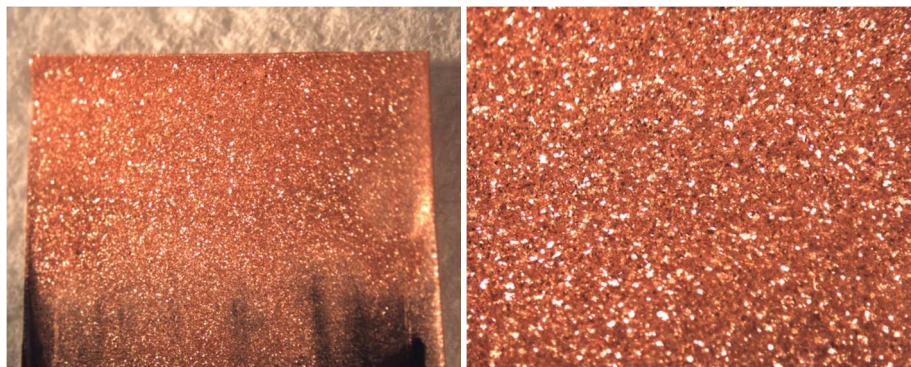
Po depozici olova, cínu a křemíku bylo přistoupeno k depozici Germania. Depozice opět probíhala v rukavicovém pytli v dusíkové atmosféře. Na začátku měření došlo ke změně potenciálů po dobu 5 minut, při napětí 5,4V a proudu 100mA z důvodu čištění pracovní

elektrody. Pro zápornou i kladnou elektrodu byla použita měděná destička. Složení elektrolytu bylo 0,5 ml 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. 6**.

Tab. 6 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.



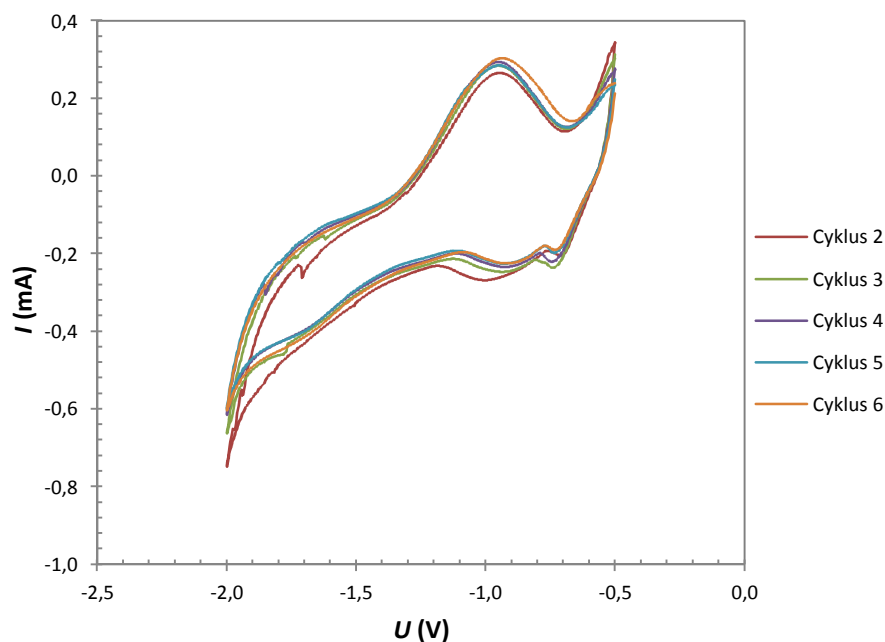
Obr. 16 Snímky germania naneseného z GeCl_4 (zvětšení 13,4x a 20x)

Uvedený vzorek znázorňuje nanesenou vrstvu germania na mědi. Po vyloučení vrstvy byla vrstva studována pomocí optického mikroskopu. Struktura je zobrazena **Obr. 16**. Vrstva je vyloučena rovnoměrně po celém povrchu s patrnými malými krystalky.

4.4.2 Měření v elektrochemické cele

Pro finální změření vlastností vrstvy germania bylo zvoleno měření v kovové elektrochemické cele. Jako pracovní elektroda byla použita měď, která byla zastřižnuta do kruhové plochy s průměrem 18mm. Elektrolyt pro deposici 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.

Nanesená 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. 17**.



Obr. 17 Cyklická voltametrie vrstvy Ge v elektrochemické cele

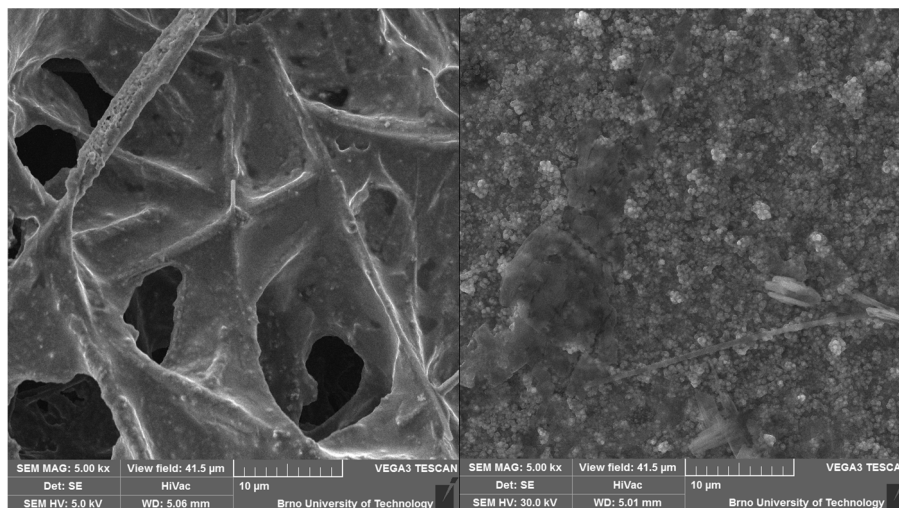
Na uvedené cyklické voltametrické je dobře patrná vlna oxidace lithia ve vrstvě.

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. 7**

Tab. 7 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

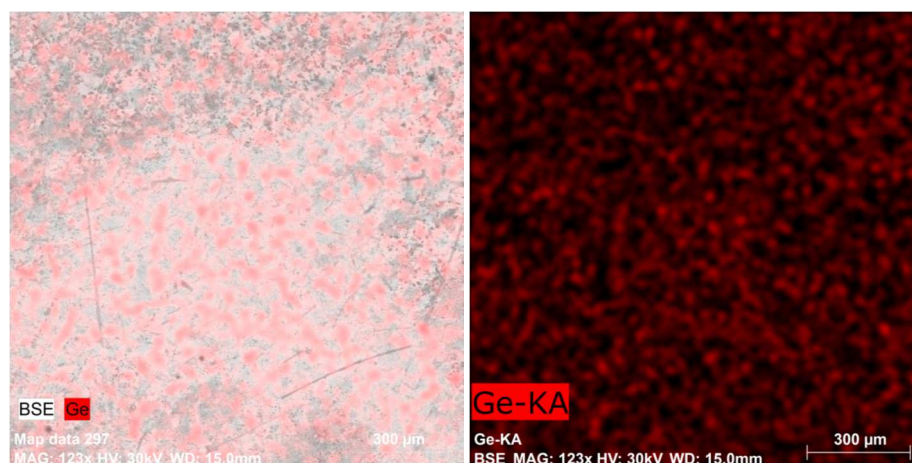
Z **Tab. 7** lze vyčíst, že poměr mezi počtem atomů lithia a germania se blíží dvěma. Uvedená vrstva byla následně zkoumána elektronovým mikroskopem.



Obr. 18 Snímek vrstvy germania z elektronového mikroskopu

Na fotografiích (**Obr. 18**) 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. 19**.



Obr. 19 Snímek rozložení germania v deponované vrstvě prvkovou analýzou

4.4.3 Dílčí závěr depozice germania

Votametrická 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.

5. Závěr

Podstatou měření v uvedené práci je elektrolýzou 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 elektrodpozici 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 elektrolýzou 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 houbovitě struktury a inserci lithia do prvků IV. skupiny se ukázala jako správná.

6. Literatura

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] RAM, P., SINGH, J., RAMAMOCHAN, T.R., VENKATACHALAM, S. AND SUNDARSINGH, V.P. Surface properties of electrodeposited a-Si:C:H:F thin films by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, no. 23, p. 6305-6310.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] NICHOLSON, J.P. Electrodeposition of silicon from nonaqueous solvents. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 12, p. C795-C802.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.

[13] 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.

[14] NEUDECKER, B.J., ZUHR, R.A. AND BATES, J.B. Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySi_{1-y}Ti_{1-y}ON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics. *Journal of Power Sources*, 1999, vol. 81-82, no. 0, p. 27-32.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] STOBBER, 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>>.

[22] 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.

[23] 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.

[24] 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.

[25] 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.

- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.

ŽIVOTOPIS

OSOBNÍ INFORMACE

Jméno:	Ing. Ondřej Kaválek
Adresa:	Masná 16, Brno, 602 00
Mobil:	+420 737333267
E-mail:	ondrej.kavalek@phd.feec.vutbr.cz
Národnost:	Česká republika
Datum narození:	24. 12. 1985

DOSAŽENÉ VZDĚLÁNÍ

2009 - souč.	VUT Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Mikroelektrotechnika a technologie
2010 - 2012	International Society for Engineering Education Dosažená kvalifikace: ING.PAED.IGIP
2010 - 2011	VUT Brno, Institut celoživotního vzdělávání Doplňující pedagogické studium
2008 - 2011	VUT Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Biomedicínské a ekologické inženýrství Dosažená kvalifikace: Ing.
2008 - 2010	Technologie výroby a management Dosažená kvalifikace: Ing.
2005 - 2008	Mikroelektrotechnika a technologie Dosažená kvalifikace: Bc.

PROJEKTY

FRVŠ 2525/2012	Měření iontově selektivními elektrodami Vlastní projekt založený na tvorbě a optimalizaci laboratorní úlohy.
FR-TI3/198	Výzkum nových elektrod pro alkalické akumulátory Řešení části projektu inhibice tvorby dendritů na zinkové elektrodě

PRAXE

05/2013 - souč.	Systém dokumentace IFE-CR, a.s., Evropská 839, Modřice, 664 42, ČR
10/2009 - souč.	Servis sluchadlové techniky Medical Service s.r.o, Lesnická 790/14, Brno, 613 00, ČR
09/2008 - 06/2010	Projektování v softwaru AutoCAD PK Sklenář s.r.o., Tomešova 1, Brno, 602 00, ČR
06/2007 - 06/2008	Elektrochemický výzkum Elmarco s. r. o., V Horkách 76, Liberec 9, 460 07, ČR

JAZYKY

Čeština	rodilý mluvčí
Angličtina	pokročilý
Němčina	pokročilý
Francouzština	začátečník