

## **Abstrakt**

Elektrochromní zařízení jsou založena na interkaláčních procesech do aktivní vrstvy, nejčastěji do  $\text{WO}_3$ . Optické vlastnosti aktivní vrstvy jsou měněny interkalací iontů z elektrolytu. Z tohoto důvodu se využívá lithných iontů.

Hmota tenké vrstvy může být pozorována pomocí QCM metody, která je založena na změně rezonanční frekvence krystalového rezonátoru. Zkoumaná hmota je nanášena na povrch krystalového rezonátoru. Různé druhy kovů (Pt, Au, Ag) mohou tvořit elektrodu tohoto rezonátoru. Nejčastěji je tento rezonátor laděn na frekvenci 5 Mhz. Změna této frekvence slouží k detekci chemických změn na povrchu elektrody. QCM je velmi citlivá metoda.

**Klíčová slova:** křemenné mikrováhy, interkaláční procesy, hmotnostní změny, oxid wolframu, elektrochromní prvky

## **Abstract**

Electrochromic devices are based on the intercalation processes to the active layer mostly  $WO_3$ . The optical properties of active layer are changed by intercalation ions from the electrolyte. For that purpose are used Li ions.

The mass of thin layer can be observed by the QCM method. This method is based on the changes of the resonance frequency of a quartz crystal resonator. The investigated substance is deposited on the surface of the resonator. Various metals (Pt, Au, Ag) and their compounds should be plated on the resonator. Most frequently, the resonators for the frequency 5,0 MHz are used. This frequency change is used for the detection of chemical changes of the electrode surface and is very sensitive.

Keywords: Quartz crystal microbalance, intercalation processes, mass changes, tungsten tri oxide layer, electrochromic devices

**Bibliografická citace**

Svoboda, V. Studium elektrochemické inzerce kationů do oxidů přechodových kovů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 105 s. Vedoucí disertační práce Prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

### Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Studium elektrochemické inserce kationů do oxidů přechodových kovů“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce Prof. Ing. Jiřího Kazelleho, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 06.01.2010

.....  
Ing. Vít Svoboda

## Poděkování

Chtěl bych velmi poděkovat vedoucímu mé disertační práce Prof. Ing. Jiřímu Kazellemu, CSc. za vedení práce, jeho cenné připomínky i rady a jeho celkovou podporu a pomoc v průběhu mého studia.

Poděkování patří také Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. především za jeho neocenitelnou pomoc a podporu při zpracovávání a vyhodnocování výsledků měření.

V neposlední řadě bych také rád poděkoval Doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za její všestrannou pomoc v průběhu mého studia.

Tato práce vznikla za finanční spoluúčasti těchto grantů.

- Pohyblivost a vodivost iontů v gelových elektrolytech metodou nukleární magnetické rezonance. GAAV ČR, KJB208130604.
- Zdroje, akumulace a optimalizace využití energie v podmínkách trvale udržitelného rozvoje. MŠMT ČR, MSM0021630516.

## OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
1.1 CÍLE PRÁCE.....	8
<b>2 TEORETICKÝ ROZBOR:</b> .....	<b>9</b>
2.1 DEFINICE SMART MATERIÁLU.....	9
2.2 INTERKALACE .....	11
2.3 ELEKTROLYTY .....	15
2.3.1 Tuhé elektrolyty .....	15
2.3.2 Tekuté elektrolyty.....	15
2.3.3 Gelové elektrolyty .....	16
2.4 DISOCIACE .....	20
2.4.1 Příklady disociace.....	20
2.5 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY TENKÝCH VRSTEV.....	21
2.5.1 Vakuové napařování.....	21
2.5.2 Iontové napařování .....	21
2.6 PIEZOELEKTRŮNA .....	23
2.6.1 Struktura krystalu.....	23
<b>3 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU ELEKTROCHROMNÍCH PRVKŮ:</b> .....	<b>27</b>
<b>4 ZÁMĚR PRÁCE A VYTYČENÍ CÍLŮ:</b> .....	<b>29</b>
<b>5 POUŽITÉ METODY A POSTUPY</b> .....	<b>30</b>
5.1 FARADAYŮV ZÁKON.....	30
5.2 QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE – QCM.....	31
5.2.1 QCM technologie .....	32
5.2.2 Výpočet tloušťky vrstvy .....	33
5.3 CYKlickÁ VOLTAMETRIE.....	36
5.4 STANOVENÍ KOEFICIENTU DIFUSE .....	38
<b>6 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ</b> .....	<b>39</b>
6.1 INTERKALACE LITHIA DO VRSTVY $WO_3$ .....	39
6.2 INTERKALACE SODÍKU DO VRSTVY $WO_3$ .....	48
6.3 INTERKALACE LITHIA DO VRSTVY $V_2O_5$ .....	59
6.4 INTERKALACE SODÍKU DO VRSTVY $V_2O_5$ .....	69
6.5 DIFUSNÍ KOEFICIENT LITHIA A SODÍKU VE VRSTVÁCH OXIDU VANADIČNÉHO .....	79
<b>7 DISKUSE A ZÁVĚR PRÁCE:</b> .....	<b>101</b>
<b>8 POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>104</b>

## 1 Úvod

V posledních létech se intenzivně studuje možnost opatřovat moderní prosklené budovy samočinnou regulací optické propustnosti oken. Samozřejmě si každý umí představit mechanická zařízení jako žaluzie, závěsy či jiná podobná zařízení, která mohou být elektricky ovládána s cílem zlepšovat světelnou a tepelnou pohodu v místnostech. Taková clonící zařízení jsou jistě běžná například v zemích jižní Evropy.

Hlavní účely těchto clonících a regulačních zařízení jsou zejména dva. Především je jejich účelem omezit přílišné prosvětlení a ohřev místností v denní době. Dále pak, v noční době, je účelné omezit ztrátu tepla z místností sáláním a navíc zabezpečit jisté soukromí uvnitř místností.

Mechanické prostředky jsou známy po dlouhou dobu, mají však své nedostatky.

V poslední době přináší věda další možnost. Je to využití jevu, který byl nazván elektrochromní, a který slibuje sestrojení velkoplošných okenních tabulí s elektrickým řízením propustnosti.

Jako elektrochromní jev označujeme skutečnost, kdy zbarvení, optická pohltivost nebo odrazivost elektrodových látek se mění při interkalaci iontů lithia do  $WO_3$  vrstvy, tyto změny jsou vratné. Je řešena tak, aby změna optických vlastností byla pokud možno největší a dobře pozorovatelná.

Technologicky se elektrochromní součástky vyrábějí postupem tenkovrstvé technologie. V úvahu přicházejí vakuové napařování, iontové napařování ve velmi zředěných plynech nebo nízkoteplotní chemické metody jako metoda sol – gel nebo sprejové nanášení. Jejich volba je určena jen technicko – ekonomickými problémy. Vakuové a iontové procesy jsou čisté, ale poměrně nákladné a předměty určené k pokrývání jsou rozměrově omezeny velikostí vakuové komory. Naopak nízkoteplotní chemické metody jsou vhodné i pro větší plochy.

Hlavní použití elektrochromismu se dnes očekává v moderní architektuře, kdy řízení propustnosti světla může přinést poměrně značné úspory energie vynaložené

na klimatizaci místností a celých budov. Kromě toho se o využití elektrochromního jevu uvažuje ve vojenství.

Jedno použití elektrochromního jevu je již dnes uvedeno na trh. Jsou to elektronicky řízená zpětná zrcátka do aut, která se při oslnění světly následujícího vozu zatmívají, avšak zůstávají zrcadlící. Těchto zrcátek se již ve světě prodalo kolem 10 milionů a jsou určena pro vozy střední a vyšší třídy a nazývají se anglicky názvem »smart mirror«. [1]

### **1.1 Cíle práce:**

Současný elektrochromismus je odkázán na interkalaci iontů lithia do vrstvy  $\text{WO}_3$ . V této práci bych se chtěl pokusit najít nějaký jiný prvek, který by mohl nahradit lithnou sůl ať už z důvodu ceny nebo i kvůli pověsti "nebezpečného" lithia.

Další cíl mé práce bude užitečný pro pochopení chemických pochodů. Při interkalaci lithia do vrstvy  $\text{WO}_3$  a oxidu vanadičného  $\text{V}_2\text{O}_5$  totiž dochází ke zvláštnímu jevu a to, že hmotnost interkalovaných látek počítán pomocí integrace náboje a faradayova zákona nesouhlasí s experimentálním měřením metodou EQCM. EQCM metoda nám mnohdy změří až 6 x větší hmotnost než při výpočtu. Rád bych se ve svojí práci věnoval i vysvětlení těchto nesrovnalostí.

Elektrochemickou metodou lze stanovit i hodnoty difusního koeficientu interkalátu a jeho koncentraci. V této práci se budu zabývat těmito hodnotami pro interkalaci lithia a/nebo sodíku do oxidu vanadičného.



## 2 Teoretický rozbor:

### 2.1 Definice smart materiálu

Smart materiál, neboli materiál výrazně reagující na vnější podněty, má jednu nebo více vlastností (tvar, vodivost, barva, viskozita), které mohou být výrazně a vratně měněny změnou vnějších podmínek. Tyto vlastnosti reagující na vnější podněty (teplo, mechanické napětí, elektrické pole, světlo) určují způsob využití daného smart materiálu. Smart materiálem se často rozumí struktura složená z více materiálů, která je schopná požadovaným způsobem měnit své vlastnosti.

Smart materiály mají následující charakteristické rysy:

- Reakce na vnější podnět nastává v reálném čase.
- Změny vlastností jsou přímou reakcí na vnější podnět, není zde žádný vnější řídicí systém, který by změny vyvolal.
- Materiál může vratně přecházet mezi více stavy v závislosti na specifickém stavu okolí.
- Odezva na vnější podněty je diskrétní a předvídatelná. Odezva nastává lokálně v místě vnějšího podnětu.

Rozdělení smart materiálů:

#### Materiály I. druhu - vlastnost měnící materiály

Materiály I. druhu podstupují v důsledku přímé odezvy na specifický vnější podnět změnu jedné nebo více svých vlastností, která je spojena se změnou chemické nebo mikroskopické struktury materiálu. Mezi nejběžnější materiály I. druhu patří fotochromní, termochromní, elektrochromní, mechanochromní, chemochromní, elektroeologické a magnetoeologické materiály, vodivé polymery, polymerní gely a materiály s tvarovou pamětí.

#### Materiály II. druhu – energii přeměňující materiály

Materiály II. druhu transformují energii dodávanou v jedné formě na výstupní energii v jiné formě, přičemž tato přeměna je přímá a vratná a mechanismus transformace nemění strukturu materiálu, ale pouze jeho energetický stav. Mezi materiály II. druhu

patří luminiscenční, piezoelektrické, termoelektrické, pyroelektrické a fotoelektrické materiály a dielektrické elastomery.

Při studiu vlastností těchto materiálů je třeba se zabývat:

- Prvky a operacemi symetrie krystalů, bodovými grupami symetrie krystalů, krystalovými soustavami.
- Tenzorovým popisem fyzikálních vlastností krystalů – elastický tenzor, piezoelektrický tenzor, tenzor permitivity, tenzor elektrické vodivosti
- Vlivem symetrie krystalu na počet nezávislých složek tenzorů materiálových koeficientů.
- Fázovými přechody 1. a 2. druhu.
- Chování fyzikálních vlastností krystalů při fázových přechodech – permitivita, spontánní polarizace, měrná tepelná kapacita, elastické koeficienty, piezoelektrické koeficienty.

Materiály měnící barvu – fotochromní, termochromní, elektrochromní, mechanochromní a chemochromní jev u smart materiálů, nazývaných barvu měnící materiály, vede změna energie dodávaná vhodným vnějším zdrojem ke změně optických vlastností (absorpce, odrazu nebo rozptylu světla), které člověk vnímá jako změnu zbarvení. Tyto změny jsou vratné, jakmile vnější energetický podnět ustane, materiál se po určité době vrátí zpět do původního stavu.

Z hlediska povahy dodané energie, která způsobí změnu optických vlastností, je tato skupina smart materiálů členěna následujícím způsobem:

- Fotochromní materiály mění optické vlastnosti při změnách intenzity a vlnové délky dopadajícího světla. Absorpce světla vyvolá vratný přechod materiálu do jiného energetického stavu s odlišnými optickými vlastnostmi. Stavy materiálu odpovídající různému osvětlení mají odlišnou strukturu nebo rozložení elektronů mezi energetickými hladinami v materiálu.
- Fotochromní skla – optické vlastnosti barevných center v alkalických halogenidech, fotochromní vlastnosti barevných center, optické vlastnosti skel dopovaných fotocitlivými mikrokristaly halogenidů stříbra a mědi, mechanismus fotochromního chování a technologie výroby těchto skel.

- Fotochromní barviva – po dobu ozáření světlem určitých vlnových délek dochází ke změně struktury molekul barviva a tím ke změně reflektivity nebo propustnosti v určité oblasti vlnových délek viditelného spektra. Jako příklad bych zde chtěl uvést fotochromní změny optických vlastností naftopyranu.
- Komerční využití – fotocitlivá skla s propustností závislou na intenzitě ultrafialového nebo viditelného světla ve slunečních brýlích a okenních výplních k úpravě intenzity osvětlení, fotochromní barviva přidávána do barev, inkoustů a materiálů tvarovaných lisováním, fotochromní barvy na dekorativní vzory tkanin měnící barvu při osvětlení.
- Termochromní materiály vratně mění optické vlastnosti při změnách teploty v důsledku fázového přechodu. Teplotu přechodu i pozorované zbarvení lze citlivě měnit dopováním materiálu, takže změny teploty mohou být registrovány dokonce po 0,1 °C.
- Komerční využití – páskové teploměry od –30 °C do +120 °C, termochromní barviva přidávána do barev a materiálů tvarovaných lisováním, termochromní skla v okenních výplních ke snížení tepelné zátěže interiéru, termochromní barvy na dekorativní vzory tkanin měnící barvu při změně teploty, termochromní povlaky jako indikátory dotyku.
- Elektrochromní materiály vratně mění optické vlastnosti při průchodu elektrického proudu nebo vložení do elektrického pole. Obvykle se jedná o vícevrstvé struktury, kde změna optických vlastností elektrochromní vrstvy je způsobena elektrochemickými oxidačně-redukčními procesy mezi materiály jednotlivých vrstev jako v ilustrativním souvrství elektrochromní vrstvy WO<sub>3</sub>, iontově vodivé vrstvy a akumulací vrstvy pro vodíkové nebo lithiové ionty. Elektrochromní materiály vložené mezi tradiční zasklení slouží k elektrickému ovládní propustnosti a barevného odstínu oken.
- Mechanochromní materiály mění optické vlastnosti v důsledku deformace nebo vložení mechanického napětí. Jedná se především o polymery.
- Chemochromní materiály mění optické vlastnosti vlivem změn chemických vlastností okolí. Indikátory přítomnosti chemických látek v prostředí. [2]

## 2.2 Interkalace

Za interkalační a inserční látky jsou označovány takové látky, které mohou do své krystalové struktury přijímat a opět z ní uvolňovat ionty nebo atomy

dostatečně malých rozměrů. Látkám schopným takto přijímat částice jiných látek přísluší název hostitel, zatímco částice vkládané se označují názvem host. Podstatné přitom je, že většina fyzikálních parametrů těchto látek jen velmi málo závisí na množství hosta přítomného v hostiteli. Jedním z „učebnicových“ příkladů je oxid wolframový  $\text{WO}_3$ . Jeho krystalová struktura obsahuje dutiny, které jsou navzájem propojeny kanály. Ve struktuře je jich právě tolik, kolik je atomů wolframu. Proces lze poměrně snadno řídit elektrickým proudem; je provázen výraznou změnou barvy. Oxid neobsahující cizí částice je velmi slabě nažloutlý, zatímco oxid obsahující hosta je sytě modrý.

Pro konstrukci zdrojů malého výkonu s dlouhou dobou života lze jako kladné elektrody s úspěchem používat látek schopných interkalace iontů vzniklých na záporné elektrodě při vybíjení článku.

Pod pojmem interkalát se obecně rozumí látka, která vznikne uložením „hosta“ do strukturní jednotky „hostitelské látky“. Hostem mohou být atomy, molekuly nebo ionty dostatečně malých rozměrů.

Základním předpokladem schopnosti látek být interkalačním hostitelem jsou dostatečně velké, volné, vzájemně komunikující prostory ve struktuře. Vhodné struktury lze podle charakteru krystalové mřížky rozdělit na tři druhy:

- 1) lineární mřížka – typ:  $(\text{SN})_x$ , polyacetylen
- 2) dvourozměrná mřížka – typ: grafit, trigonálně prismatický  $\text{MoS}_2$ , oktaedrální  $\text{TiS}_2, \text{MPS}_3, \text{V}_3\text{O}_8$ , většina forem oxidu vanadičného
- 3) třírozměrná mřížka – typ: perovskit, rutil, hexagonální  $\text{WO}_3$ , tetragonální  $\text{WO}_3$  atd.

ad 1)

Lineární mřížka se u interkalačních sloučenin vyskytuje poměrně vzácně.

Představitelem této struktury je nitrid síry  $(\text{SN})_x$ . Lze ji popsat jako nekonečný řetězec lichoběžníkovitého tvaru. Nitrid síry je příkladem polymerního kovového vodiče a supravodiče složeného z nevodivých elementů. Podobný charakter má i polyacetylen.

ad 2)

Dvourozměrná mřížka. Neznámější interkalační sloučeniny se vyznačují vrstevnatou strukturou, která je tvořena rovnoběžnými vrstvami a mezivrstevnými prostory. Lze je proto považovat za látky s dvojrozměrnou mřížkou. Jednotlivé atomy ve vrstvě jsou poutány silnými vazbami, např. kovalentními. Naproti tomu jsou všechny vrstvy navzájem spojeny jen slabými van der Waalovými silami. Látky vrstevnaté struktury se proto navenek projevují snadnou štěpitelností v deskách.

Struktura grafitu je charakteristickým představitelem vrstevnatých látek. Do mezivrstevných prostorů se mohou interkalovat atomy a molekuly, např. amoniak, fluor, nebo lithium. Interkalace do grafitu je provázána zvětšováním mezivrstevných vzdáleností, což se může projevovat i makroskopicky. Rozměrové změny jsou tak výrazné, že drastická deinterkalace může vést až k odlupování hostitelského krystalu.

ad 3)

Třírozměrná mřížka tvoří prostorové struktury, ve kterých může dojít ke vzniku navzájem spojených dutin nebo kanálů.

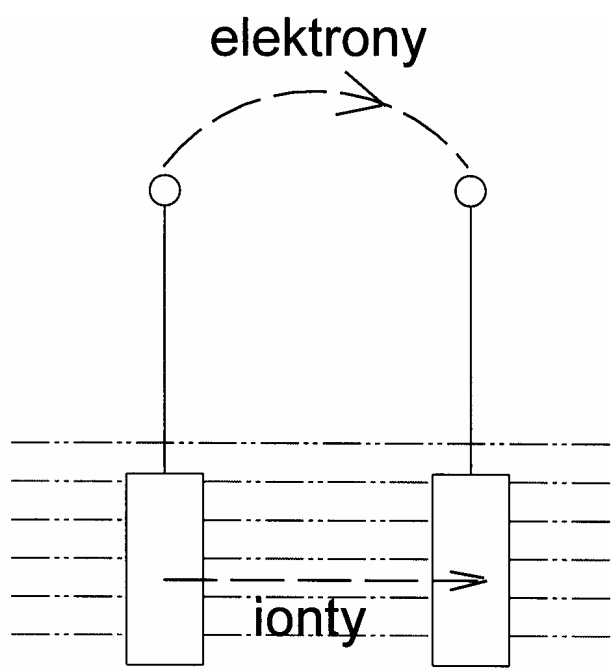
Perovskitová struktura byla pojmenována podle minerálu  $\text{BaTiO}_3$ . V tomto minerálu je základní buňka tvořena osmistěny, které sdílejí vrcholy a uprostřed vytvářejí dutinu tvaru průniku krychle a osmistěnu. Rozměry buňky jsou určeny převážně iontovým poloměrem kyslíku. Podobnou strukturu má i  $\text{ReO}_3$ . Dutiny v této struktuře jsou prázdné.

Každá dutina uprostřed buňky je propojena se šesti sousedními dutinami ve třech směrech. Tak vzniká prostorový systém kanálů. Příkladem takové interkalační sloučeniny jsou wolframové bronzky, což jsou interkaláty oxidu wolframového s různými kovy. Jejich fyzikální a strukturní vlastnosti jsou nejlépe prozkoumány u bronzů alkalických kovů, zejména sodíku.

Strukturu těchto látek, objevených začátkem 19. století, nejprve objasnili kolem roku 1950 A. Magnéli a G. Andersson (*Acta Chim. Scand* 7(1953)). V současné době se označují obecným vzorcem  $\text{M}_x\text{WO}_3$ , kde M je vkládaný kov; dnes je známo celkem 32 možných kovů schopných tvořit tyto látky. Vzhledem k poloměru jejich iontů jsou pravděpodobně pohyblivé hlavně lithium, sodík a vodík.

Z hlediska elektrochemie jsou atraktivní jen ty látky, které mají dostatečnou elektrickou vodivost. Z tohoto důvodu se látky s lineární strukturou jeví jako nevhodné.

Částice vstupující do dutin nebo mezivrstevních rovin nijak zásadně nemění fyzikální vlastnosti nositele. Největší změny jsou patrné u vrstevnatých látek, kde někdy dochází ke změně mezivrstevních vzdáleností. [3]



Obr 2.2.1. Pohyb částic v interkalační soustavě, 2  
interkalační elektrody v bezvodém elektrolytu, putují ionty



## 2.3 Elektrolyty

Pod pojem elektrolyty zahrnujeme ty vodivé soustavy, v nichž je přenos elektrického proudu spojen s přenosem hmoty. Rozpuštěním látky ve vhodném rozpouštědle se získá roztok elektrolytu. Tento rozpad látky na ionty způsobený rozpouštědlem se nazývá elektrolytická disociace.

Vrstva iontového vodiče tedy elektrolytu, slouží buď jako zdroj iontů pro jejich inzerce do aktivní vrstvy anebo jako základna pro jejich odebírání. Proto elektrolyt musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními vrstvami např. mezi elektrodami.

### 2.3.1 Tuhé elektrolyty

Anorganické pevné elektrolyty v tlusté vrstvě vykazují potřebnou iontovou vodivost při pokojové teplotě např. pro funkci elektrochromních prvků. Avšak je obtížné tvarovat z těchto materiálů tenké vrstvy, protože tyto jsou velmi nestabilní ve vlhkých podmínkách. Lze také využít dielektrické nebo izolační porézní vrstvy, které spontánně vstřebávají vodu pocházející ze vzdušného prostředí. Pokud je tato vrstva vložena mezi dvě elektrody s napětím větším než  $U > 1,3 \text{ V}$ , voda se rozloží na  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ , které fungují jako nosiče iontů.

Tyto elektrolyty obsahují pevný polymer, např. PEO, lithiovou sůl, např.  $\text{Li}^+$  a keramický oxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kationtové převodové číslo závisí na objemu přidané keramiky. Experimentálním sledováním se zjistilo, že velikost částic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by měla být menší než  $0,3 \mu\text{m}$ , aby se dosáhlo vysokých převodových čísel. Protože lithiová iontová vodivost je malá, články obsahující tyto elektrolyty nemohou být příliš rychle nabíjeny nebo vybíjeny.

### 2.3.2 Tekuté elektrolyty

Látky, jejichž roztoky vedou elektrický proud, dělíme na ionofory a ionogeny. Ionofor je látka, jejíž krystal se skládá výhradně z iontů. Vodivost roztoku ionoforu závisí na koncentraci a dále na dielektrické konstantě a viskozitě rozpouštědla. Ionogen je látka, jejíž krystaly se skládají z molekul (skupin kovalentně vázaných atomů) a která při reakci s vhodným rozpouštědlem vytváří ionty. Typickým příkladem takové látky je kyselina octová: krystaly se skládají z molekul  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a ledová

kyselina octová nevede elektrický proud. Jejím rozpuštěním v amoniaku vznikají octanové a amonné ionty. Tyto ionty se pak chovají v amoniaku jako ionty chloridu sodného, pokud jde o závislost na experimentálních proměnných. Jinými slovy, ionofor v čistém stavu obsahuje ionty, zatím co z ionogenů vznikají ionty jen při reakci s rozpouštědlem o větší nebo menší kyselosti.

### 2.3.3 Gelové elektrolyty

Mohou se uplatnit všude tam, kde je zapotřebí získat bezvodý elektrolyt schopný činnosti v jakékoli poloze a to v poměrně širokém rozmezí teplot.

Příprava těchto gelů probíhá různými způsoby:

- a) způsob zvaný „casting“, spočívající v přidavku roztoku soli v aprotickém rozpouštědle do roztaveného polymeru
- b) přímá polymerace monomeru s přidavkem požadovaného roztoku soli v aprotickém rozpouštědle

Jako polymer byl zvolen PMMA nebo jeho deriváty a jako elektrolyt PC nebo jemu podobné látky (EC, DMC-EC apod.).

Příprava gelových elektrolytů:

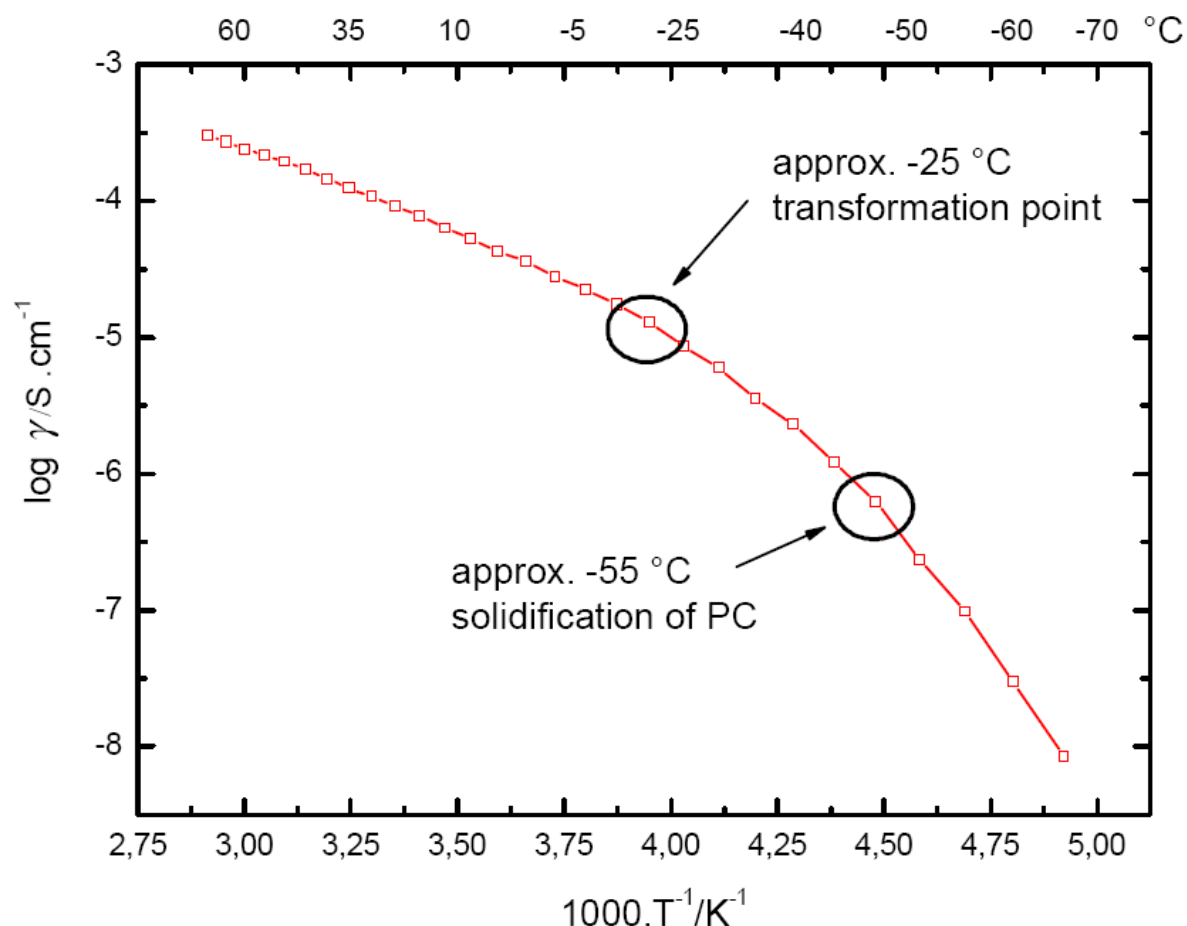
- a) Polymerace pomocí komerčně vyráběným přípravkem SUPERAKRYLEM
- b) Polymeračním činidlem ABIN
- c) Polymerace UV zářením

Mezi způsobem (a) a ostatními dvěma jsou značné rozdíly. Ukazuje se, že polymer připravený pomocí Superakrylu je mikroheterogenní a skládá se z pevných částic a prostor mezi nimi je vyplněn v podstatě kapalným elektrolytem. Naproti tomu, chemicky připravované gely metodou (b) nebo (c) jsou v podstatě homogenní, patrně obsahují samostatné makromolekuly a ty ovlivňují transportní vlastnosti.

Elektrické vlastnosti gelových elektrolytů:



Měrná vodivost gelů obsahujících menší kationy je menší než vodivost gelů s kationy většími. Např. vodivost gelů obsahujících lithné ionty je menší než vodivost gelů s ionty sodnými.



Obr.2.2.1 Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti gelových polymerních elektrolytů [20]

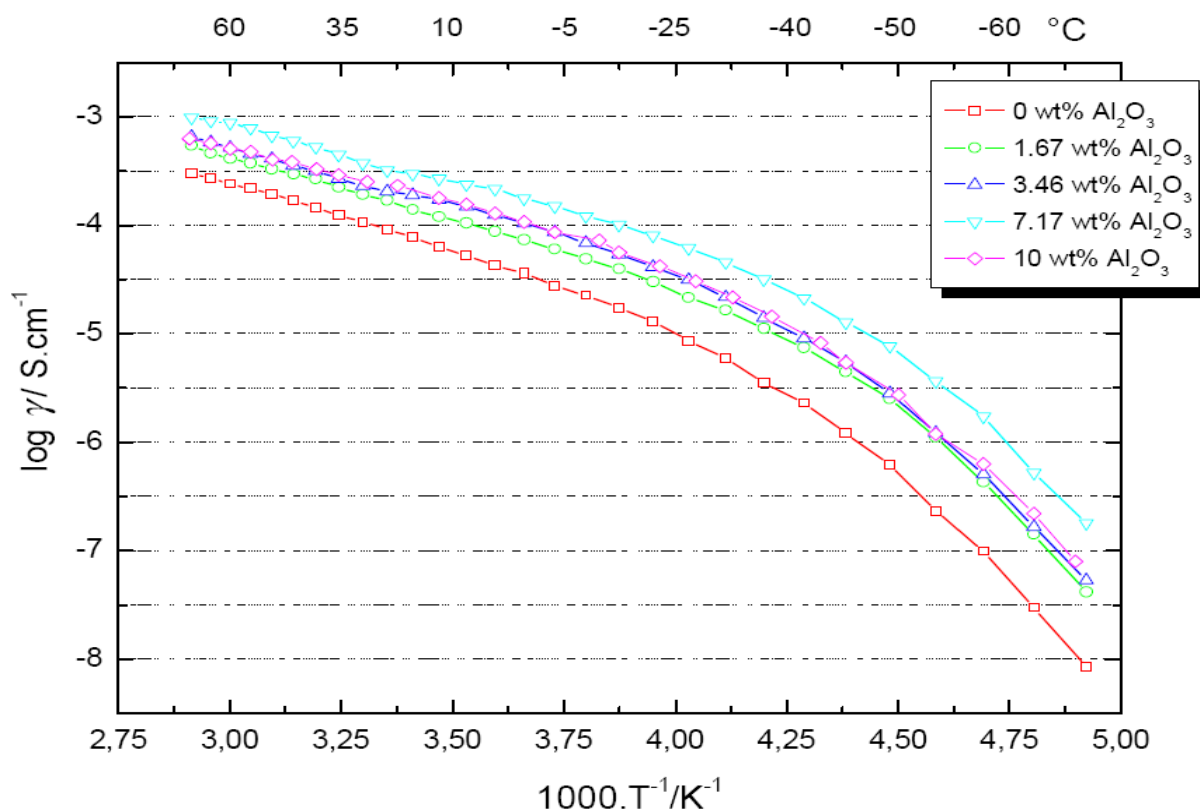
### Stanovení mikroskopické pohyblivosti alkalických iontů pomocí NMR

Spektroskopie NMR umožňuje stanovit relaxační doby, které odpovídají schopnosti iontů s lichým hmotnostním číslem ( $\text{Li}7$  nebo  $\text{Na}23$ ) konat pohyby ve svém bezprostředním okolí. Ukázalo se, že takto určená pohyblivost iontů Na je řádově vyšší než iontů Li. To vysvětlujeme tak, že ionty Na jsou v gelu vázány jinak než ionty Li. Ty patrně tvoří malé solvátované útvary, které se polymerem hůře pohybují než ionty Na, i když v rámci solvátového obalu jsou poměry rozdílné. NMR pohyblivost je patrně otázka pohyblivosti v atomárním měřítku, zatímco elektrolytická migrace je pohyblivost na značně větší vzdálenosti a řídí se jinými zákony. Pomocí NMR rovněž lze studovat „zamrznání“ iontů v gelu jak při teplotách pod nulou (sledováno do  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), tak i během tuhnutí gelu.

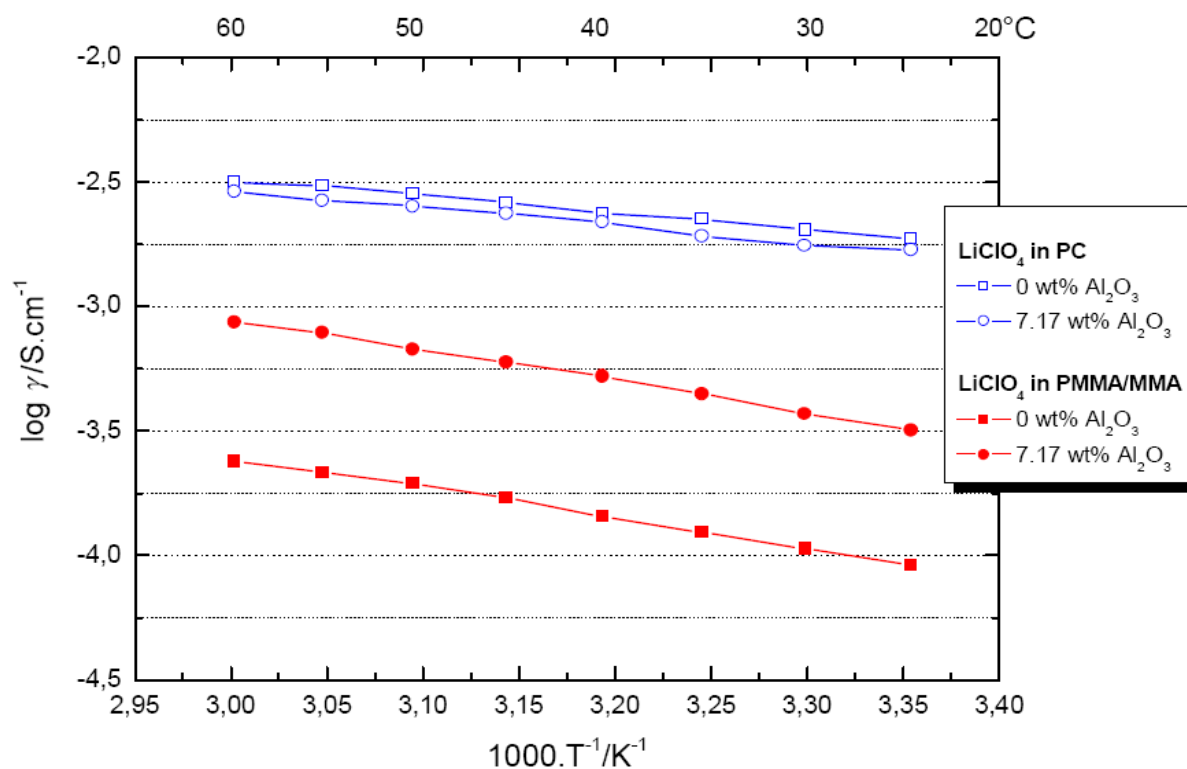
### Vliv nanočástic na vodivost gelů

Jedním z nejnovějších poznatků je to, že přídavek nanočástic (alumina, silika apod.) do gelového elektrolytu zřetelně zvyšuje elektrickou vodivost gelů. Tento údaj jsme získali v r. 2004 na 12. konferenci IMLB v Japonsku (město Nara). Ve své podstatě je velmi překvapivý. Proto jsme provedli jeho pečlivé a systematické ověření. K tomu účelu jsme porovnávali tyto materiály: Gely připravené ze Superakrylu a za pomoci činidla ABIN Gely sodné a lithné Kapalně elektrolyty obsahující porovnatelné množství solí Li nebo Na v PC Přídavek dvou druhů nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich) o velikosti částic kolem 40 a 100 nm Výsledek byl velmi pozoruhodný.

- (a) vodivost kapalných elektrolytů se přítomností gelů nepatrně snížila (asi o 5-10%)
- (b) vodivost gelů lithných výrazně stoupá, při přídavku 7,5% hm. Je nejvyšší a navýšení činí, dvoj – až trojnásobek v případě gelů připravených Superakrylem (c) vodivost gelů sodných se z počátku téměř nezvyšuje a jisté zvýšení se začíná jevit až u přídavku 10% hm. Aluminy.
- (d) gely vyráběné pomocí činidla ABIN toto zvýšení rovněž jeví, ale ve výrazně menší míře [20]



Obr. 2.2.2 Arrheniův průběh specifické vodivosti GPE (gelových polymerních elektrolytů) na bázi PMMA/MMA s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (-70 °C až 70 °C) [20]



Obr. 2.2.3 Arrheniův průběh specifické vodivosti GPE na bázi PMMA/MMA ve srovnání s kapalnými elektrolyty, oboje s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 až 60 °C). [20]

## 2.4 Disociace

Disociace je takový děj, při kterém dochází k rozštěpení vazeb v různých látkách a ke vzniku volných iontů. Například při elektrolytické disociaci dochází k rozštěpení vazeb v původních látkách na základě jejich vzájemných reakcí s molekulami polárního rozpouštědla. Disociace je nezbytná pro zvýšení vodivosti elektrolytů. Čím lépe molekuly disociují, tím více jsou elektrolyty vodivé.

Stupeň disociace

V roztoku se z daného množství látky na ionty štěpí jen část molekul, ostatní zůstávají nedisociované. Poměr počtu disociovaných molekul látky k jejich celkovému počtu ve vodném roztoku nazýváme stupeň disociace; označujeme ho  $a$ :

$a > 30\%$	- silné elektrolyty
$2\% < a < 30\%$	- středně silné elektrolyty
$a < 2\%$	- slabé elektrolyty

### 2.4.1 Příklady disociace

LiClO <sub>4</sub> disociace	NaOH disociace	KOH disociace
$\text{LiClO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{ClO}_4^-$	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$
Li <sup>+</sup> - Lithný kationt ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - Chloristanový aniont	Na <sup>+</sup> - sodný kationt OH <sup>-</sup> - hydroxidový aniont	K <sup>+</sup> - draselný kationt OH <sup>-</sup> - hydroxidový aniont

## 2.5 *Technologie přípravy tenkých vrstev*

### 2.5.1 *Vakuové napařování*

Ohřátí materiálu ve vakuovaném prostoru na příslušnou teplotu dojde ke zvětšení kinetické energie částic v jeho povrchové vrstvě na míru, kdy dojde k uvolnění atomů, případně i molekul. Ty pak vytvoří mrak, čímž dojde v ohraničeném prostoru ke vzniku rovnovážného tlaku par (tenze nasycených par). Pokud se v takovém systému nachází předmět s nižší teplotou (napařovaný předmět, ale i stěny pracovní komory a veškerá výbava napařovací aparatury), zkondenzuje odpařovaný materiál na jeho povrchu. Při dostatečně nízkém tlaku (menším jak  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa při vzdálenosti do 0,5 m), se pohybují uvolněné atomy přímočaře, pokud nedojde ke srážce s jiným atomem nebo molekulou. [6]

### 2.5.2 *Iontové napařování*

Iontovým napařováním nazýváme technologii vytváření tenkých vrstev na podložce, materiálem rozprášeným účinkem urychlených iontů. Dopadne-li urychlený iont na povrch tuhé látky (terče), může se od něj odrazit nebo vyrazí atom z povrchové vrstvy nebo se může zabudovat – implantovat do krystalové mřížky. Který z těchto mechanismů nastane, záleží jednak na energii dopadajícího iontu, dále na vlastnostech látky, na kterou iont dopadl a rovněž na úhlu dopadu iontů.

Odprašovací mechanismus se vysvětluje pomocí impulsní teorie odprašování tuhých látek. Podle této teorie dopadající iont předá impuls energie atomu v látce, dojde k narušení rovnovážného stavu a k vybuzení sousedních atomů. Toto vybuzení je předáváno dále po uzlech mřížky různými směry. V procesu postupného předávání impulsu energie může nastat situace, že atom na povrchu terče získá energii vyšší než je hodnota výstupní práce atomu z terče a opustí povrch terče. Terč tedy opustí jiný atom, než na který dopadl urychlený iont.

Naznačený mechanismus vysvětluje i skutečnost, že povrch terče může opustit i více atomů, než je počet dopadajících iontů. Poměr mezi počtem odprašených atomů terče a dopadajících iontů se nazývá odprašovací výtěžnost a je určena koeficientem iontového odprašení.

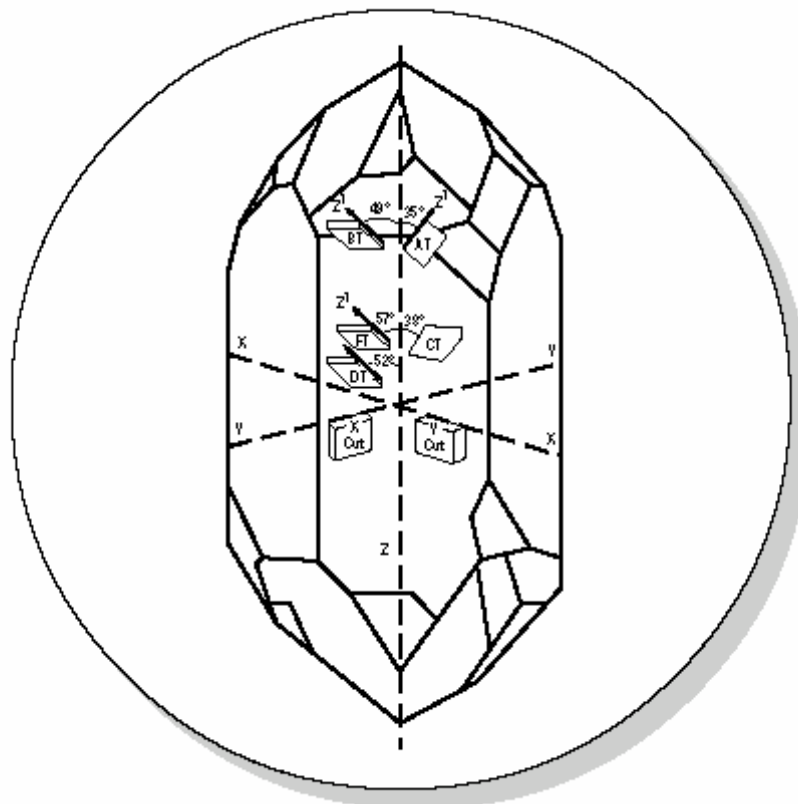
Depozice odprášených atomů terče se obvykle uskutečňuje v prostředí, kde působí na substrát elektrony a kladné ionty plazmy. Vzhledem k tomu, že elektrony mají vyšší difúzní rychlost než ionty, v první fázi převyšuje tok elektronů na substrát tok iontů a substrát se nabíjí záporně. V tom okamžiku se zvýší tok kladných iontů na substrát a ten bude ionty intenzivně bombardován.

Tento mechanismus může způsobit ohřev substrátu a částečné odprášení jeho povrchu a může se projevovat i v průběhu růstu vrstvy. Při vhodně zvolených podmínkách působí pozitivně na proces růstu vzhledem k tomu, že očistí povrch substrátu, snižuje výskyt nehomogenit, zvyšuje čistotu vrstvy, jelikož čistí neustále povrch narůstající vrstvy od atomů plynů a jiných adsorbovaných příměsí.

Při dopadu odprášených atomů terče na povrch substrátu může dojít k několika procesům. Atomy se mohou od povrchu substrátu odrazit, adsorbovat nebo se začlenit do struktury substrátu. Pravděpodobnost každého z těchto procesů závisí na energii a chemické aktivitě a také na energetické struktuře povrchu substrátu.

Energetické spektrum odprášených atomů je velmi široké, od jednotek eV do stovek eV, přičemž množství rychlých atomů ve spektru roste s energií několika desítek eV a více se zabudovávají do struktury podložky nebo vrstvy, zatímco atomy s energiemi nižšími adsorbují a migrují po povrchu. Jestliže je jejich kinetická energie vyšší než potenciálová bariéra povrchu podložky, má migrace izotropní charakter a atomy tedy migrují po povrchu libovolným směrem. To zvyšuje rychlost tvoření zárodků budoucí struktury. Tyto zárodky se spojují jeden s druhým a vytváří rovinnou strukturu vrstvy. [7]

## 2.6 Piezoelektrina



Obr. 2.6.1 Struktura křemenného krystalu (hlavní – optické osy a řezy) [21]

Piezoelektrina popisuje vzájemnou souvislost mezi mechanickými a elektrickými jevy v určitých materiálech. Definovat ji lze jako elektrickou polarizaci látky vznikající mechanickým namáháním v krystalech patřících do určitých krystalických tříd. Je úměrná velikosti vnějšího působení. Mechanické namáhání, které polarizaci vyvolává, může mít mnoho podob, a to například ohyb, smykové namáhání, kroutící síla, tahová síla a tlaková síla. Vzniklá elektrická polarizace je dále zdrojem elektrického náboje (vzniká elektrické napětí). Tomuto jevu říkáme přímý piezoelektrický jev. Tento jev je také inverzní, což znamená, že při vložení piezoelektrického materiálu do elektrického pole, bude tento materiál deformován. Tomuto jevu říkáme převrácený piezoelektrický jev.

### 2.6.1 Struktura krystalu

Základní materiál vykazující piezoelektrický jev je  $\text{SiO}_2$  (křemen). Křemenný krystal je anizotropní, což znamená, že v každé krystalografické ose se chová jinak – má jiné elastické, dielektrické i piezoelektrické vlastnosti.

Hlavním krystalografickým osám krystalu se říká optické, protože pro světlo nejsou anizotropní. Podle rozložení těchto hlavních os se pak ze základního krystalu řežou např. destičky s požadovanými vlastnostmi. Hlavní osy i řezy jsou zobrazeny na obrázku 2.6.1. Jsou zde rovněž naznačeny způsoby přiřazení ortogonálních os (x, y, z) monokrystalu křemene.

Piezoelektrické destičky vyříznuté z monokrystalu se opatřují elektrodami, na které se přivádí elektrické napětí. V důsledku převráceného piezoelektrického jevu, vzniká v destičce mechanické namáhání a tato se rozkmitá tzv. vynucenými kmity. Jestliže je kmitočet přivedeného elektrického napětí shodný s mechanickým rezonančním kmitočtem destičky, má celý systém významné elektrické a mechanické vlastnosti a takovému systému říkáme piezoelektrický rezonátor.

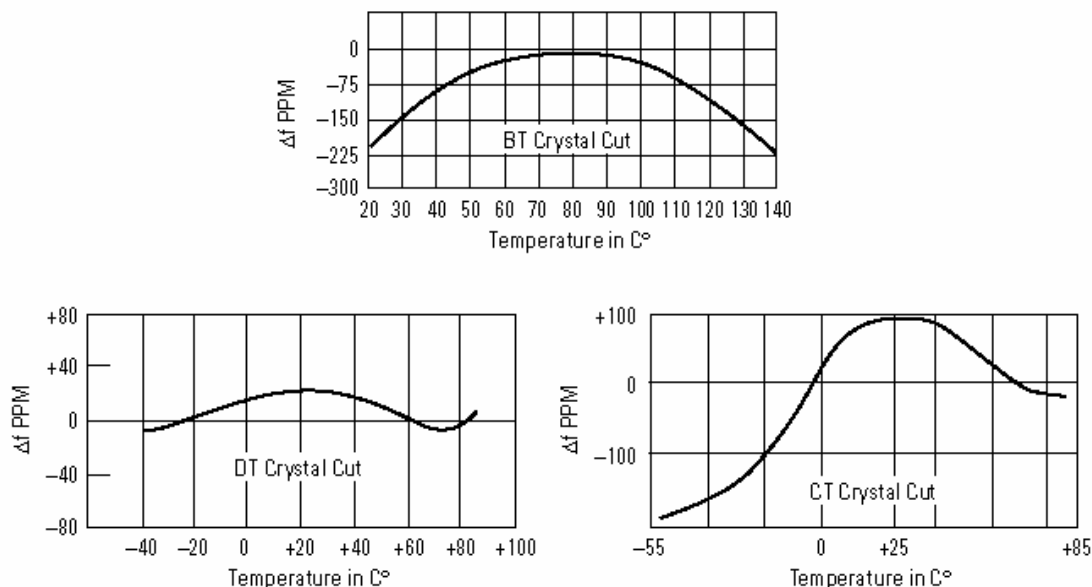
### **Rezonanční kmitočet**

Rezonanční kmitočet je určen druhem výbrusu (řezu) krystalu, velikostí a tvarem destičky a typem kmitů. Dle řezů rozlišujeme rezonátory na typ AT, BT atp. (viz nákres obr. 2.6.1). Protože není technicky možné vybrousit všechny rezonátory na naprosto shodné rezonanční frekvence, provádí se tzv. kalibrace, např. dodatečným nanesením velmi malé vrstvy zlata na elektrody. Tím se docílí sesouhlasení rezonančních frekvencí u jednotlivých rezonátorů na takzvanou nominální frekvenci. Tato možnost změny frekvence u nově vybroušených destiček se později začala využívat při QCM (Quartz Crystal Balance) tedy metody, kdy vyhodnocujeme změny rezonančního kmitočtu rezonátoru způsobené změnou hmotnosti elektrod. Velikou výhodou zde je, že i velmi malé hmotnosti, resp. velmi tenké vrstvy (monovrstvy - tloušťka na atomární úrovni) dokážeme touto technikou spolehlivě rozpoznávat.

#### **a) Teplotní vlivy**

Pro přesná měření požadujeme stabilní rezonanční frekvenci. Je tedy třeba zabývat se vlivem teploty. Udávaná frekvence je většinou vázaná na jednu tzv. referenční teplotu a to 25 °C nebo 20 °C. Záleží ovšem také na druhu výbrusu, kdy každý má jiné teplotní charakteristiky. Pro porovnání uvádím teplotní závislosti u řezů BT, CT a DT.





Obr. 2.6.2. Závislost změny frekvence na teplotě [21]

## b) Stárnutí

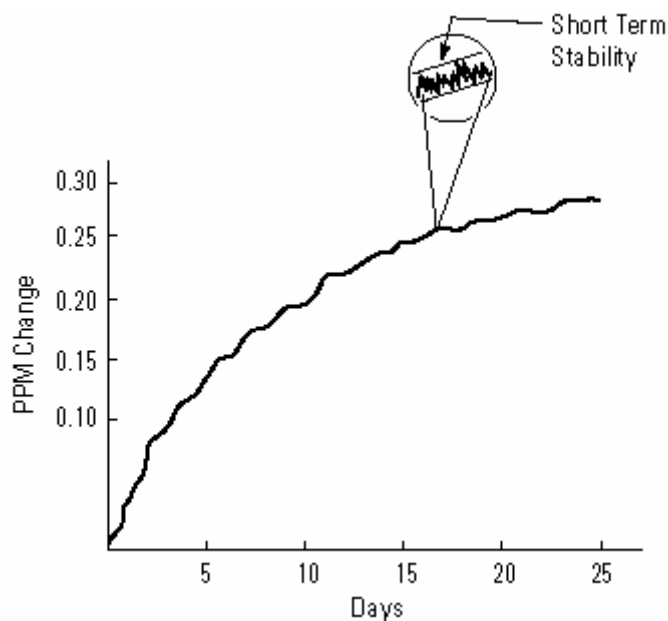
Změna rezonanční frekvence piezoelektrického rezonátoru také závisí na čase. Rozlišujeme krátkodobý a dlouhodobý vliv.

### 1) dlouhodobý vliv

Existuje mnoho příčin, které mohou ovlivnit rezonanční kmitočet, jako například změna mechanických vlastností materiálu jak destičky, tak i elektrod, kontaminace povrchu, dlouhodobé namáhání povrchu atp. Pro využití rezonátoru k měření metodou QCM tyto vlivy většinou neohrožují výsledky měření, protože vyhodnocujeme relativní změny kmitočtu v poměrně krátkých časových úsecích.

### 2) krátkodobý vliv

Zde má vliv nestabilita domén v krátkém čase (setiny sekundy) atp. Většinou tyto změny jsou řádově menší než změny způsobené sledovanou veličinou (změnou hmotnosti elektrod), případně „oscilují“ kolem jisté hodnoty kterou zaznamenáváme.



Obr. 2.6.3. Změny rezonanční frekvence z dlouhodobého a krátkodobého hlediska [21]

### c) Další vlivy

Zemská gravitace vytváří stres na krystal a při otočení o 180 stupňů může dojít k malé změně frekvence.

Náraz: způsobí šok, který vyvolá změnu frekvence (krátkou ale velice významnou).

Vibrace: opět mohou způsobit krystalu stres

Elektromagnetické pole: silné EM pole opět může ovlivnit rezonanční frekvenci.

Důležitý je např. vliv pnutí mezi elektrodami a křemennou destičkou způsobené náhlou změnou teploty systému.

### 3 Přehled současného stavu elektrochromních prvků:

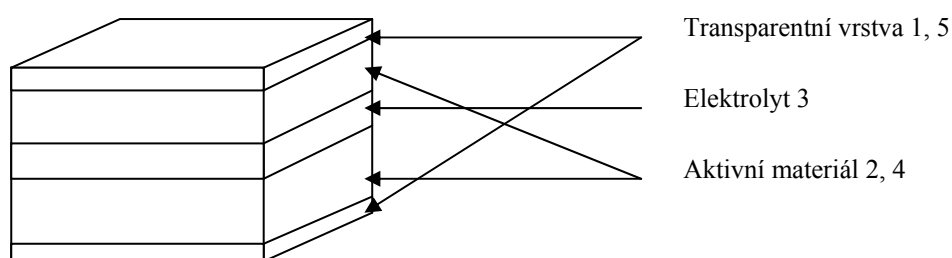
Moderní věda nabízí několik principů, jak řídit optickou propustnost nebo reflektivitu oken a dalších transparentních předmětů. V 70. letech dvacátého století Satyen Deb [19] zahájil éru výzkumu elektrochromního jevu.

Elektrochromní jev je založen na interkalaci, přesněji řečeno zabudování atomu či molekuly nějaké látky, do krystalové struktury jiné látky, při působení vnějšího napětí, za současné barevné změny.

Elektrochromismus můžeme definovat jako vratnou změnu optických vlastností použitých materiálů, která je vyvolána působením elektrického napětí. Podstatou procesu je vkládání iontů. Optické vlastnosti látek jsou potom závislé na druhu a počtu vkládaných iontů. Základní požadavky jsou dva: přítomnost barevných center zajišťující optickou absorpci ve viditelné části světla a směsná, tj. iontová a elektronová vodivost, která je nezbytná k udržení elektroneutality.

Elektrochromní zařízení lze obecně popsat jako sendvič o pěti vrstvách (obr. 1). Vnější vrstvy 1 a 5 jsou tvořeny transparentním materiálem s elektronovou vodivostí (např.  $\text{SnO}_2$ ), vrstvy 2 a 4 jsou realizovány vlastním elektrochromním materiálem se smíšenou vodivostí a vrstva 3 (elektrolyt) s vodivostí iontovou.

Po připojení vnějšího zdroje napětí na toto elektrochromní zařízení proběhne reakce a v aktivním materiálu dojde k výrazné barevné změně, která přetrvá i po odpojení vnějšího zdroje. Po vložení napětí s opačnou polaritou nastane reakce opačná, s ní spojená barevná změna a návrat do původního stavu. Pro elektrochromní materiály je charakteristická a současně nutná podmínka, že tuto vratnou změnu mohou absolvovat v desítkách až milionech cyklů aniž by došlo k zásadním změnám ve vnitřní struktuře sloučeniny, které by se projevíly změnami optických vlastností a znehodnocením celého zařízení.



Obr.: 3.1 elektrochromní prvek

Hlavní využití zatím nalézá jako regulátor propustnosti světla sklem a u zrcadel s ovladatelnou reflexí. Jejich optická propustnost se dá měnit až o 60%. Lze dosáhnout značné úspory energie na klimatizaci – automatické zatmívání zabrání přílišnému ohřevu budov v poledních hodinách i ztrátě tepla v noci. Dále při výrobě slunečních brýlí atd. Velmi rozvinuté je použití elektrochromismu v automobilovém průmyslu. Donnelly, Asahi Glass, Pilkington aj. jsou firmy, které vyrábějí zpětná zrcátka s automatickým zatmíváním, k omezení oslňování řidičů reflektory vozidel za nimi jedoucích. Těchto zrcátek se již vyrobilo téměř 20 miliónů.

V našich nynějších experimentech jako pracovní materiál používáme oxid wolframový, materiálem druhé elektrody je oxid vanadičný. Ten totiž nepodléhá téměř žádné barevné změně. Elektrolytem je tudíž roztok lithné soli, např. chloristanu, v bezvodém elektrolytu nebo v polymerním gelu. [5]

## 4 Záměr práce a vytyčení cílů:

V této práci bych se chtěl zabývat výzkumem dalšího druhu iontů, které by mohly nahradit lithné ionty v interkalačních procesech v oblasti elektrochromismu.

Dále bych se pokusil vysvětlit hmotnostní změny, které ne vždy odpovídají teorii při výpočtu Faradayova zákona.

Nakonec chci použít známé principy, kterými se řídí difusní pronikání částic do pevných látek, k matematickému popisu procesu interkalace a k určení difusního koeficientu lithia a sodíku v tenkovrstvých materiálech na bázi  $V_2O_5$ .

## 5 Použité metody a postupy

### 5.1 Faradayův zákon

Mezi vodiči prvního a druhého řádu je rozdíl ve způsobu vedení elektrického proudu. U vodiče prvního řádu je proud přenášen elektrony, které se volně pohybují v krystalové mřížce kovu. U vodičů druhého řádu proud přenášejí kladně a záporně nabitě hmotné částice, ionty.

Každá anorganická sůl je složena z kladně a záporně nabitých částic. Počet kladných a záporných iontů nemusí být stejný. Stejný musí být počet kladných a záporných nábojů, aby sůl zůstala v elektroneutralním stavu. V tuhém skupenství jsou ionty seskupeny v určitém systému do krystalové mřížky. Rozpuštěním soli se krystalová mřížka rozruší a jednotlivé ionty se volně pohybují, čímž nastává elektrolytická disociace.

Množství vyloučeného i rozpuštěného kovu závisí na prošlém elektrickém náboji a je dáno Faradayovým vztahem:

$$m = I \cdot t \frac{M}{nF} \quad (1)$$

- $m$  - hmotnost vyloučeného kovu [g],
- $M$  - molární hmotnost kovu [ $\text{g mol}^{-1}$ ],
- $n$  - formální mocenství kovového kationu v lázni,
- $F$  - Faradayova konstanta [ $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$ ],
- $I$  - elektrický proud [A],
- $t$  - čas [s],

Molekulovou hmotnost spočítáme pomocí integrace náboje z CV a výpočtu z Faradayova zákona.

## 5.2 Quartz Crystal Microbalance – QCM

QCM je původně zařízení které vyhodnocuje změnu hmotnosti elektrod na křemenném krystalu v reálném čase. Je schopno měřit i velmi malé změny hmotnosti. Citlivost je v současné době asi 1 ng. To znamená, že jsme schopni sledovat změny až na úroveň atomárních vrstev. Protože toto měření probíhá v reálném čase, je tato měřicí technika velmi atraktivní a existuje široká oblast využití. Tyhle obecné vlastnosti přispěly k tomu že QCM prošlo bouřlivým vývojem zejména v oblasti měření kapalin a viskózně elastických usazenin.

### Hlavní oblasti využití:

Při realizaci tenkých vrstev, sledování tloušťky vrstvy při termálním, elektronovém, iontovém a laserovém nanášení tenkých vrstev

- a) elektrochemie, interfázové procesy mezi plochami elektrod
- b) baterie
  - i. primární a sekundární články
  - ii. procesy vybíjení elektrod
- c) biotechnologie
  - i. interakce DNA a RNA
  - ii. speciální rozpoznávání proteinů
  - iii. detekce virů, bakterií, buněk savců
  - iv. odolnost buněk, proteinů
- d) senzory
  - i. tukové membrány
  - ii. plynové senzory
  - iii. imunosenzory
  - iv. biosenzory
- e) tenké vrstvy
  - i. polyelektrolytická absorbce
  - ii. absorbované monovrstvy
  - iii. dvouvrstvy
- f) povrchové aktivní látky

- g) letecký a vesmírný průmysl
  - i. měření radioaktivity
  - ii. detekce mikrometeoritů
- h) vývoj léků
- i) nanášení a leptání kapalinou

### **Vývoj a nové trendy**

Technika QCM má široké uplatnění a jako taková se velmi rychle rozvíjí ve všech možných oblastech. Pokud se zaměříme na oblast, která nejvíce souvisí s oborem elektrotechnologie, a tou je aplikace v oblasti tenkých vrstev, pak se jedná o monitorování procesů při různých druzích naprašování tenkých vrstev (iontové, elektronové procesy), dále například procesy probíhající uvnitř sekundárních článků (nabíjení a vybíjení baterií) a mnohé další.

V současné době tato technologie pokročila natolik, že lze v reálném čase měřit a také řídit například techniky naprašování. V praxi to znamená řízení tloušťky vrstvy a sledování její kvality (možnosti sledovat poruchy krystalové mřížky).

### **Nedostatky a limity**

V současnosti se k nanášení tenkých vrstev nejvíce využívají kovy, jako jsou měď, zlato a stříbro. Díky technice QCM jsou tyto vrstvy vytvořeny tak, že způsobují relativně malý stres na materiálu, nevýhodou je teplotní závislost. Tento nedostatek se musí dále řešit například v teplotních komorách, což ale nelze realizovat pokaždé a přináší to sebou řadu problémů.

V blízké budoucnosti lze tedy očekávat přechod od těchto kovových materiálů ke sloučeninám, jako jsou MgF, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> a další. Tyto nové materiály mají výhodu lepší teplotní stability, vyvstává zde ovšem problém velkého stresu při nanášení.

#### **5.2.1 QCM technologie**

První kdo uvedl možnost využití QCM technologie a demonstroval extrémní citlivost piezoelektrických zařízení na hmotnostní změny na povrchu elektrod byl Sauerbrey. Výsledky jeho práce jsou zakotveny v Sauerbreyově rovnici, která popisuje hmotnostní změnu na jednotku plochy QCM elektrody (jejího povrchu) a současnou změnu frekvence krystalu.



$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (2)$$

kde

$\Delta f$  - změna sledované frekvence v Hz

$\Delta m$  - změna hmotnosti na jednotku plochy v  $\text{g/cm}^2$

$C_f$  - faktor citlivosti krystalu

Sauerbreyova rovnice předpokládá konstantní faktor citlivosti  $C_f$ , který je základní vlastností QCM krystalu. Z teorie vyplývá, že QCM hmotnostní senzor nepotřebuje kalibraci. Musíme ale mít pořád na paměti, že Sauerbreyova rovnice je použitelná pouze na stejné, pevné, tenkovrstvé deposity! Tenkovrstvé vakuové a plynové fáze nenaplnují některé z těchto podmínek, ve skutečnosti vykazují frekvenčně hmotnostní korelace a častou potřebu kalibrace k získání přesných výsledků.

Mnoho let byl QCM senzor považován pouze za plynový detektor, avšak když vědci zjistili, že mohou být použity v kontaktu kapaliny a viskózně elastických depositů, byly jejich aplikace rozšířeny.

### 5.2.2 Výpočet tloušťky vrstvy

Vycházíme z rovnice:

$$TK_f = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f \cdot f^2} (f_q - f) \quad (3)$$

kde:

$TK_f$  - tloušťka nanášeného materiálu

$N_q$  - frekvenční konstanta pro krystal křemíku kmitající v tloušťkově střižném módu při měření tloušťky ( $N_q = 1,668 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ )

$\rho_q$  - hustota křemene ( $\text{g/cm}^3$ )

$f_q$  - rezonanční frekvence vlastního rezonátoru

$f$  - rezonanční frekvence rezonátoru po přírůstku hmotnosti na elektrodách

$\rho_f$  - hustota nanášeného materiálu ( $\text{g/cm}^3$ )

Prokázalo se, že tato rovnice je adekvátní v mnoha případech. Frekvenční konstanta ve skutečnosti není konstantou, protože jeden z členů obsahuje frekvenci krystalu, která se samozřejmě mění. Protože změna frekvence při měření je malá ve srovnání s nominální frekvencí rezonátoru, můžeme tuto skutečnost zanedbat. Dosazením za frekvenci převrácenou hodnotu periody, získáme následující rovnici:

$$TK_f = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f} (\tau - \tau_q) \quad (4)$$

kde:  $\tau$  - perioda krystalu s přidavkem hmotnosti (s)

$\tau_q$  - perioda vlastního rezonátoru (s)

Konstanta úměrnosti je v této rovnici opět konstantou.

Krystaly u kterých se výrazně zvýšila hmotnost nanášeného materiálu, ukázaly podstatnou a předvídatelnou odchylku mezi tloušťkou filmu měřenou a předpokládanou z rovnice (4). Analýza krystalu s přidavkem jako jednoho objemového kompozitního rezonátoru složeného z krystalu a nanášené vrstvy vedla k následující rovnici:

$$TK_f = \frac{\rho_q}{\rho_f} \cdot N_q \cdot \frac{\tau}{\pi R_z} \cdot \arctan \left[ R_z \tan \pi \left( \frac{\tau - \tau_q}{\tau} \right) \right] \quad (5)$$

kde:  $R_z$  ... akustický impedanční koeficient získaný vydělením akustické impedance křemenu a akustické impedance nanášené vrstvy

Tato rovnice zavádí další termíny. Poměr akustické impedance křemene a akustické impedance nanášeného filmu. Akustická impedance je spojena s šířením příčné vlny v materiálu. Je-li akustický impedanční koeficient roven jedné (křemen na křemen), rovnice (5) se redukuje na rovnici (4).

Ačkoli předešlé rovnice stále zahrnují několik zjednodušujících předpokladů, jejich schopnost určit tloušťku většiny běžně nanášených materiálů je dostačující. Použití mikroprocesorů dovoluje rovnici tak komplikovanou, jako je rovnice (5), vypočítat elektronicky a realizovat ji v měřicím zařízení.

Aktuální hmotnost filmu na krystalu je pak určena aplikováním korekčního faktoru akustické impedance.

Na začátku nanášení vrstvy je počáteční ekvivalent hmotnosti křemene a počáteční korigovaná hmotnost nanášeného materiálu uložena v paměti zařízení. Pro každé následující měření je nová korigovaná celková hmotnost přepočítána a hmotnost nanášená od začátku nanášení je určována odečítáním počáteční hmotnosti od celkové hmotnosti.

Tloušťka vrstvy na krystalu je počítána vydělením hmotnosti materiálu a hustoty materiálu.

Parametr akustická impedance je měněn během procesu nanášení, celková i počáteční hmotnost je přepočítávána. To způsobuje efekt neustále se měnící hodnoty, která se bezprostředně zobrazuje. [26]

### 5.3 *Cyklická voltametrie*

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

Výsledkem CV experimentu je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tj. voltamogram. Moderní přístroje pro měření voltamogramů (potenciostaty) používají tříelektrodové zapojení. Proto je pro provedení experimentu zapotřebí tří elektrod:

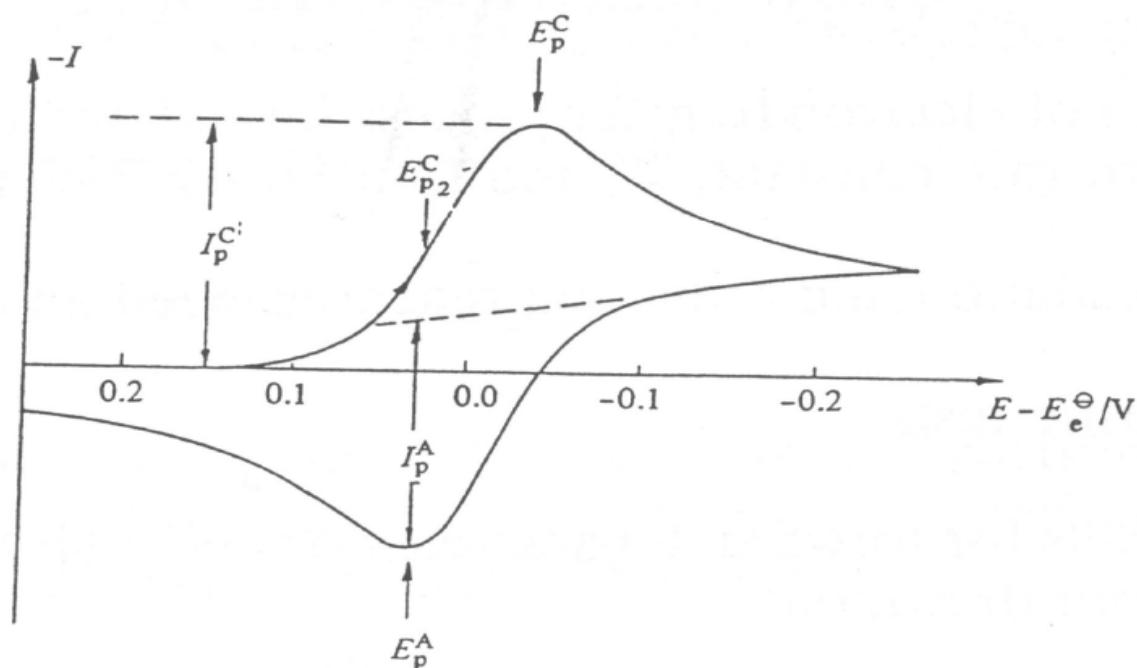
- pracovní (working - měřící hlava EQCM přístroje s Pt nebo Au krystalem)
- referentní (reference - kalomelová nebo argentochloridová elektroda)
- pomocné (auxiliary - zpravidla Pt drátek či plíšek)

Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referentní elektrodou byl dodržen požadovaný potenciál. Roztok vhodný pro voltametrické studium musí obsahovat kromě zkoumané látky ještě nadbytek pomocného (indiferentního) elektrolytu, při měření aprotickém prostředí se zpravidla používá propylen karbonát – PC. Koncentrace pomocného elektrolytu by měla být taková, aby iontová síla zkoumané látky tvořila maximálně 3% z celkové iontové síly roztoku. Při práci s pevnými elektrodami je zapotřebí materiál elektrody před každým scanem vyleštit pomocí aluminy (skelný uhlík), nebo diamantovou pastou (kovové elektrody).

V určitých případech postačuje na elektrodu vložit dostatečně vysoký potenciál, který způsobí desorpci nečistot z povrchu elektrody a oxidaci /redukci povrchové vrstvy (tzv. elektrochemické čištění elektrody).

Elektrolýza probíhá pouze v malé vrstvě v okolí elektrody, proto je možné získat z jednoho roztoku prakticky neomezený počet voltamogramů. Potenciál vložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek přítomných v měřeném vzorku. Průběh redox procesu je na voltamogramu indikován proudovým píkem typického tvaru. Pozice píku charakterizuje látku kvalitativně a je více či méně komplexní funkcí jejího formálního redox potenciálu. Výška (proud) píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a lze ji využít ke kvantitativnímu stanovení.

Klíčovým rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat či znovu zredukovat produkt vzniklý během dopředného scanu. Ze separace píků ve voltamogramu, z jejich tvarů, poměru jejich výšek a ze změn těchto parametrů s rychlostí scanu lze získat rozmanité informace o kinetice přenosu náboje usoudit na existenci reakcí, které přenosu náboje předcházejí nebo jej následují apod. CV voltamogram může být komplikovaný, pokud se některá látka zapojená do sekvence elektrodoých reakcí adsorbuje na povrch elektrody. Redoxní přeměny adsorbovaných látek totiž obecně probíhají při potenciálech odlišných od potenciálů, při kterých se přeměňují látky volně přítomné v roztoku. Potenciál píku odpovídající oxidaci adsorbované látky je stejný jako potenciál píku odpovídající její redukci. Proto je voltamogram adsorbované látky symetrický podle proudové osy.



Obr. 5.3.1 Příklad cyklické voltametrie [22]

#### 5.4 Stanovení koeficientu difuze

Obecně se předpokládá, že hlavním řídícím faktorem pro rychlost interkalace je difuze v pevné fázi. V případě interkalace do tenkých vrstev se v prvním okamžiku po změně podmínek na jejich povrchu difuze řídí Cottrellovou rovnicí. Podle ní je okamžitá velikost látkového toku  $Q$  (v jednotkách množství na  $1 \text{ cm}^2$  za 1 sekundu) v okamžiku  $\Delta t$  od chvíle, v níž se povrchová koncentrace (v analogických jednotkách množství na  $1 \text{ cm}^3$  za 1 sekundu) mění o  $\Delta c$ , rovna výrazu

$$Q = \Delta c \times [D/\pi \Delta t]^{1/2} \quad (6)$$

Změna koncentrace na povrchu vrstvy se proto považuje za funkci potenciálu a při skokové hodnotě potenciálu se proto i povrchová koncentrace má měnit odpovídajícím způsobem, tedy skokem. V této práci jsem určoval množství integrací prošlého proudu, tj. Coulombech na  $1 \text{ cm}^3$ . Látkový tok podle rovnice (6) je v jednotkách  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Pro přepočet náboje na koncentraci v jednotkách  $\text{mol}/\text{cm}^3$  je třeba náboj dělit Faradayovou konstantou  $F = 96\,452 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{mol}$ .

Celý průběh závislosti proudu na čase je složitější než popisuje rovnice (6), platící jen několik sekund po změně potenciálu. [23]

## 6 Zpracování výsledků

(Všechny měřené vrstvy  $WO_3$  a  $V_2O_5$  byly na krystal napařeny v Turnově.)

### 6.1 Interkalace lithia do vrstvy $WO_3$

Pro zkoumání vlastností interkalace iontů lithia do vrstvy  $WO_3$  byl použit 0,1 molární chloristan lithný  $LiClO_4$ , který je aprotický. Tato lithná sůl byla rozpuštěna v 50ml propylenkarbonátu  $C_4H_6O_3$  což je bezvodý elektrolyt. Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu lithného.

Výpočet molární hmotnosti  $LiClO_4$

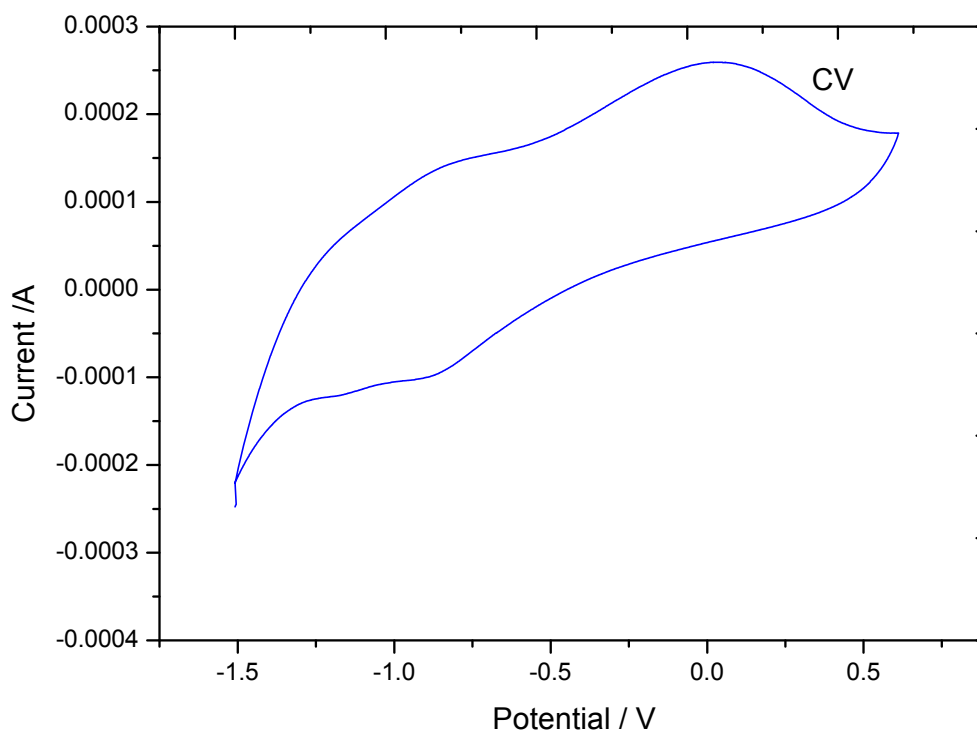
Prvek	$m_a[g]$
Li	63,5
Cl	32
O	16

$$m_{a_{LiClO_4}} = 7 + 35 + 4 \times 16 = 106 g$$

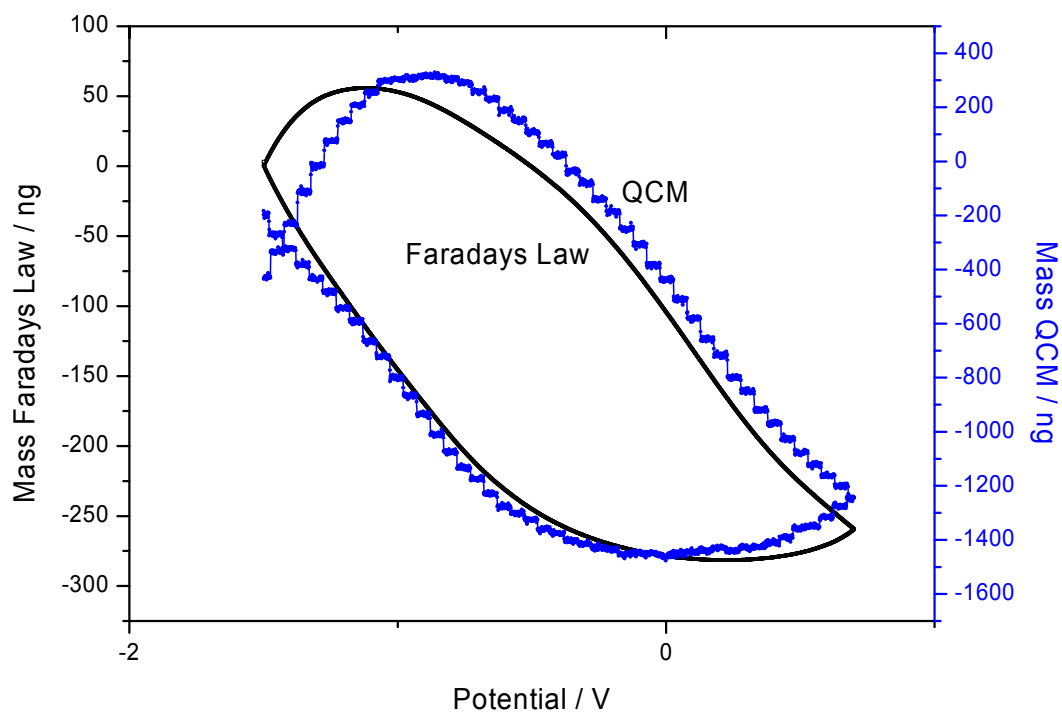
Protože 106 g je množství k rozpuštění  $LiClO_4$  v 1M roztoku a byl použit 0,1M roztok, logicky se uvažuje množství 10,6 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50 ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu lithného je 0,53 g.

Jako referenční elektroda byla použita elektroda kadmiová  $Ag/AgCl$ . Jako protielektroda byla použita elektroda platinová.

Vrstva  $WO_3$  měla tloušťku 0,660  $\mu m$  a byla vytvořena napařováním.



Obr. 6.1.1. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace Lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 50 mV/sec



Obr. 6.1.2 Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 50 mV/sec

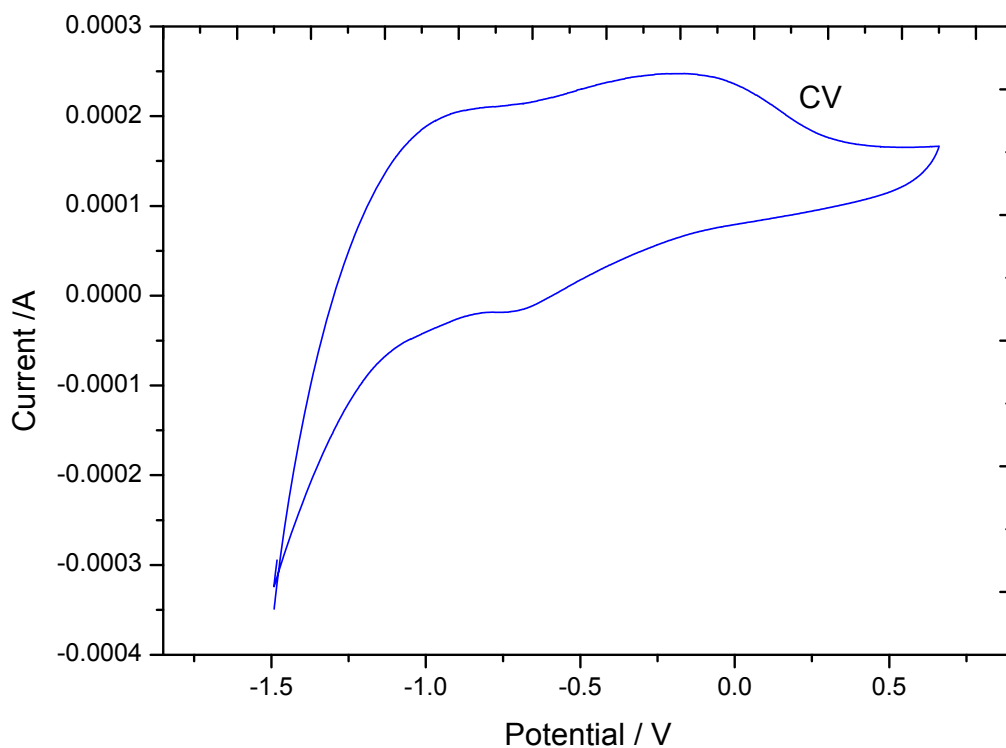


Na napařeném filmu  $\text{WO}_3$  bylo provedeno 10 cyklických měření, pro ustálení interkalovaných iontů lithia a zajištění relativní neměnnosti měření, což se, ukázalo jako nutnost.

Jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo v  $-1,5$  V a pokračovalo do  $+0,75$  V a zpět do  $-1,5$  V. Krajní body tohoto okna byly stanoveny tak, aby jak sycení vrstvy lithiem v oblasti záporných potenciálů, tak i jeho odstraňování při kladné potenciálové oblasti bylo dostatečné. Při měření byl kromě voltamogramu snímán též massogram.

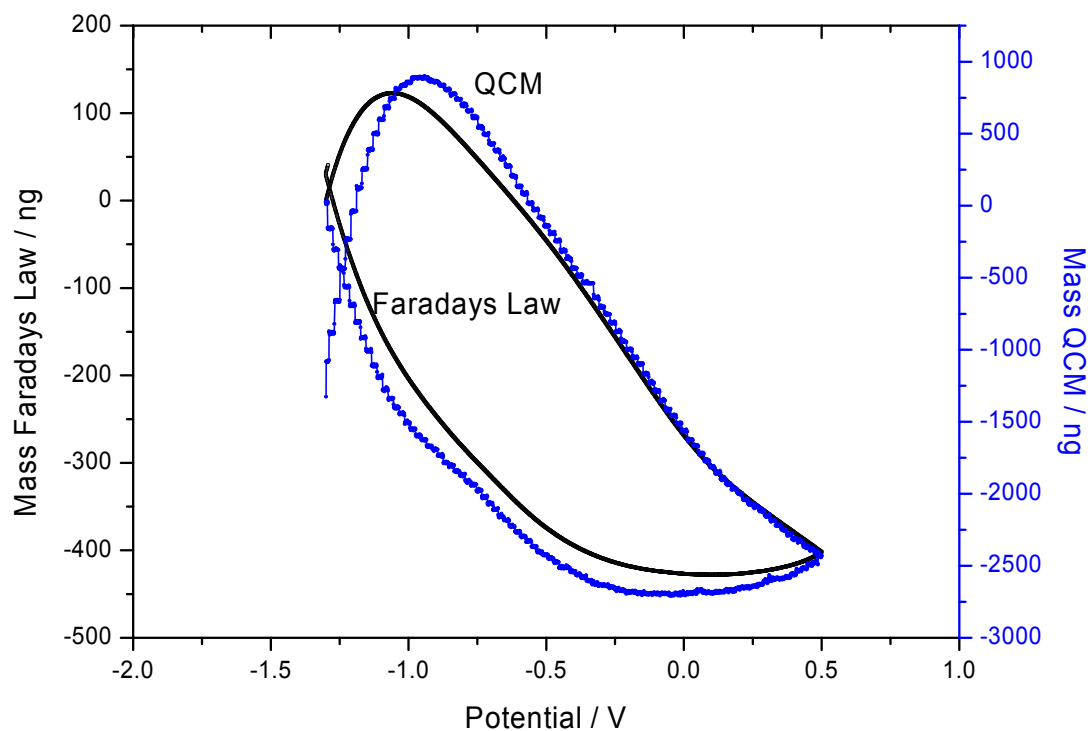
Zaznamenaný voltamogram byl potom integrován a násoben obecnými konstantami proto, aby se obdržel průběh změn hmotnosti. Tento průběh pak byl porovnán se skutečným massogramem a tak určena zdánlivá hmotnost všech látek pronikajících nebo odstraňovaných ze studované vrstvy.

Massogram pro odpovídající cyklickou voltometrii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování.

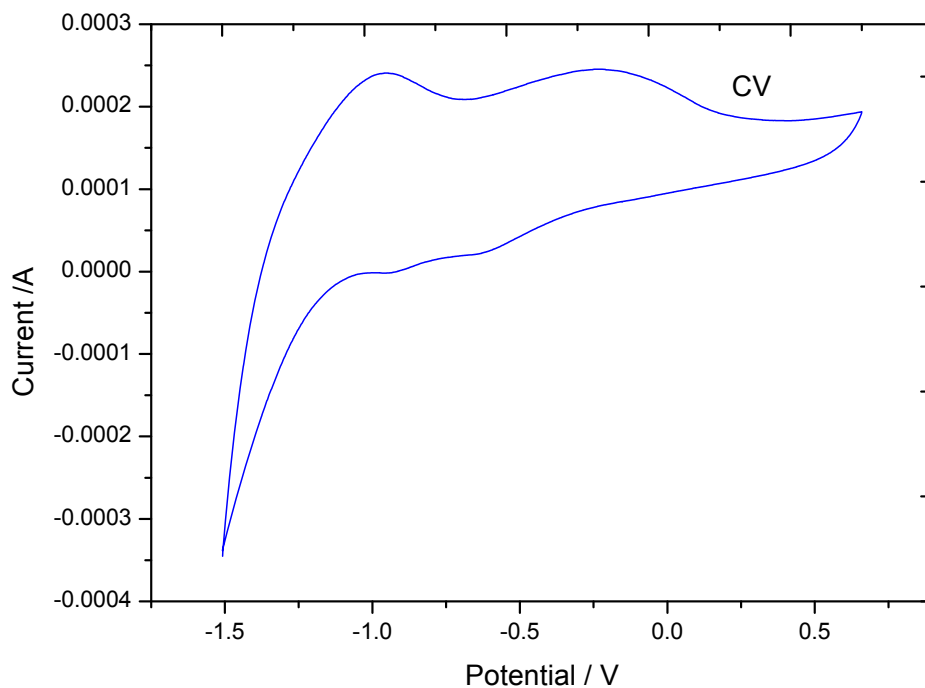


Obr. 6.1.3. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace Lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 20 mV/sec

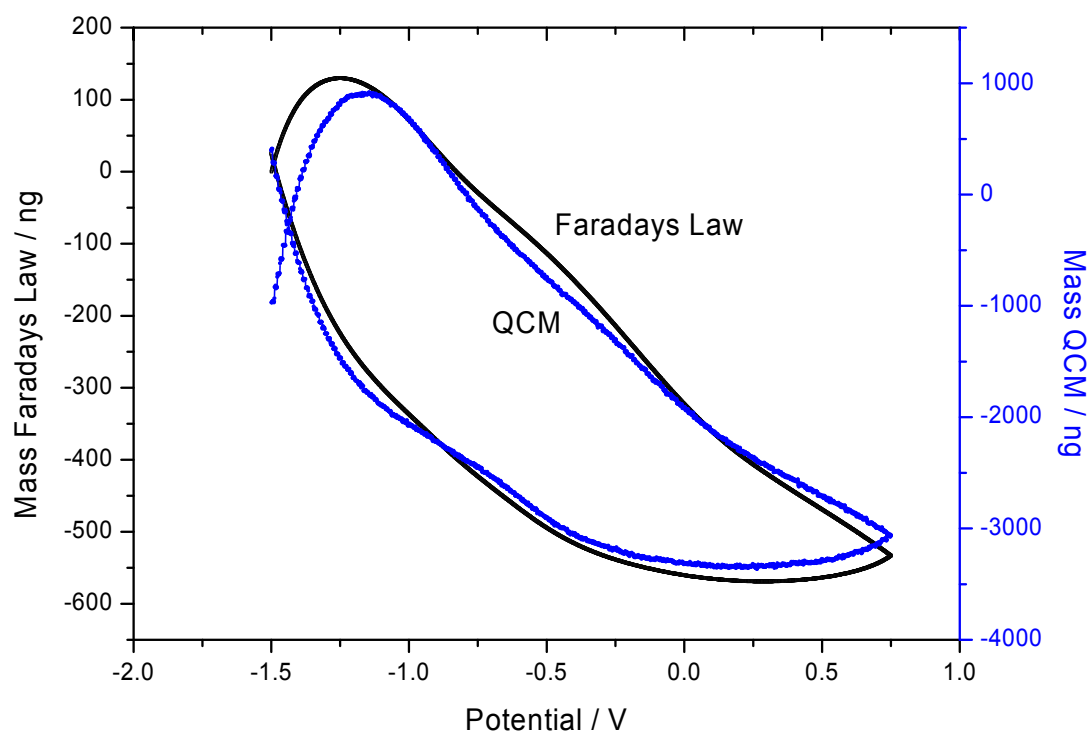
U tohoto měření je vidět na obrázku 6.1.4., že množství interkalovaných iontů lithia je asi dvakrát větší než u měření rychlosti 50 mV/sec. Je to dáno právě dobou itterkalace iontů lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy. Pro  $\text{Li}^+$  při 50 mV/sec = 400 ng, Pro  $\text{Li}^+$  při 20 mV/sec = 850 ng



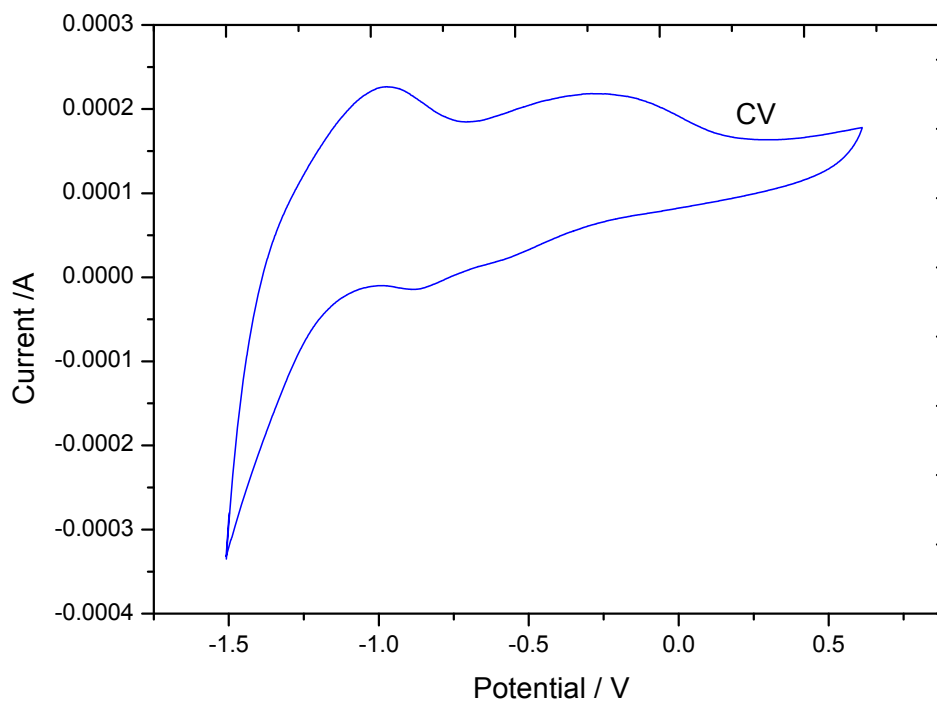
Obr.6.1.4 Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 20 mV/sec.



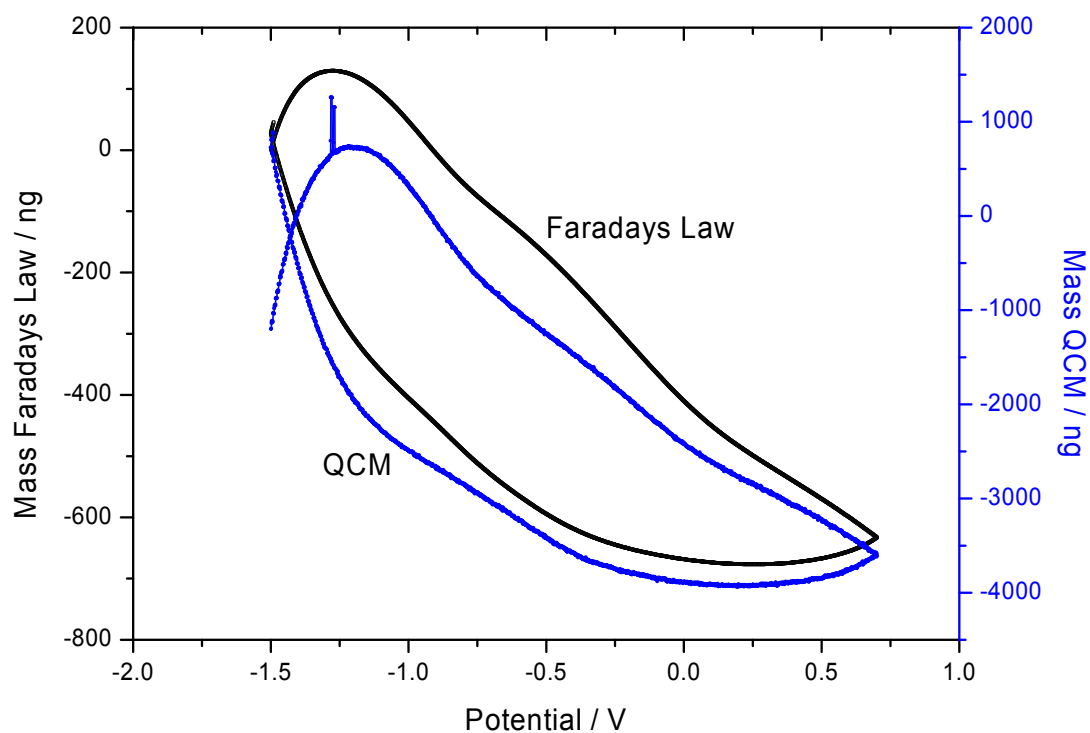
Obr. 6.1.5. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace Lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 10 mV/sec



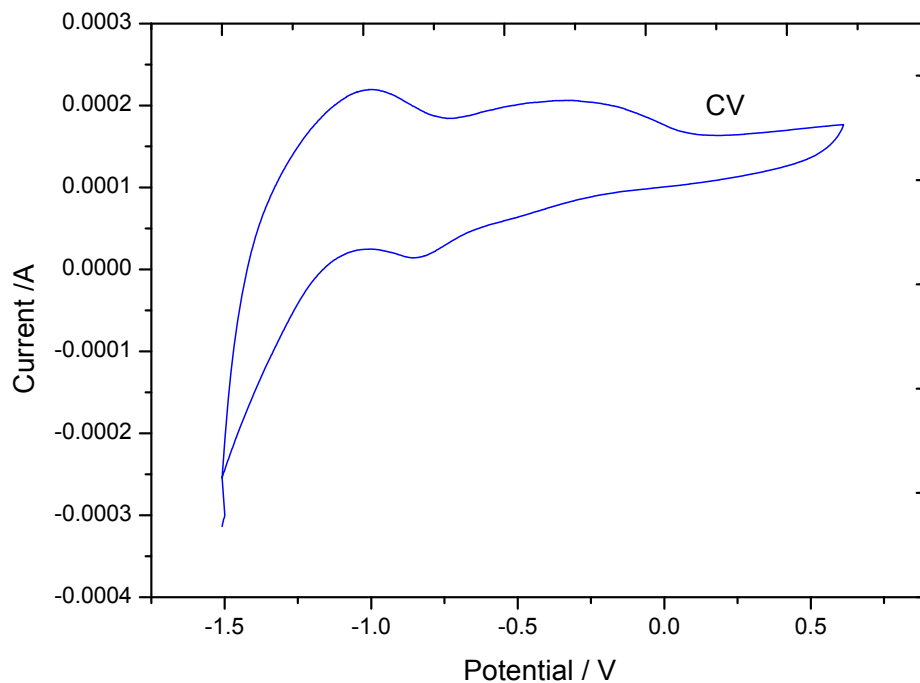
Obr.6.1.6 Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 10 mV/sec



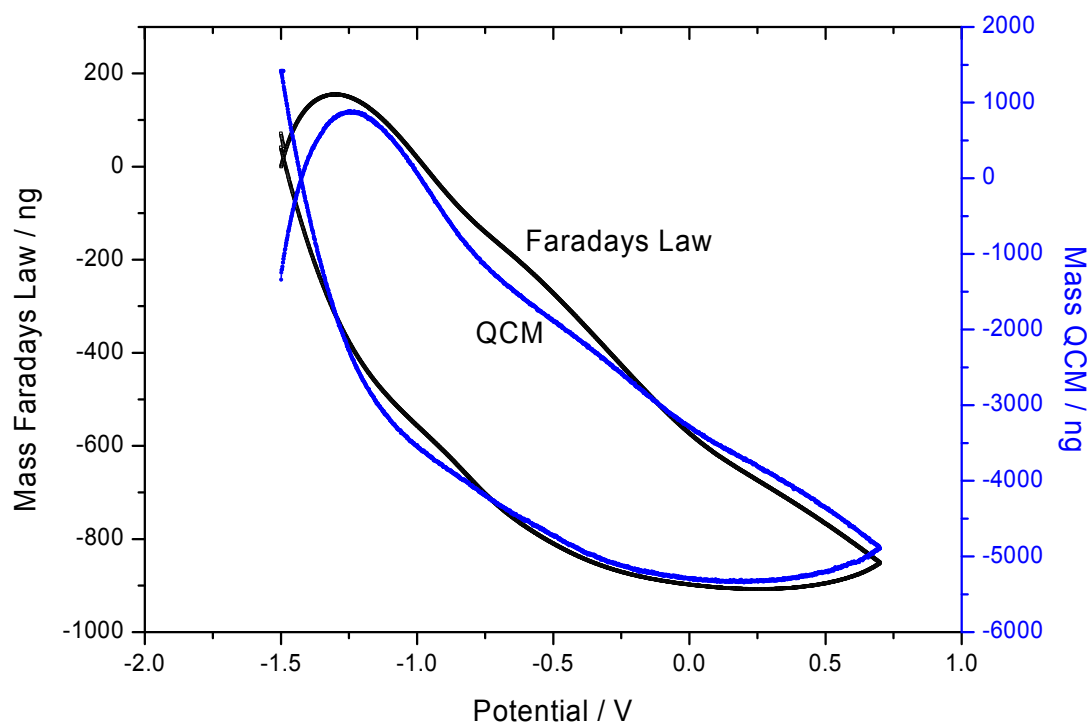
Obr. 6.1.7. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace Lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 5 mV/sec



Obr.:6.1.8. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 5 mV/sec

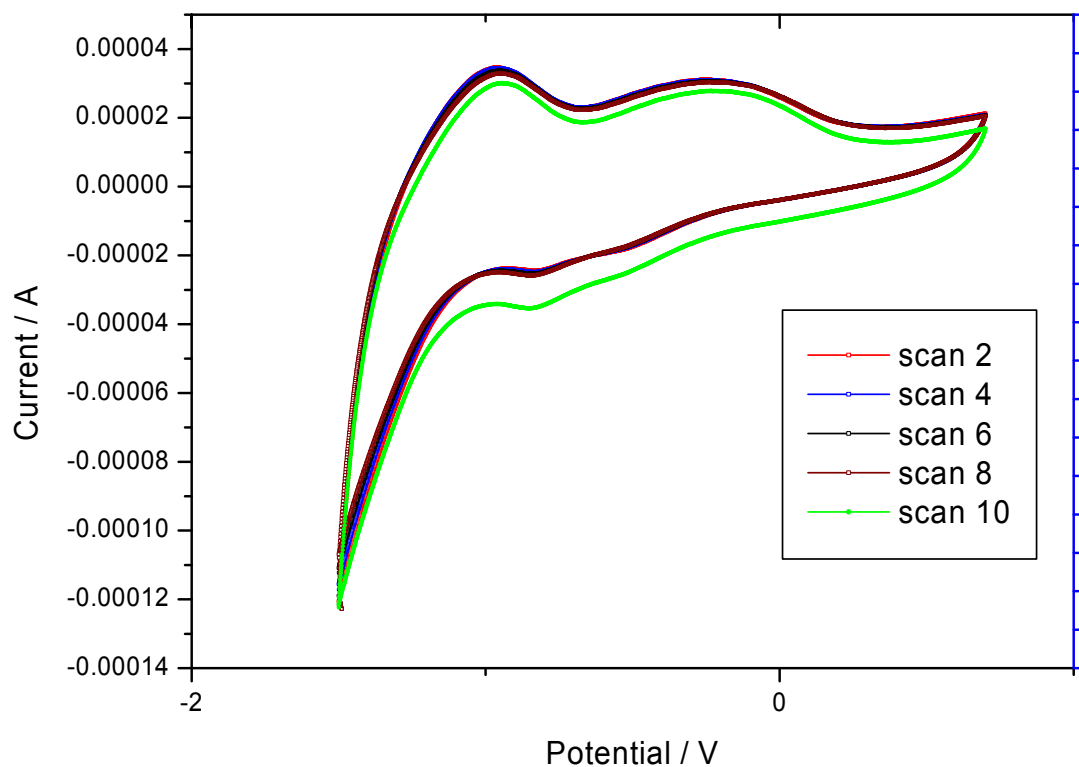


Obr. 6.1.9. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace Lithia do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 2 mV/sec



Obr. 6.1.10. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 2 mV/sec

U všech dosavadních i nadcházejících měření musí být dvě osy pro odečtení hmotnosti. Naměřené hodnoty, následně přepočtené pomocí Saubreyovy rovnice neodpovídají teoretickému předpokladu Faradayova zákona. Toto může být způsobeno změnou  $\text{WO}_3$  na nižší oxidy kyslíku jako  $\text{WO}_{2,9}$ , kdy už se nemůže odehrát dokonalá chemická reakce. Dalším, důvodem může být fakt, že do struktury  $\text{WO}_3$  může pronikat propylenkarbonát a měnit tak relativní molární hmotnost vnikajících iontu, která je v ideálním případě 7. Z našich měření bylo zjištěno, že aby si dané křivky odpovídaly, taky by musela být dosazovaná molekulová hmotnost rovna 35.



Obr. 6.1.11. Cyklická voltametrie 5 mV/sec  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  do  $\text{WO}_3$ .

Z obr. 6.1.11. je patrné, že s rostoucím počtem scanů začínají křivky klesat. Z toho usuzujeme, že může docházet k poškození struktury  $\text{WO}_3$ .

## 6.2 Interkalace sodíku do vrstvy WO<sub>3</sub>.

Pro zkoumání interkalace iontů sodíku do vrstvy WO<sub>3</sub> byl použit 0,5 molární roztok chloristanu sodného NaClO<sub>4</sub>. Tato sodná sůl byla rozpuštěna v 50 ml propylenkarbonátu (PC) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu sodného pro rozpuštění

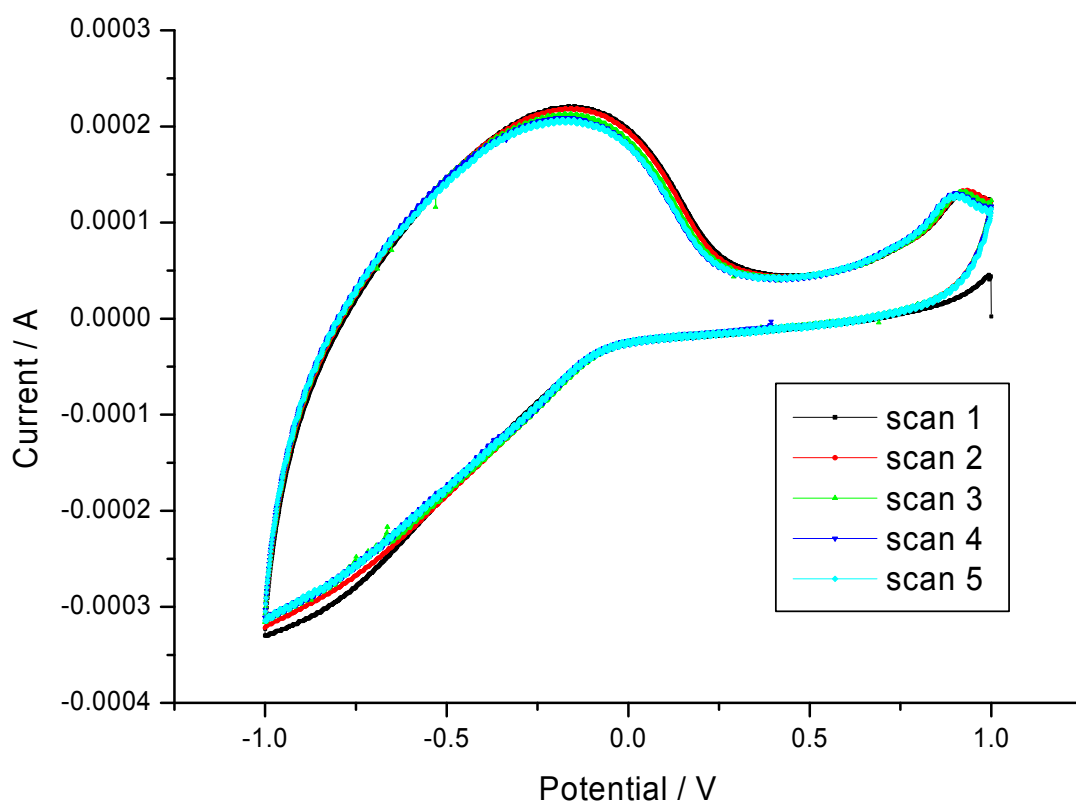
*Výpočet molární hmotnosti 0,5M NaClO<sub>4</sub>*

Prvek	m <sub>a</sub> [g]
Na	23
Cl	35
O	16

$$m_{\text{NaClO}_4} = 23 + 35 + 4 \times 16 = 122 \text{ g}$$

Protože 122 g je množství potřebné k rozpuštění NaClO<sub>4</sub> v 1M roztoku a byl použit 0,5M roztok, logicky se uvažuje množství 61 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50 ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu sodného je 3,05 g. Jako referentní elektroda byla použita elektroda Cd/Cd<sup>+2</sup> což je speciální elektroda používaná pro aprotické prostředí. Jako protielektroda pak elektroda platinová. Vrstva WO<sub>3</sub> měla tloušťku 0,660 μm a byla vytvořena napařováním





Obr. 6.2.1. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4$  + PC interkalace sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 50 mV/sec

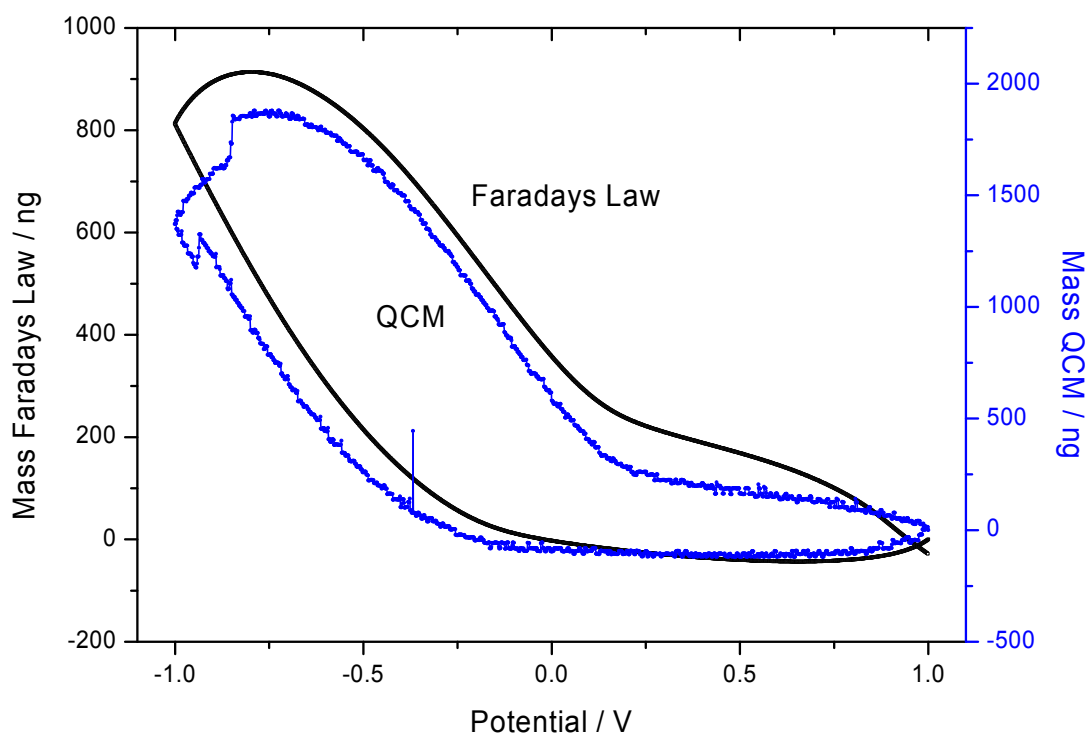
Na napařeném filmu  $\text{WO}_3$  byla provedeno série měření. Jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo v +1 V a pokračovalo do -1 V a zpět do +1 V.

Krajní body tohoto okna byly stanoveny tak, aby jak sycení vrstvy sodíkem v oblasti záporných potenciálů, tak i jeho odstraňování při kladné potenciálové oblasti bylo dostatečné. Při měření byl kromě voltamogramu snímán též massogram.

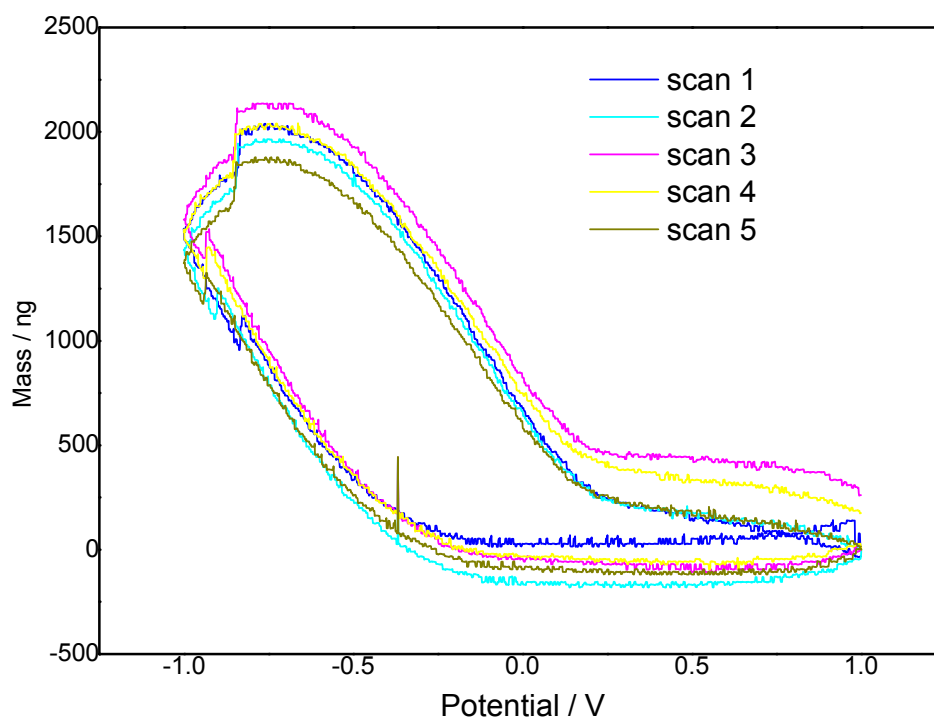
Zaznamenaný voltamogram byl potom integrován a násoben obecnými konstantami proto, aby se obdržel průběh změn hmotnosti.

Tento průběh pak byl porovnán se skutečným massogramem a tak určena zdánlivá hmotnost všech látek pronikajících nebo odstraňovaných ze studované vrstvy.

Massogram pro odpovídající cyklickou voltametrii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování



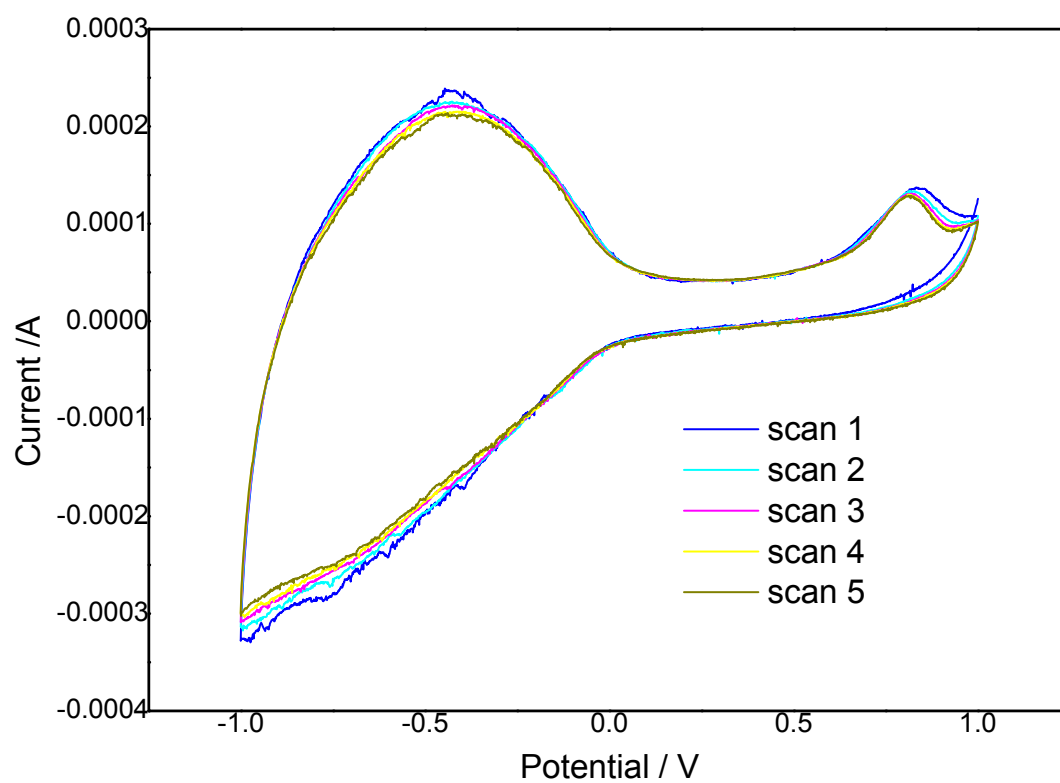
Obr. 6.2.2. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 50 mV/sec



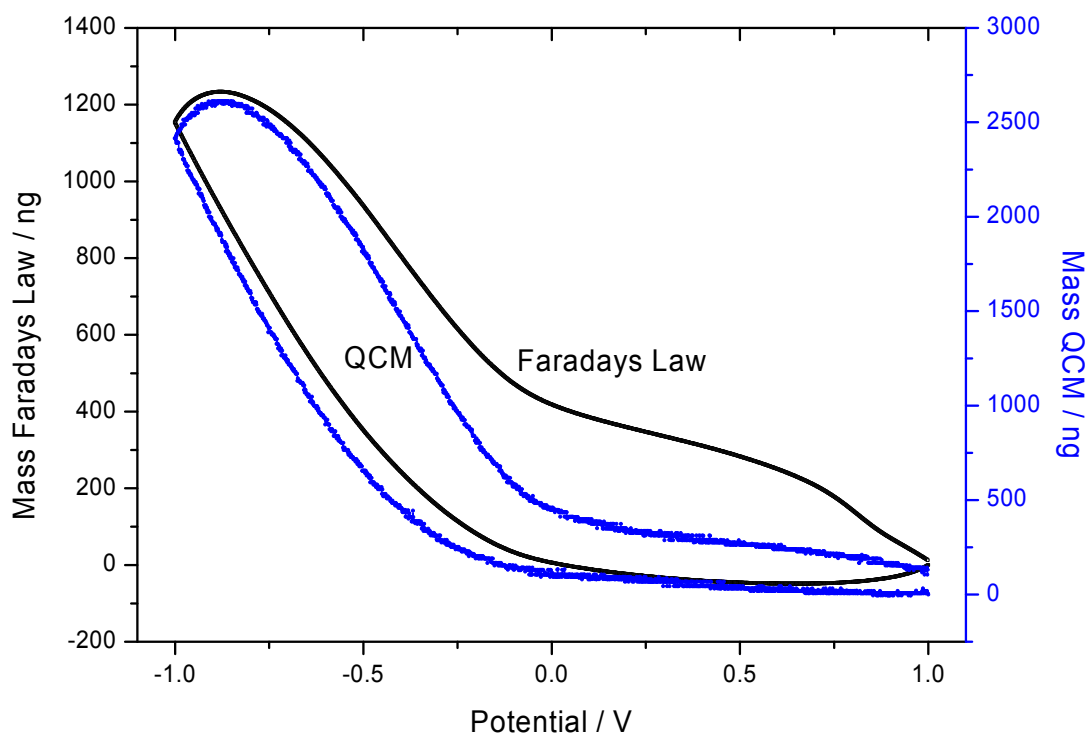
Obr. 6.2.3. Massogramy  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  do  $\text{WO}_3$ . 50 mV/sec

Na obr. 6.2.3 je vidět, že ne všechny ionty deinterkalovaly, protože se nám křivka z massogramu nevrací do počáteční hodnoty, což může značit porušenou strukturu  $\text{WO}_3$  vrstvy.

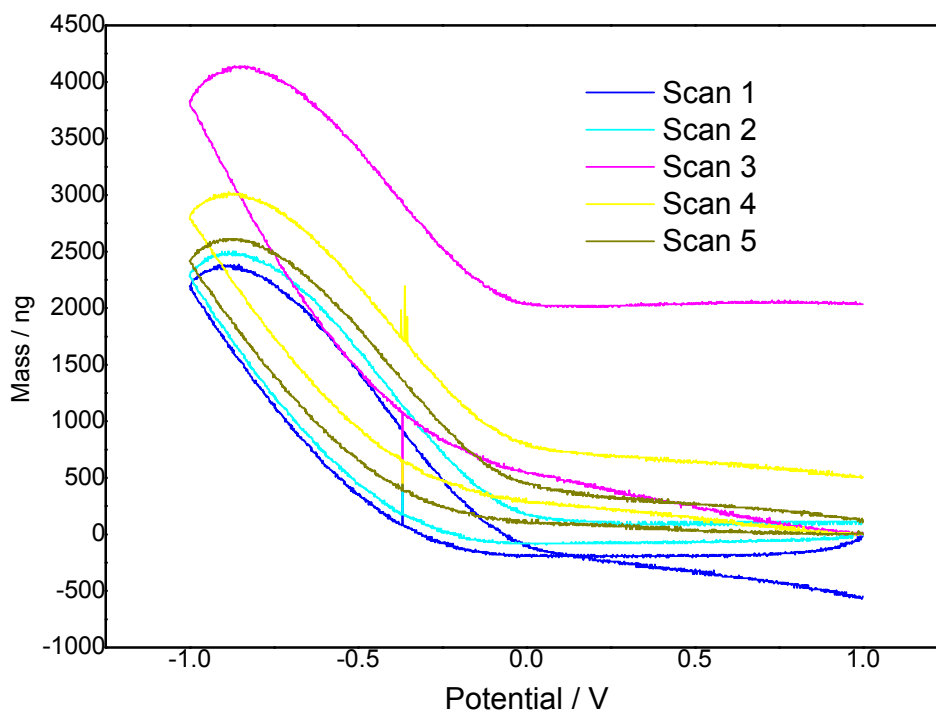
Mohlo dojít k porušení struktury, která vede ke vzniku kyslíkových defektů, struktura pak vykazuje substochiometrické uspořádání. Návrat do původního stavu je možný vysušením ve vakuu při teplotě okolo 100 °C. Tento proces trvá velmi dlouhou dobu (dny) a není zcela úplný, na struktuře pak lze pozorovat změny oproti výchozímu stavu.



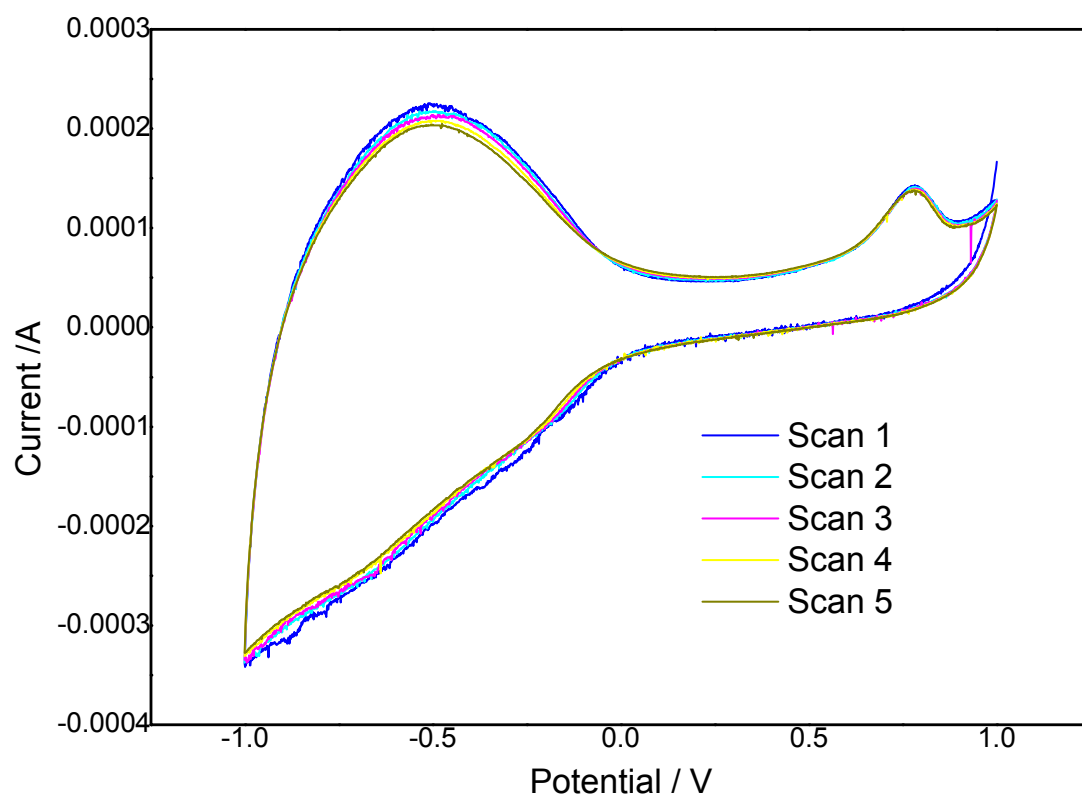
Obr. 6.2.4. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 10 mV/sec



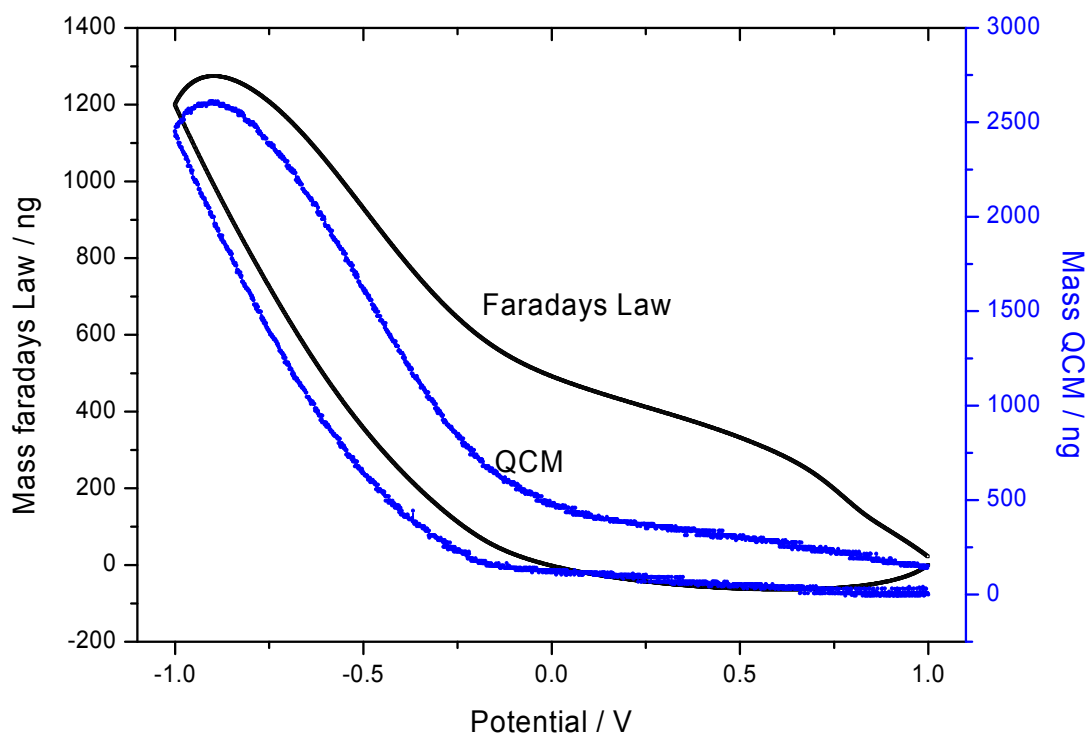
Obr. 6.2.5. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 10 mV/sec



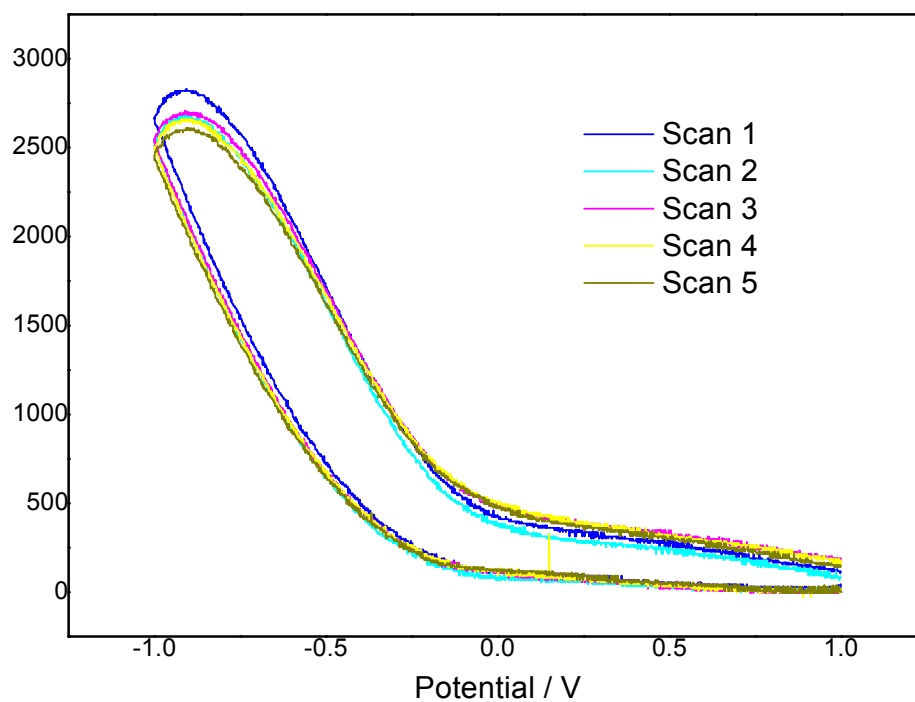
Obr. 6.2.6. Massogramy  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  do  $\text{WO}_3$ . 10 mV/sec



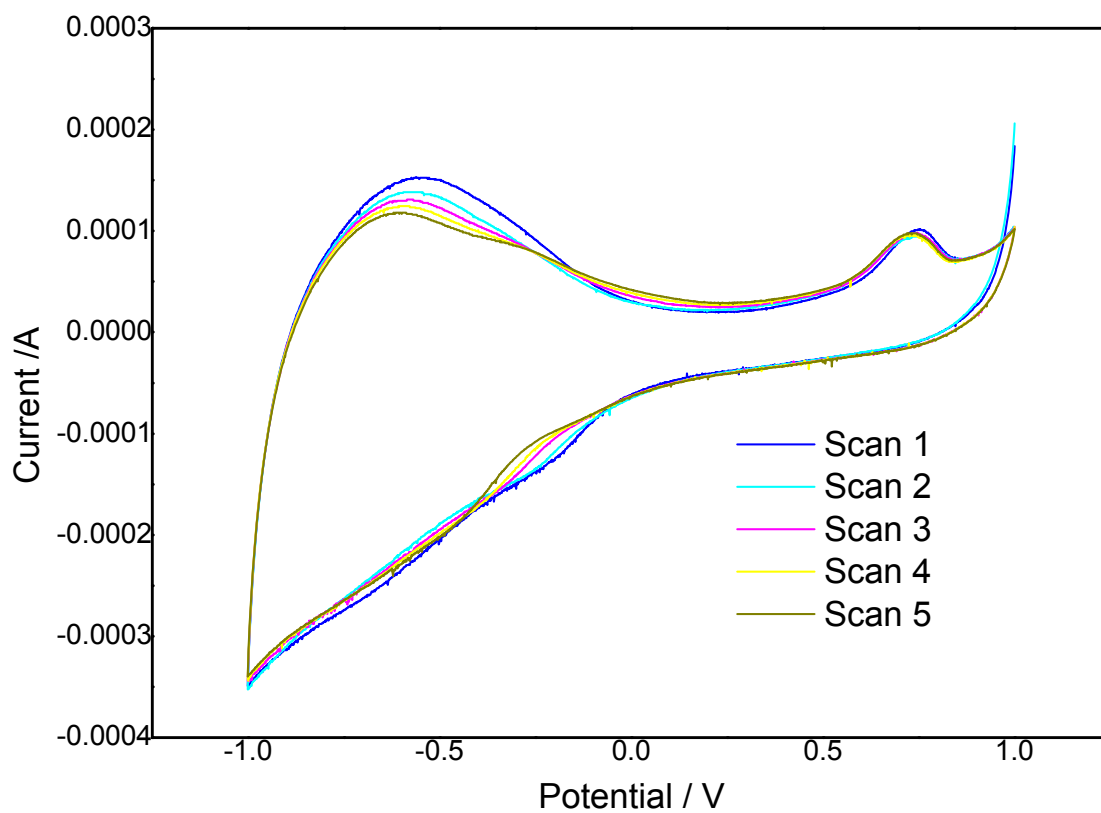
Obr. 6.2.7. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 5 mV/sec



Obr. 6.2.8. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 5 mV/sec

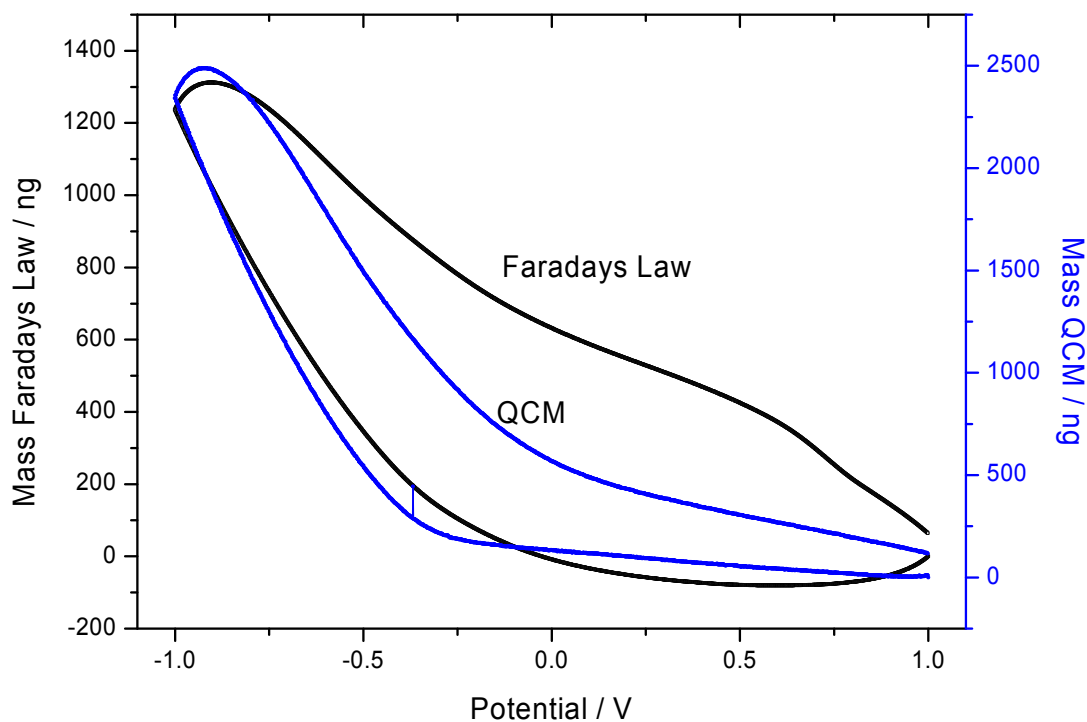


Obr. 6.2.9. Massogramy  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  do  $\text{WO}_3$ . 5 mV/sec

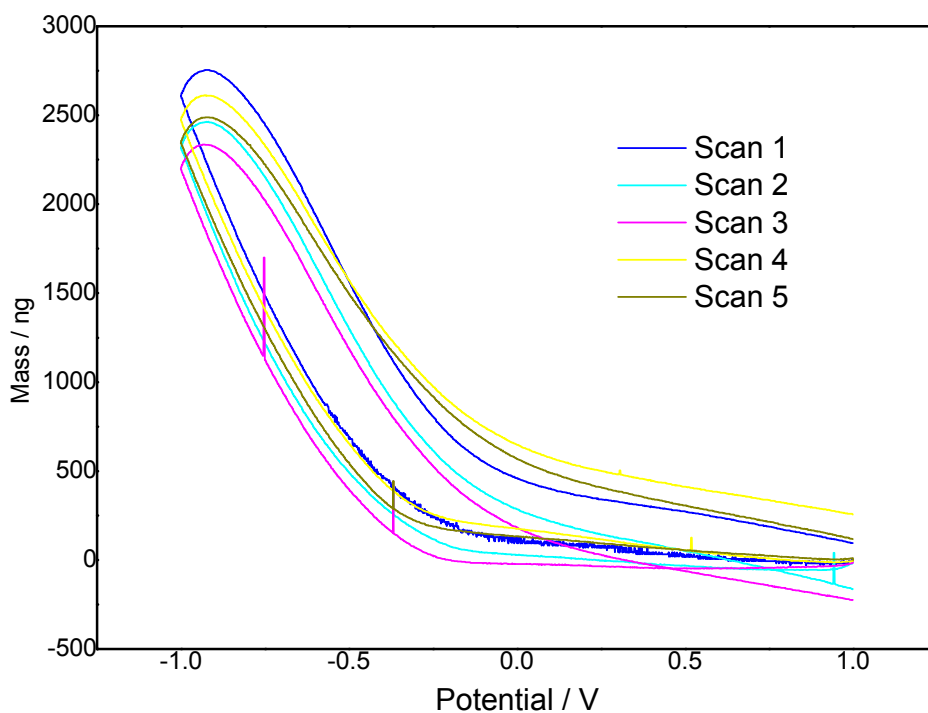


Obr. 6.2.10. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy, 3 mV/sec





Obr. 6.2.11. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 3 mV/sec



Obr. 6.2.12. Massogramy  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  do  $\text{WO}_3$ . 3 mV/sec

Z výše popsaných měření interkalace iontů sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy je patrné, že v elektrochromních aplikacích sodná sůl může bez problému nahradit lithné soli. Toto bylo zkoušeno i prakticky, byla pozorována změna zabarvení a můžeme konstatovat, že se daná vrstva chová naprosto identicky, jako když je použito k interkalaci lithných iontů. Také dochází k interkalaci v záporných hodnotách a v kladných opět k deinterkalaci. Jednu věc musím konstatovat a to, že ve výše uvedeném měření dochází k ne 100% navrácení interkalované hmoty. Toto je ale dáno tím, že měření inserce Lithia do  $\text{WO}_3$  probíhalo z počáteční hodnoty -1,5 V.

Měření sodíku začínalo vždy v +1 V, takže to bude pravděpodobně volbou počátečního potenciálu. Protože při měření Lithných iontů z kladného nebo nulového potenciálu také dochází k ne úplné deinterkalaci iontů lithia.

### 6.3 Interkalace lithia do vrstvy $V_2O_5$

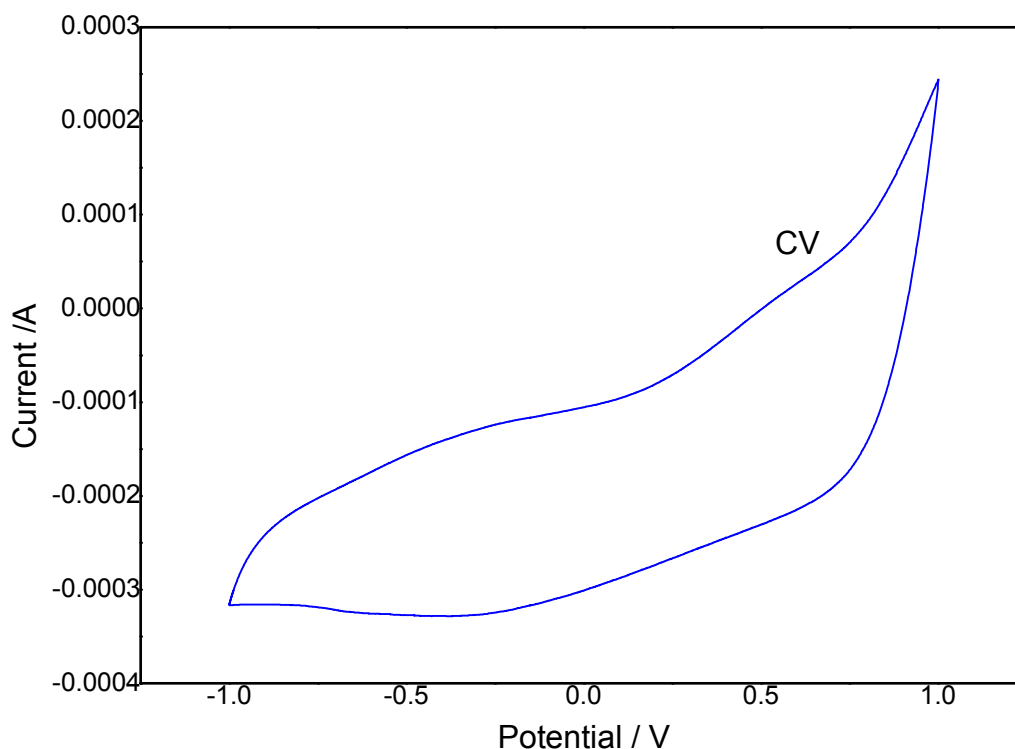
Pro zkoumání interkalace iontů lithia do vrstvy  $V_2O_5$  byl použit 0,5 molární roztok chloristanu lithného  $LiClO_4$ . Tato lithná sůl byla rozpuštěna v 50 ml propylenkarbonátu (PC)  $C_4H_6O_3$ . Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu lithného pro rozpuštění

*Výpočet molární hmotnosti 0,5M  $LiClO_4$*

Prvek	$m_a[g]$
Li	7
Cl	35
O	16

$$m_{a_{LiClO_4}} = 7 + 35 + 4 \times 16 = 106 \text{ g}$$

Protože 106 g je množství k rozpuštění  $LiClO_4$  v 1M roztoku a byl použit 0,5M roztok, logicky se uvažuje množství 53 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50 ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu lithného je 2,65 g. Jako referentní elektroda byla použita elektroda  $Ag/AgCl$ , jako protielektroda pak elektroda platinová. Vrstva  $V_2O_5$  byla napařena na pracovišti AVČR v Turnově, tloušťka vrstvy byla 400 nm +/- 200 nm, zdrojem pro napařování byl práškový oxid vanadu.



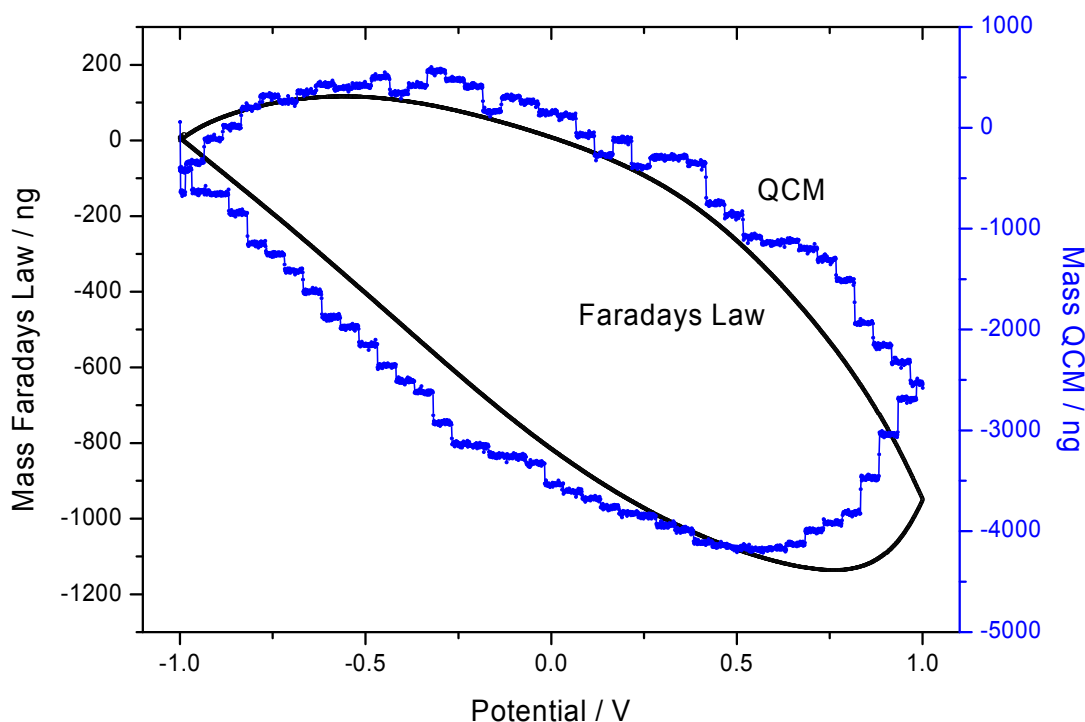
Obr. 6.3.1. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace lithia do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 50 mV/sec

Na napařeném filmu  $\text{V}_2\text{O}_5$  bylo provedeno 10 cyklických měření, pro ustálení interkalovaných iontů lithia a zajištění relativní neměnnosti měření, což se, ukázalo jako nutnost.

Jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo v -1 V a pokračovalo do +1 V a zpátky do -1 V. Krajiní body tohoto okna byly stanoveny tak, aby jak sycení vrstvy lithiem v oblasti záporných potenciálů, tak i jeho odstraňování při kladné potenciálové oblasti bylo dostatečné. Při měření byl kromě voltamogramu snímán též massogram.

Zaznamenaný voltamogram byl potom integrován a násoben obecnými konstantami proto, aby se obdržel průběh změn hmotnosti. Tento průběh pak byl porovnán se skutečným massogramem a tak určena zdánlivá hmotnost všech látek pronikajících nebo odstraňovaných ze studované vrstvy.

Massogram pro odpovídající cyklickou voltametrii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování



Obr. 6.3.2. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 50 mV/sec

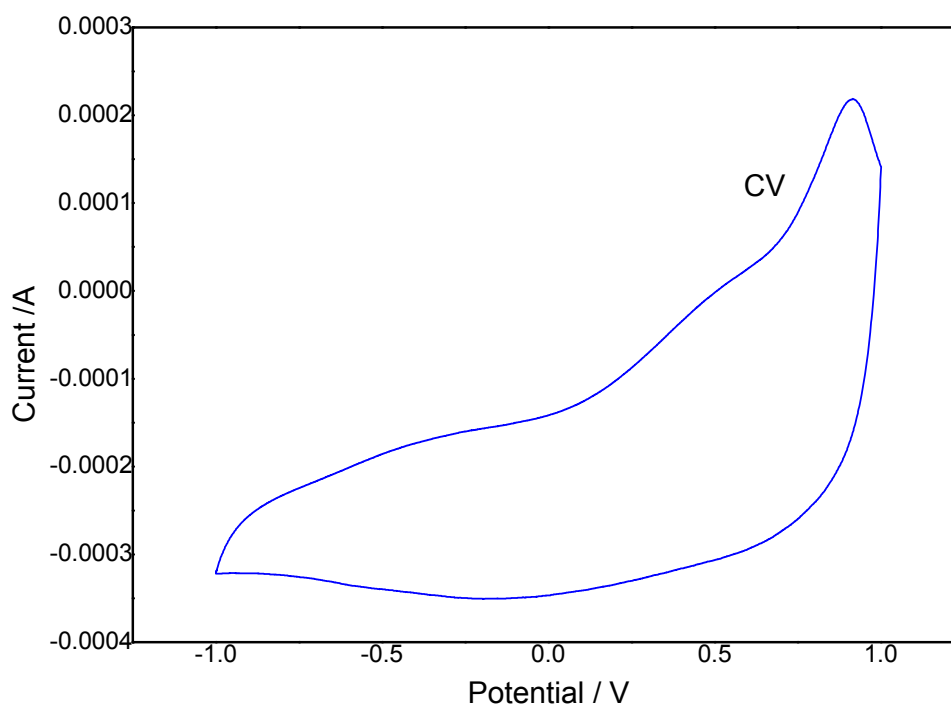
U tohoto měření bylo zjištěno, že do struktury  $V_2O_5$  vstupují dle QCM částice s molekulovou hmotností 25. Což je způsobeno tím, že výpočet hmotnosti uvažuje pouze vnikání iontů lithia a tedy počítá s ideální molekulovou hmotností lithia  $M_W = 7$ . Neuvažuje tedy různé nečistoty, případně vnikání molekul rozpouštědla, jehož vliv je vysvětlen dále.

Po ponoření krystalu s vrstvou  $V_2O_5$  do  $LiClO_4$  rozpouštěného v propylenkarbonátu se krystal obklopí právě tímto rozpouštědlem, které v extrémních případech vniká i do dutin krystalu. Při záporném polarizování krystalu, začínají vnikat do vrstvy ionty lithia, které vytlačují molekuly propylenkarbonátu z povrchu krystalu, kde se vytvoří zjednodušeně řečeno pásmo kladně nabitých iontů neboli tzv. elektrická dvojvrstva, což je útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, který se vytvoří při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu. Nabitý povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány převážně ionty opačného znaménka, jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu – tzv. vnější vrstvu. Účast kationů v elektroneutralizačním procesu

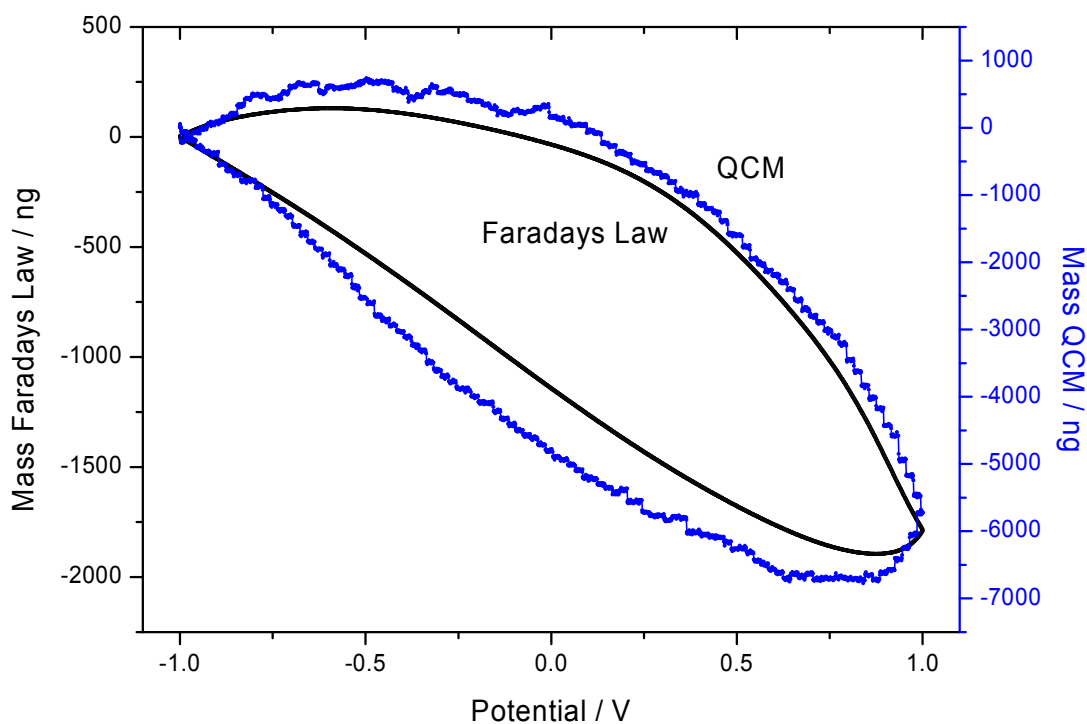
závisí na jeho elektrostatické interakci. Významný je zejména rozdíl mezi poměrem náboje k iontovému poloměru lithia a sodíku ( $Z/r_k^2$ ), který je 1,235, respektive 0,743 .

Spolu s ionty lithia pak do vrstvy vnikají částice propylenkarbonátu, které jsou elektrostatickými silami vázány na lithium. Množství vnikajícího propylenkarbonátu je pak závislé na velikosti iontového poloměru, které je pro lithium  $0,78 \cdot 10^{-10}$  m. Při změně polarity se začíná pásma na povrchu krystalu měnit a z krystalu se začínají vypuzovat lithium s propylen karbonátem. Dále při kladném polarizování krystalu se začínají uplatňovat záporně nabitě částice  $\text{ClO}_4^-$  (chloristanu), které však nemají stejně velkou elektrostatickou sílu, mají stejný náboj, který je však rozprostřen na větší plochu díky většímu iontovému poloměru, který je pro  $\text{ClO}_4^-$   $2,4 \cdot 10^{-10}$  m.

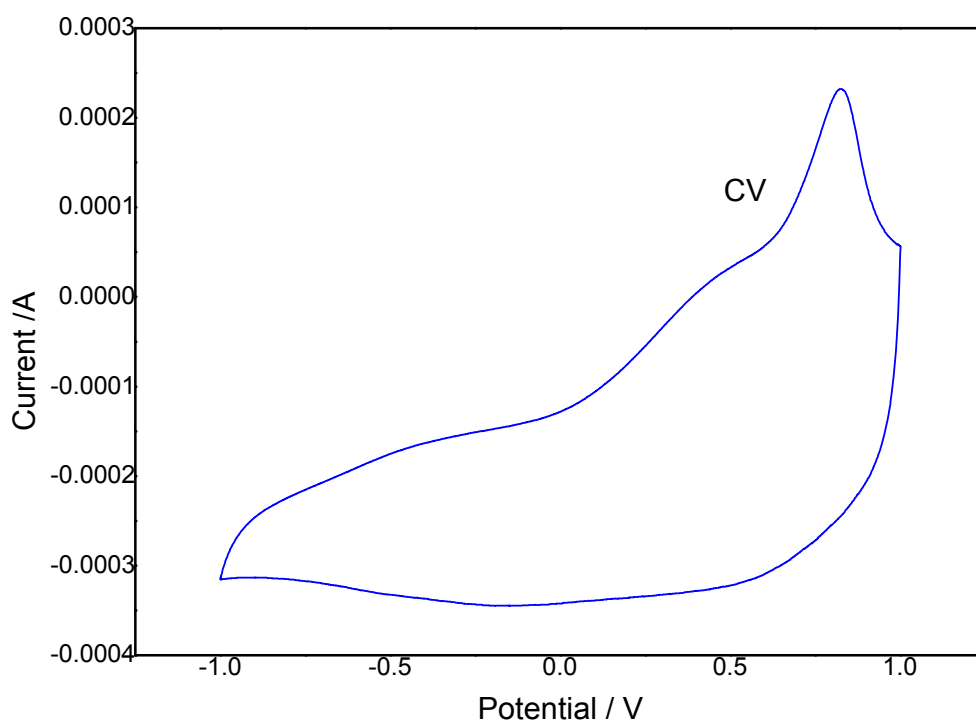
Je vidět, že interkalace lithia do této vrstvy není na rozdíl od sodíku výrazně ovlivněna zároveň vnikajícím propylenkrabonátem, tedy většina interkalovaného rozpouštědla je zároveň i vypuzena ven, nicméně vlivem interkalace lithia do struktury dochází ke změnám struktury, která se stává více amorfní.



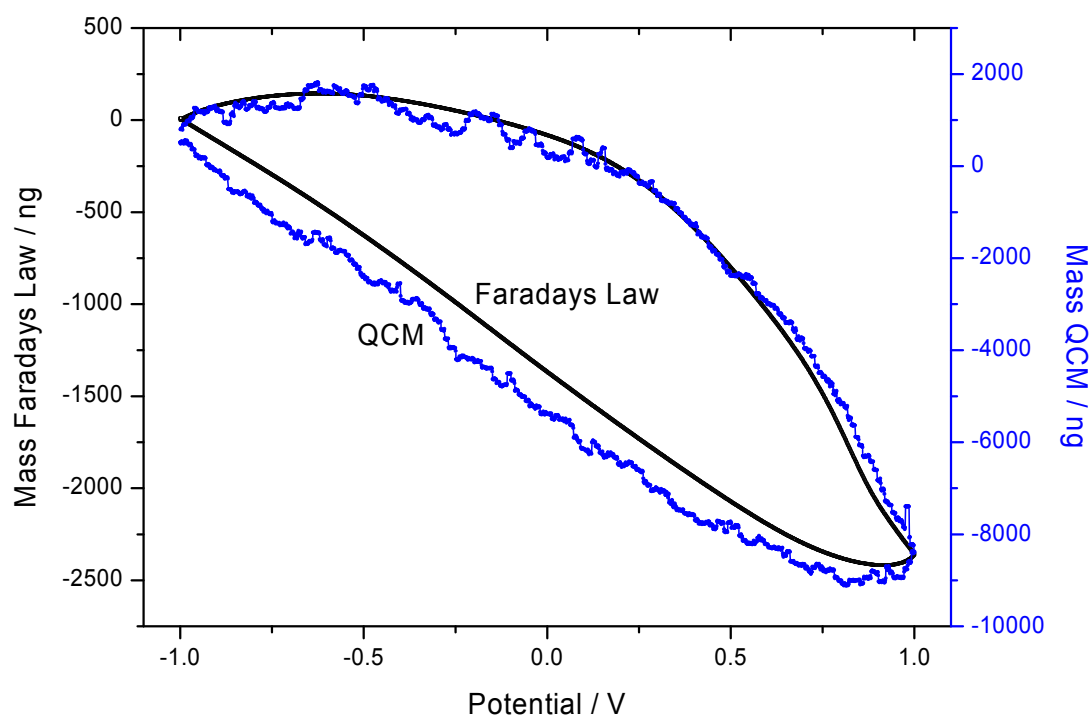
Obr. 6.3.3. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace lithia do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 20 mV/sec



Obr.:6.3.4. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 20 mV/sec

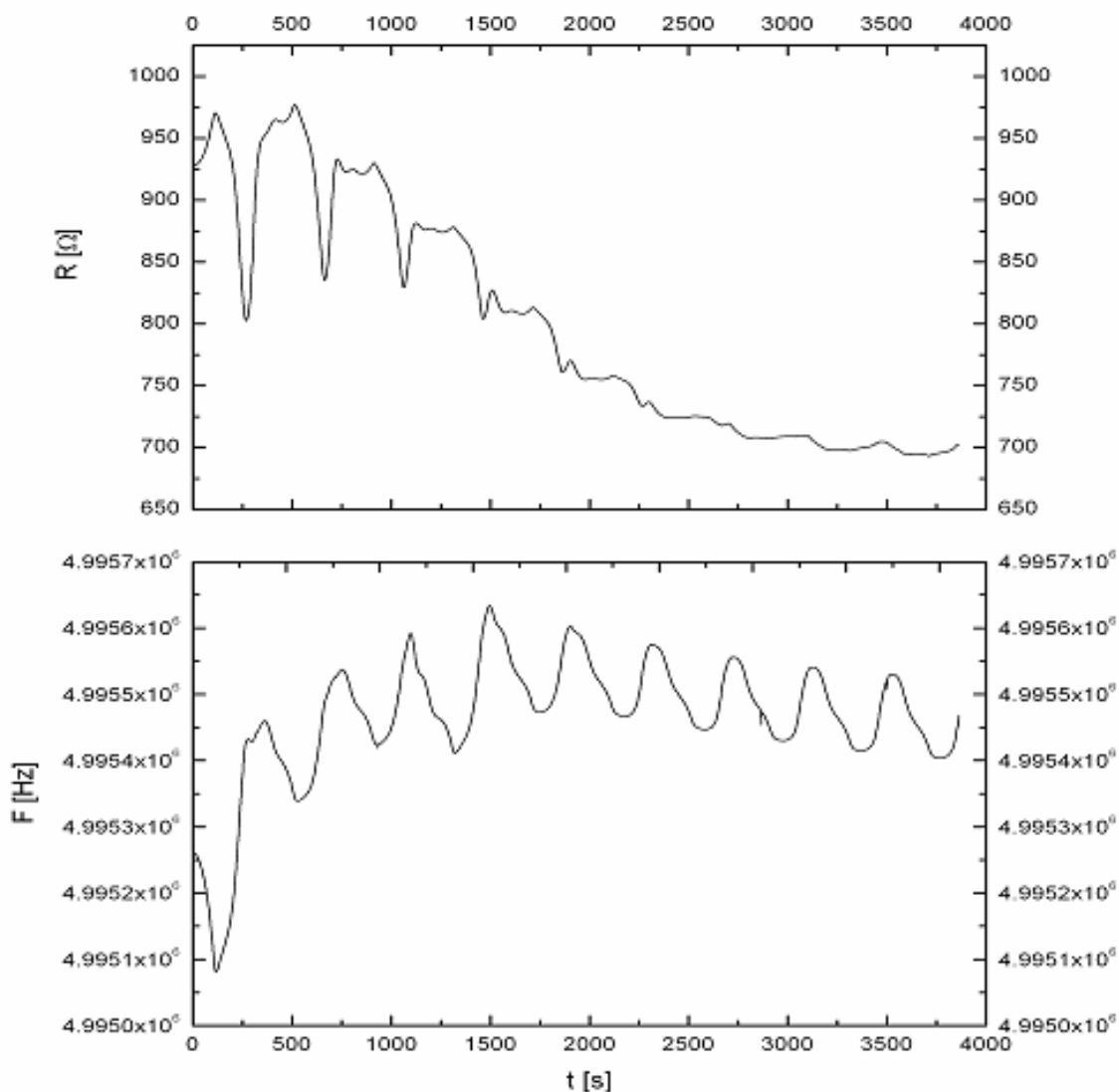


Obr. 6.3.5. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace lithia do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 10 mV/sec



Obr.:6.3.6. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 10 mV/sec

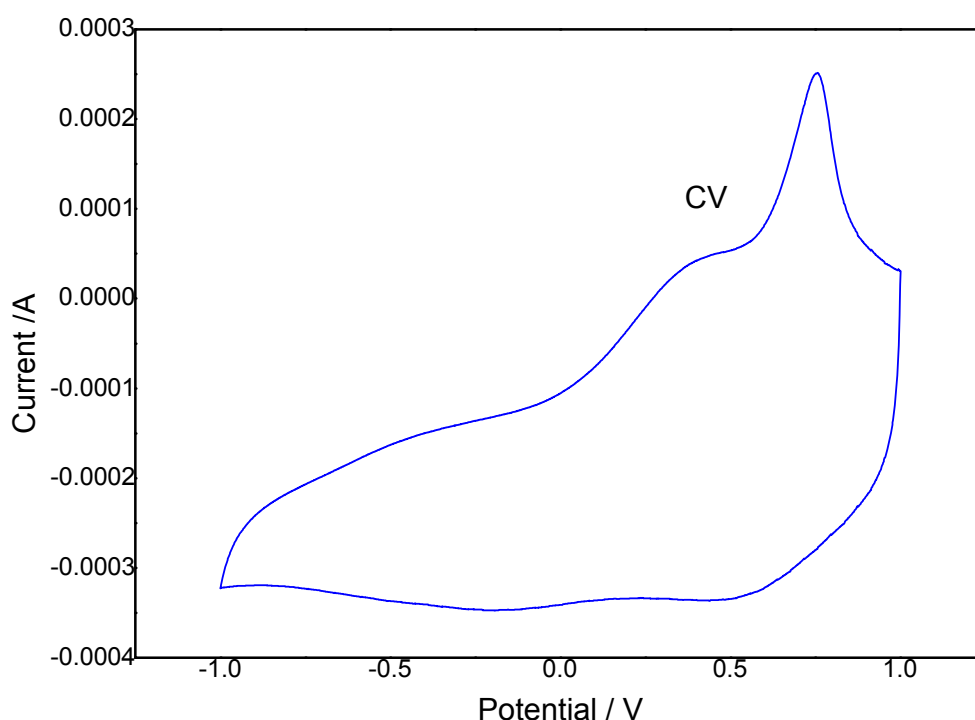




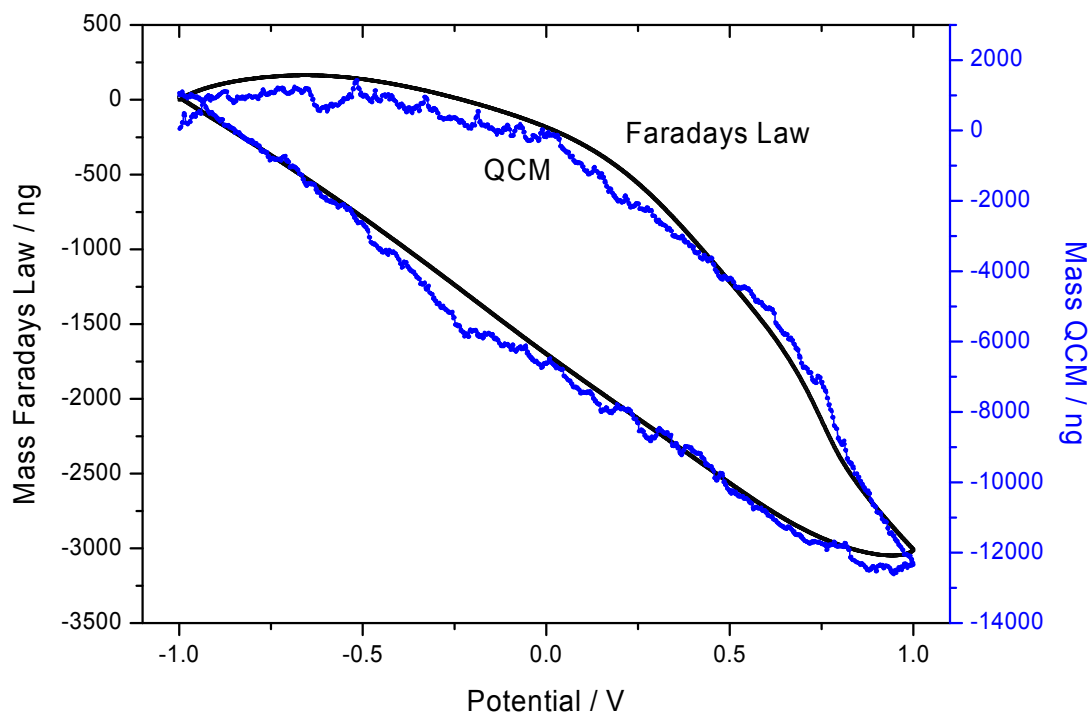
Obr. 6.3.7 Průběh  $R$  a  $F$   $V_2O_5$  filmu v  $0,5$  M  $LiClO_4$  rozpuštěné v  $50$  ml PC při rychlosti  $10$  mV/s v závislosti na čase, scan 1-9

Z obr. 6.3.7, který vyjadřuje průběh změn rezistivity a kmitočtu v průběhu sledu všech cyklů je ve srovnání s  $NaClO_4$  vidět, frekvence má opačný tvar připomínající obrácené písmeno U s maximem okolo pátého až šestého cyklu. Průběh rezistivity pak není tak periodický jako u  $NaClO_4$  a změny postupně klesají až na hodnotu cca  $10 \Omega$  u cyklu číslo 10. Další anomálií oproti  $NaClO_4$  je velký rozptyl rezistivity. Tento rozptyl je veliký při počátečních cyklech a dále slábne. To by podporovalo teorii, že z počátku ve vrstvě probíhají změny struktury, které tyto změny rezistivity vyvolávají. Po počátečním ustálení je již maximální změna během jediného cyklu rovna hodnotě  $10 \Omega$  pro lithium u desátého cyklu a pro sodík  $5 \Omega$  takéž u desátého cyklu.

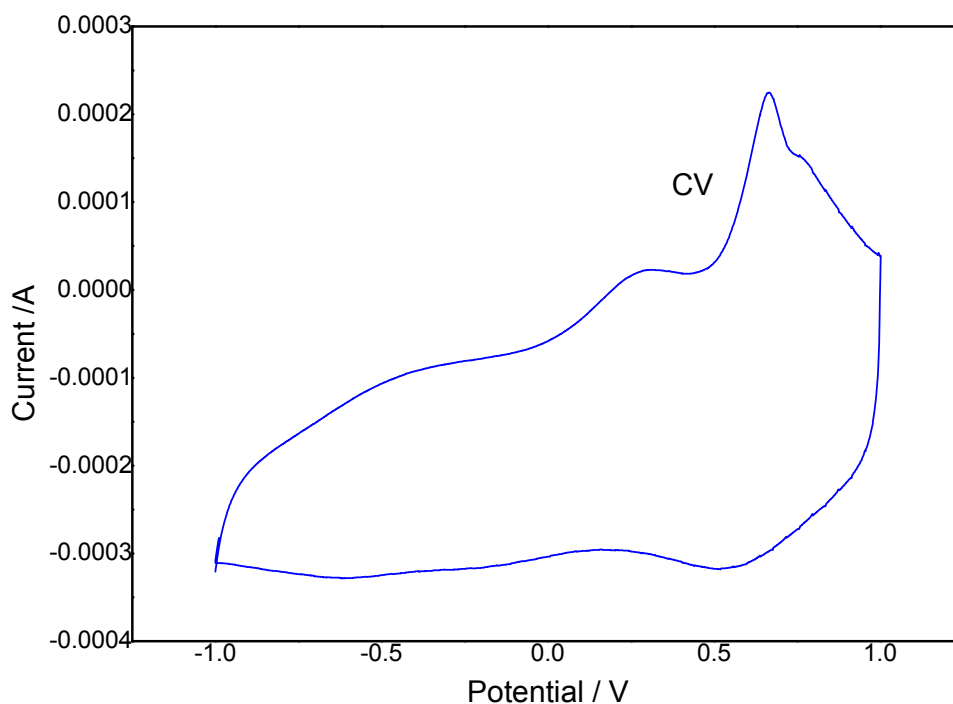
Změna  $R$  indikuje mechanické změny uvnitř nanesené vrstvy. Jde vlastně o ztrátu mechanické energie při nárůstu rezistivity, neboli krystal je více tlumen a je třeba dodat větší energii na zachování kmitů. Růst  $\Delta R$  znamená větší tlumení krystalu, tato vlastnost se projevuje u viskoelastických vrstev, kdy pohyb vrstvy nestačí sledovat kmity krystalu. Změna rezistivity by mohla indikovat změnu ve složení nanesené vrstvy a to buď materiálovým vnikáním Li a solventu nebo krystalografickém, kdy by docházelo ke změně krystalografické struktury, kdy růst  $\Delta R$  znamená krystalizaci a pokles znamená větší amorfnost.



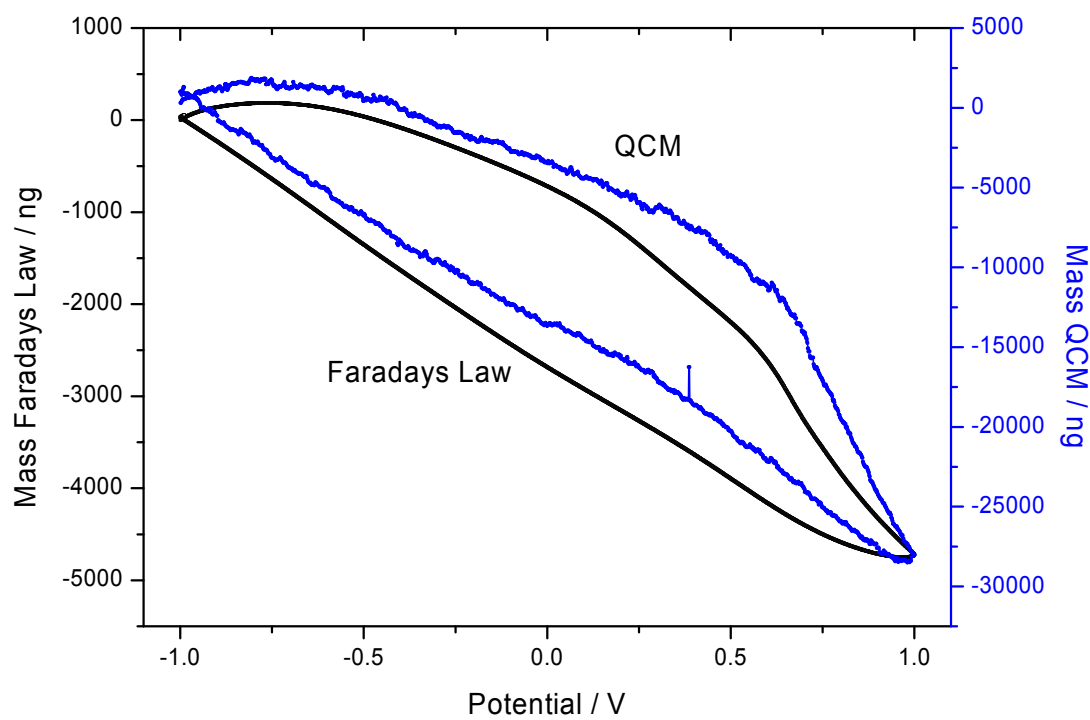
Obr. 6.3.8. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace lithia do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 5 mV/sec



Obr. 6.3.9. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 5 mV/sec



Obr. 6.3.10. Cyklická voltametrie  $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$  interkalace lithia do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 2 mV/sec



Obr. 6.3.11. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 5 mV/sec

### 6.4 Interkalace sodíku do vrstvy $V_2O_5$

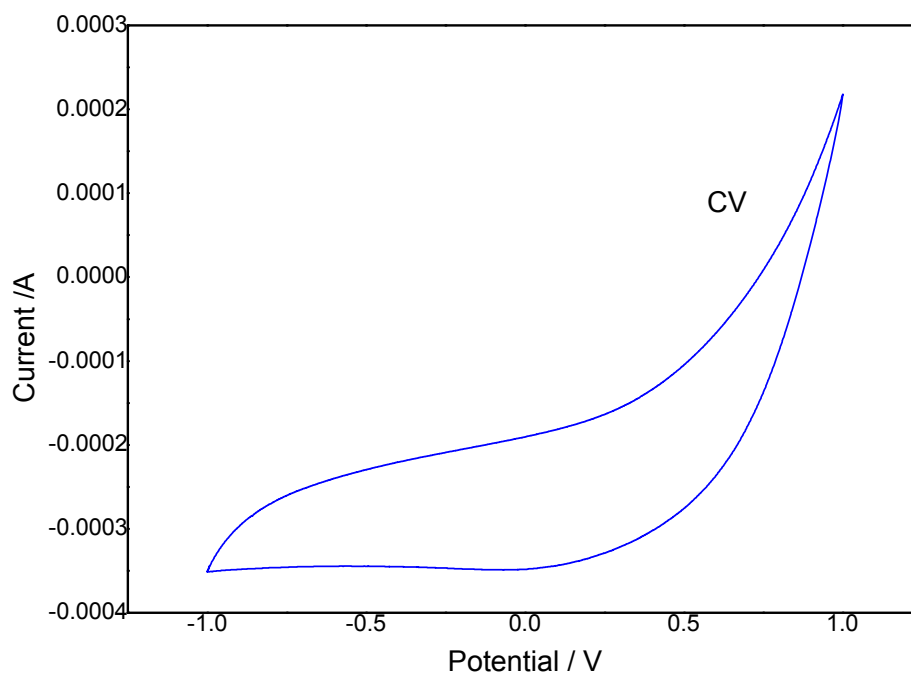
Pro zkoumání interkalace iontů sodíku do vrstvy  $V_2O_5$  byl použit 0,5 molární chloristan sodný  $NaClO_4$ . Tato sodná sůl byla v množství 3,05 g rozpuštěna v 50 ml propylenkarbonátu (PC)  $C_4H_6O_3$ . Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu sodného pro rozpuštění

*Výpočet molární hmotnosti 0,5M  $NaClO_4$*

Prvek	$m_a$ [g]
Na	23
Cl	35
O	16

$$m_{a_{LiClO_4}} = 23 + 35 + 4 \times 16 = 122 \text{ g}$$

Protože 122 g je množství k rozpuštění  $NaClO_4$  v 1M roztoku a byl použit roztok 0,5M, logicky se uvažuje množství 61 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50 ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu sodného je 3,05 g. Jako referentní elektroda byla použita elektroda  $Ag/AgCl$ , jako protielektroda pak elektroda platinová. Byla použita stejná vrstva jako v případě  $LiClO_4$ .



Obr. 6.4.1. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 50 mV/sec

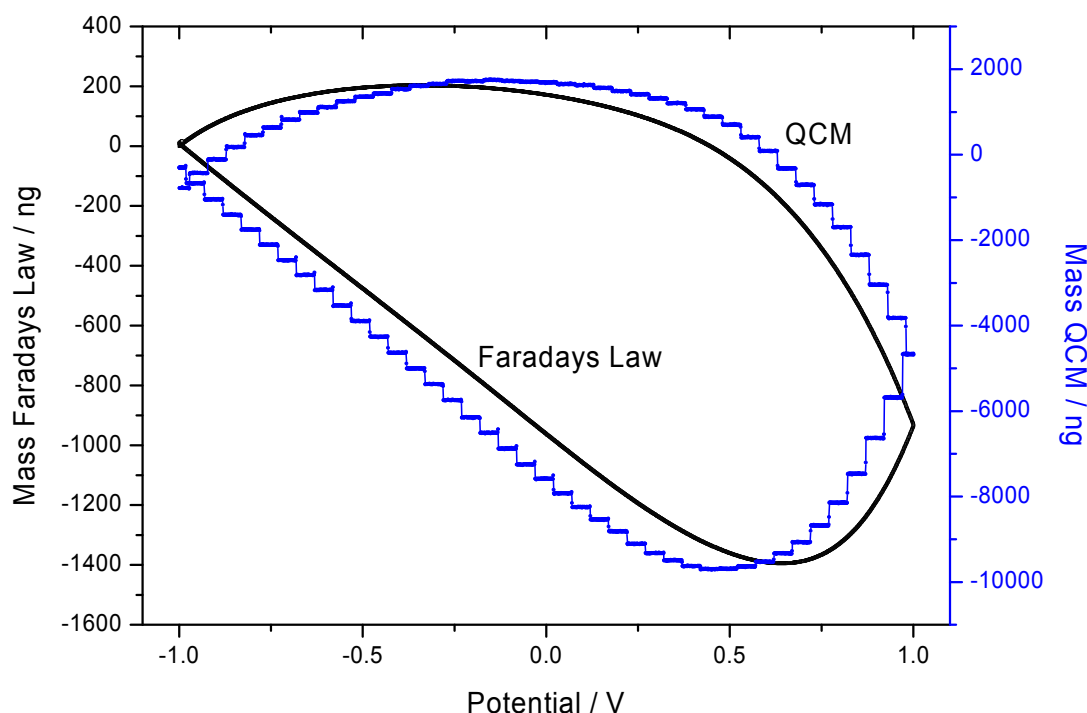
Na napařeném filmu  $\text{V}_2\text{O}_5$  bylo provedeno 10 cyklických měření, pro ustálení interkalovaných iontů sodíku a zajištění relativní neměnnosti měření, což se, jak je později vysvětleno, ukázalo jako nutnost.

Jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo v -1 V a pokračovalo do +1 V a zpět do -1 V. Krajiní body tohoto okna byly stanoveny tak, aby jak sycení vrstvy sodíkem v oblasti záporných potenciálů, tak i jeho odstraňování při kladné potenciálové oblasti bylo dostatečné. Při měření byl kromě voltamogramu snímán též massogram.

Zaznamenaný voltamogram byl potom integrován a násoben obecnými konstantami proto, aby se obdržel průběh změn hmotnosti. Tento průběh pak byl porovnán se skutečným massogramem a tak určena zdánlivá hmotnost všech látek pronikajících nebo odstraňovaných ze studované vrstvy.

Massogram pro odpovídající cyklickou voltametrii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování. Stejně jako v případě chloristanu lithného si křivky vypočtené a změřené hmotnosti neodpovídají číselně, i když je jejich průběh velmi podobný.

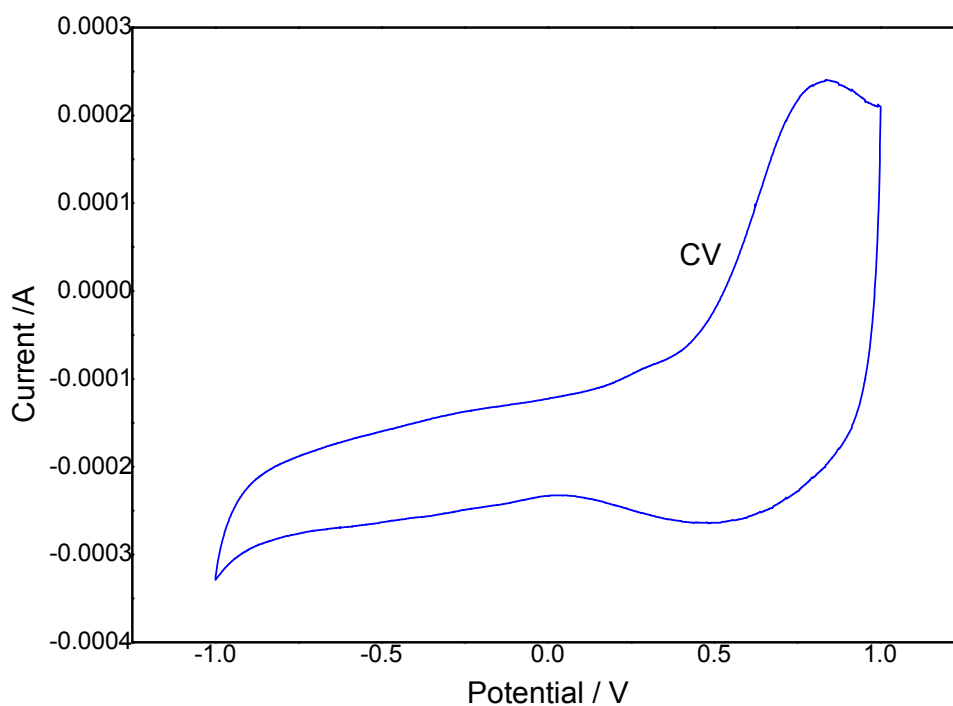
To může být způsobeno vnikáním i ostatních látek, nejen iontů sodíku, jako v případě lithia, zejména rozpouštědla.



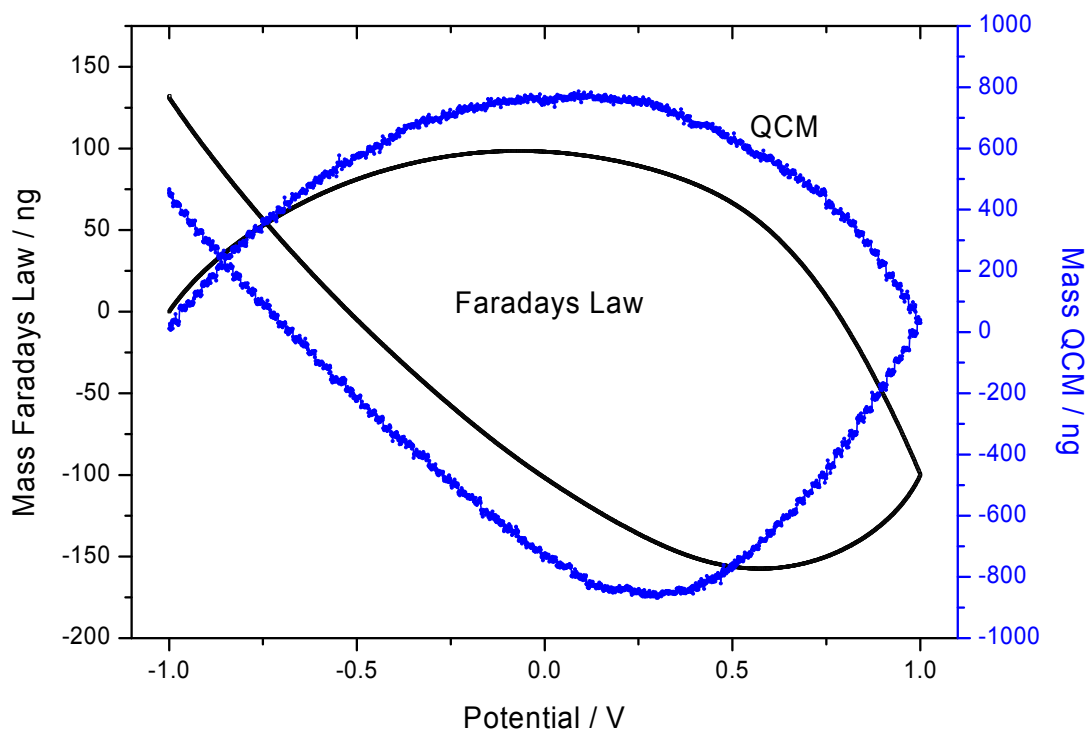
Obr. 6.4.2. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 50 mV/sec za předpokladu zdánlivé molekulové hmotnosti rovné  $80 \text{ g.mol}^{-1}$

U tohoto měření bylo zjištěno, že aby se křivky dobře překrývaly, tak musela být do Faradayova zákona dosazena hodnota molekulové hmotnosti 80. Tento rozdíl mezi teoretickými 23 a 80 je dán nečistotami a vstupováním rozpouštědla či produktů jejich elektrodové reakce do  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Při těchto měřeních jsou obě křivky (massogram i integrovaný voltamogram) uzavřené. Změny při elektrodových reakcích jsou proto do značné míry reverzibilní.

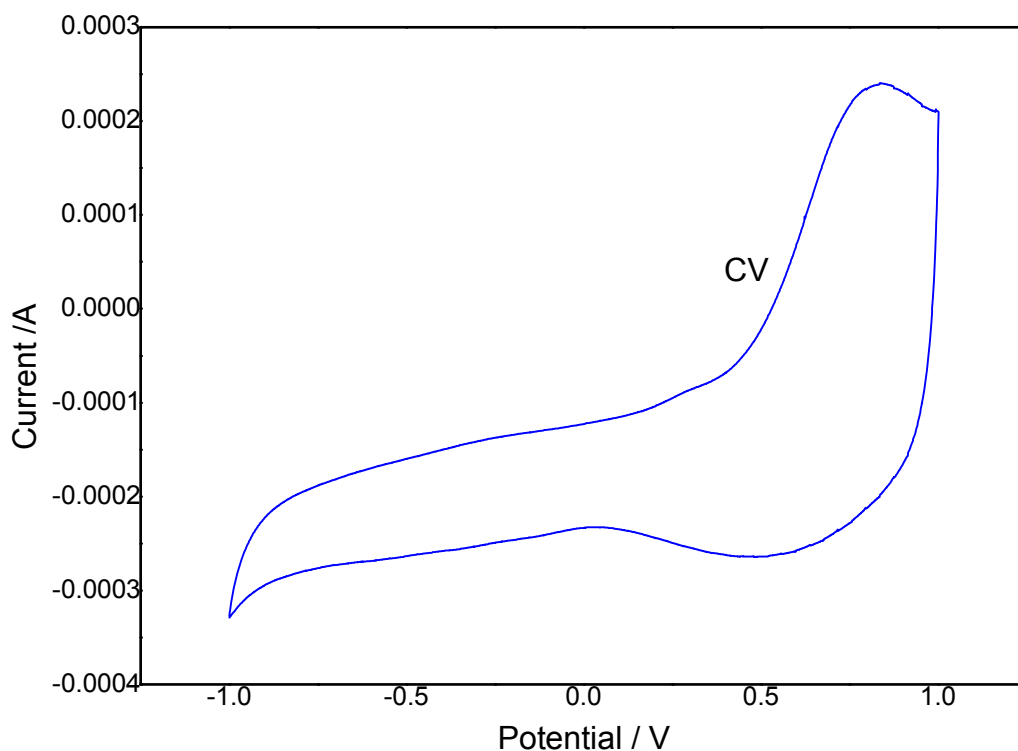


Obr. 6.4.3. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 20 mV/sec



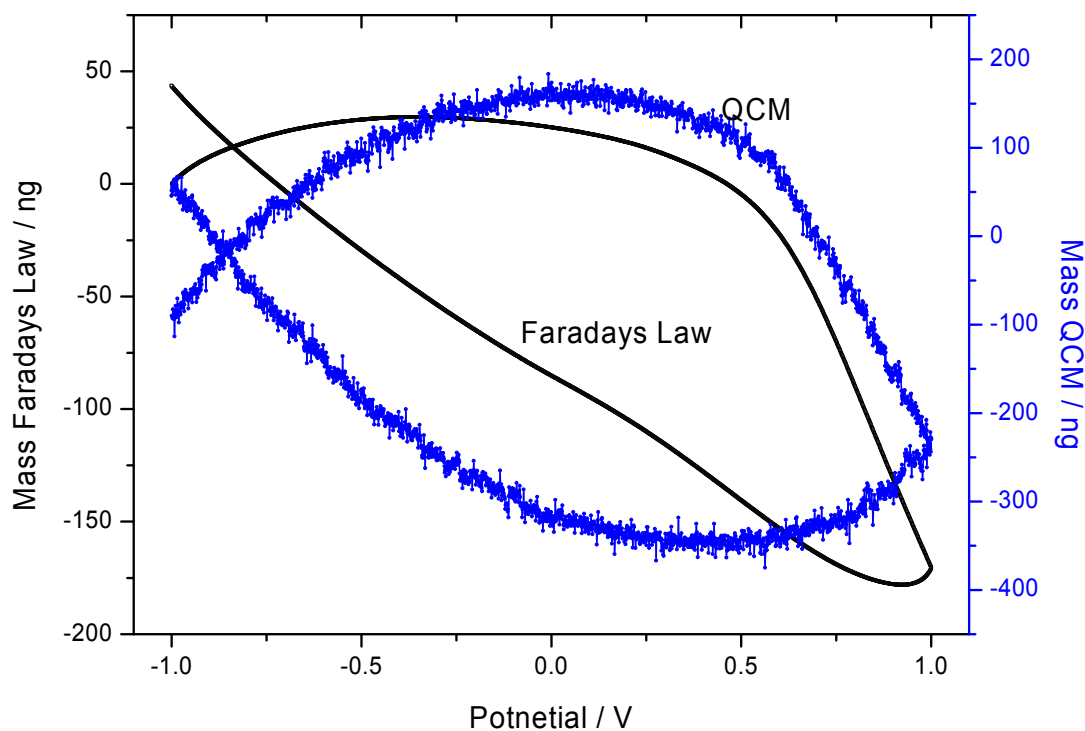
Obr. 6.4.4. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 20 mV/sec





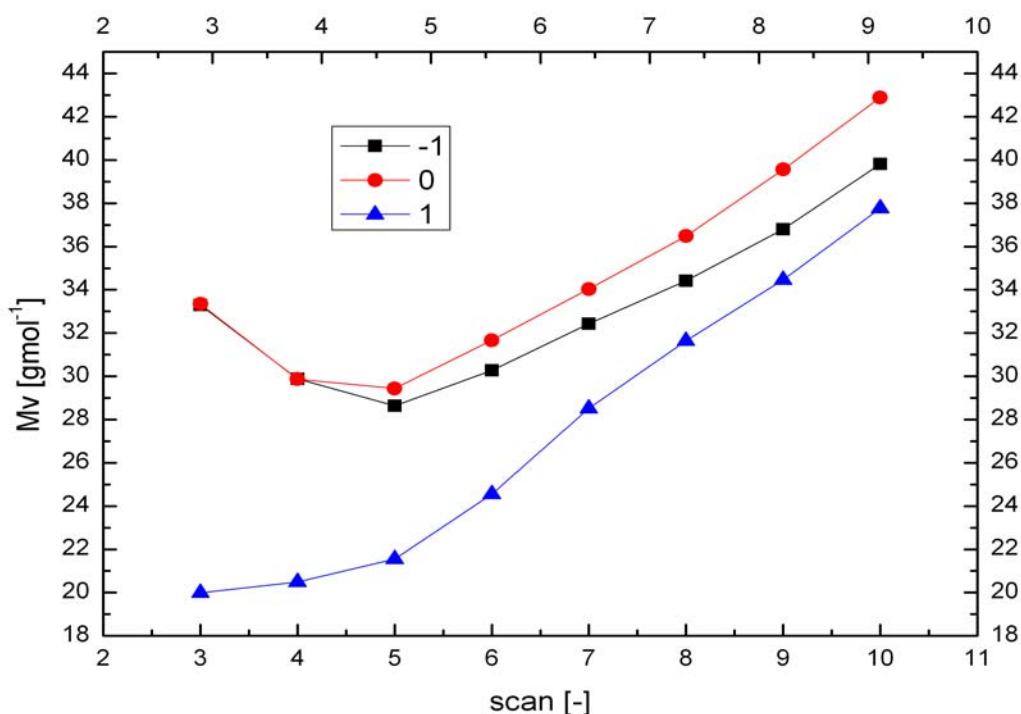
Obr. 6.4.5. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 10 mV/sec

Reakce probíhající na povrchu krystalu a uvnitř jsou totožné jako v případě  $\text{LiClO}_4$ . Po ponoření krystalu do roztoku chloristanu sodného a propylenkarbonátu se začnou na povrchu krystalu usazovat molekuly propylenkarbonátu, které zalézají i do dutin krystalu. Při záporném polarizování vnikají do krystalu ionty sodíku společně s propylenkarbonátem, stejně jako v případě lithia. Tyto částice propylenkarbonátu, jsou stejně jako u lithia vázány elektrostatickými silami na sodík. Množství vnikajícího propylenkarbonátu je pak závislé na velikosti iontového poloměru, který je pro sodík  $0,98 \cdot 10^{-10}$  m.



Obr. 6.4.6. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 10 mV/sec

Při měření 10 mV/sec je dosaženo překrytí křivek v případě, že dosadíme od Faradayova vztahu za molekulovou hmotnost číslo 40. Což je podstatně méně než při 50 mV/sec. Toto je dáno pravděpodobně tím, že měření 10 mV/sec proběhlo, jako poslední z této série měření a proto byla hmota  $V_2O_5$  již lépe naformována a snad i nasycena propylenkarbonátem z předchozích měření. První nabíjení a spotřeba náboje na její vytvoření se nazývá „irreversibilní náboj“.

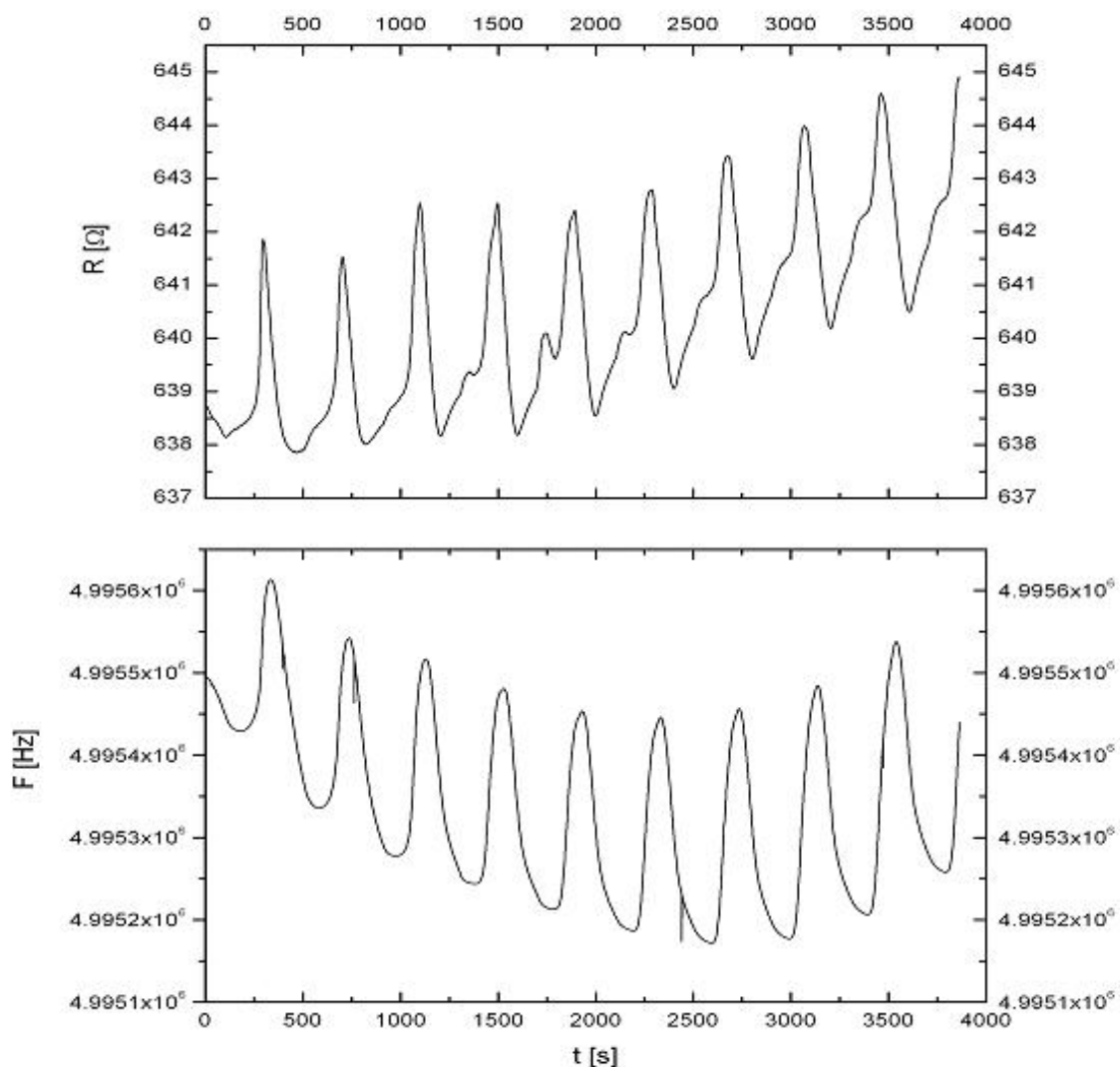


Obr. 6.4.7 Průběh změny molekulové hmotnosti pro cykly 3-10  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s

U sodíku byl zjišťován trend změny molekulové hmotnosti vnikajících látek pro tři různé potenciály, při kterých byl proveden přepočtení CV na hmotnostní změny pomocí Faradayova zákona. Z vypočtených výsledků je vidět, že s přibývajícimi cykly se molekulová hmotnost zvětšuje od ideálního čísla 23 a nedochází tak k ustálení, což dokazuje i Tab. 6.4.1 přesto, že trend se zdá být stabilní s postupným nárůstem. Toto může být způsobeno nárůstem velikosti dutin ve struktuře krystalu z přibývajících cyklů, tedy strukturálními změnami.

Tab. 6.4.1 Molekulové hmotnosti  $V_2O_5$  filmu v 0,5M roztoku  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s pro různé body

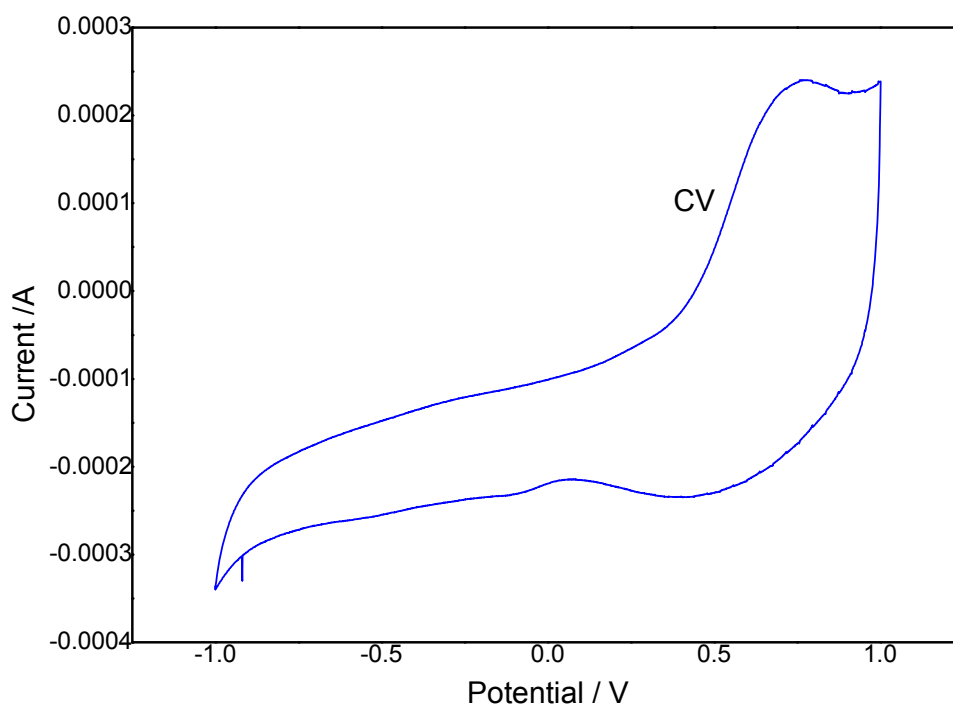
Stanovený bod	-1,0 V	0,0 V	1,0 V
Číslo cyklu	Mv [gmol <sup>-1</sup> ]	Mv [gmol <sup>-1</sup> ]	Mv [gmol <sup>-1</sup> ]
3	33,29	33,34	19,99
4	29,88	29,87	20,49
5	28,63	29,44	21,56
6	30,28	31,67	24,55
7	32,43	34,03	28,52
8	34,41	36,48	31,64
9	36,8	39,56	34,46
10	39,81	42,89	37,77



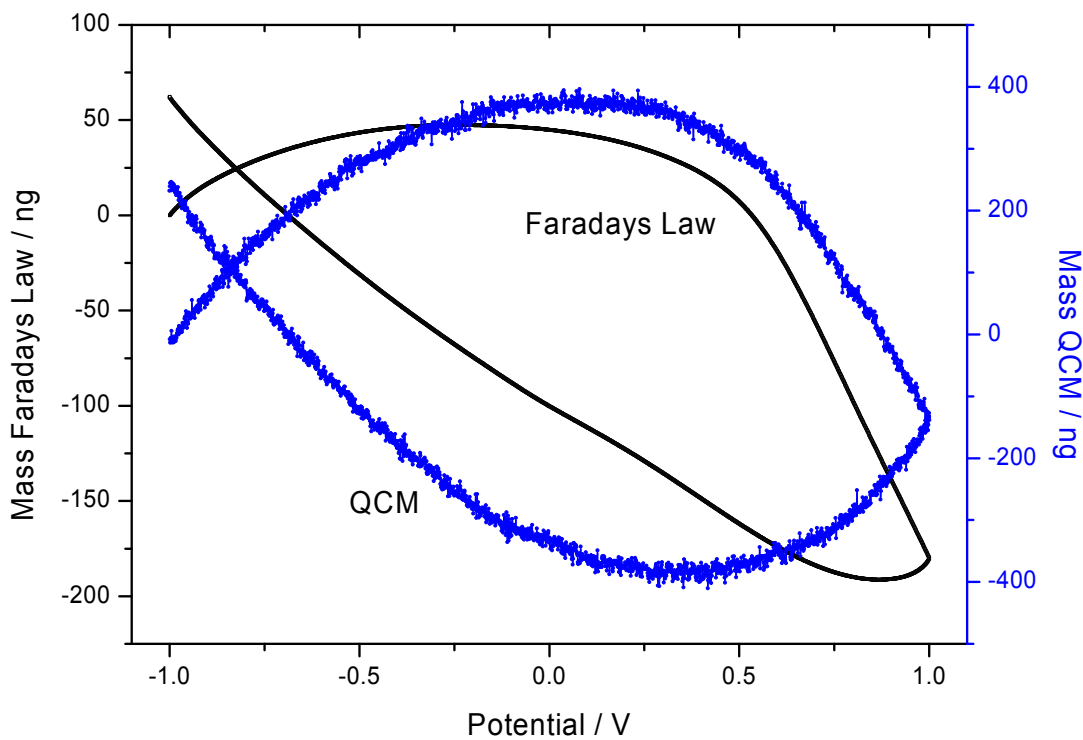
Obr. 6.4.8. Průběh  $R$  a  $F$   $V_2O_5$  filmu v 0,5M roztoku  $NaClO_4$  rozpuštěném v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s v závislosti na čase, scan 1-10.

Z průběhu změny frekvence na obr. 6.4.8. je patrné, že křivka vykresluje tvar připomínající písmeno U s minimem okolo 6 až 7 cyklu, což odpovídá maximální hmotnosti, neboli hmotnost až do tohoto bodu roste a pak mírně klesá.

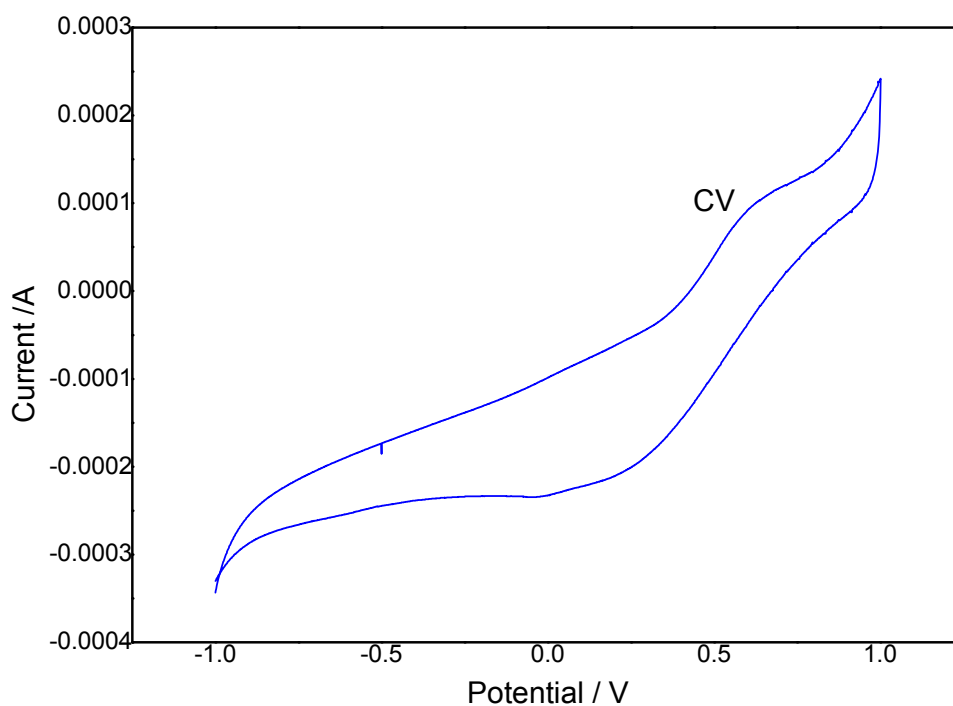
Průběh změny rezistivity má prakticky stále rostoucí charakter, což by mělo vyloučit rozpouštění materiálu.



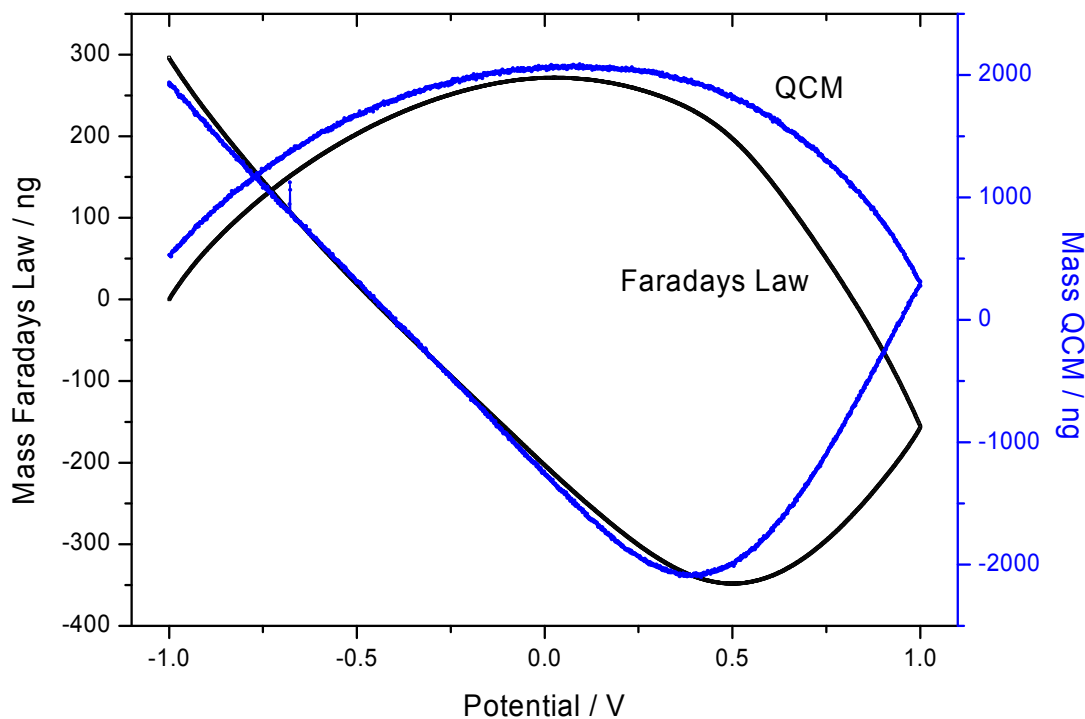
Obr. 6.4.9. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 5 mV/sec



Obr. 6.4.10. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 5 mV/sec



Obr. 6.4.11. Cyklická voltametrie  $\text{NaClO}_4 + \text{PC}$  interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstvy, 2 mV/sec



Obr. 6.4.12. Massogram pro změřenou hmotnost QCM a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona rychlost scanu byla 2 mV/sec

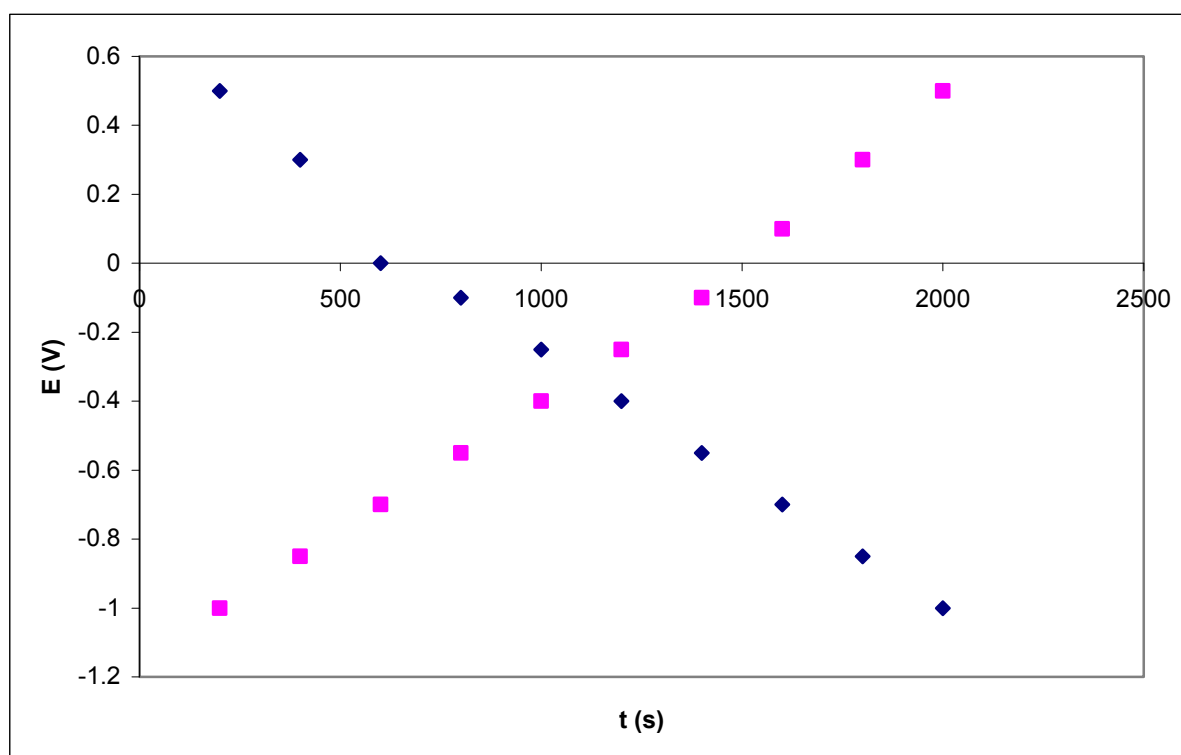
### 6.5 Difusní koeficient lithia a sodíku ve vrstvách oxidu vanadičného

Metodou popsanou v odstavci 5.4. byl proveden pokus o určení difusních koeficientů iontů sodíku a lithia v napařených filmech oxidu vanadičného, tloušťky 200 (+-100) nm.

#### Použitý postup

Ke stanovení difúzního koeficientu a náboje vázaného interkalací či uvolňováním iontů Na a Li byla použita metoda v odstavci 5.4 založená na vyhodnocení odezvy proudu na skokovou změnu potenciálu pomocí Cotrellovy rovnice (6).

Následující obr. 6.5.1 znázorňuje hodnoty potenciálů použitých k tomuto měření. Délka každého úseku byla na základě odhadu chování vrstev stanovena na 200 sekund.



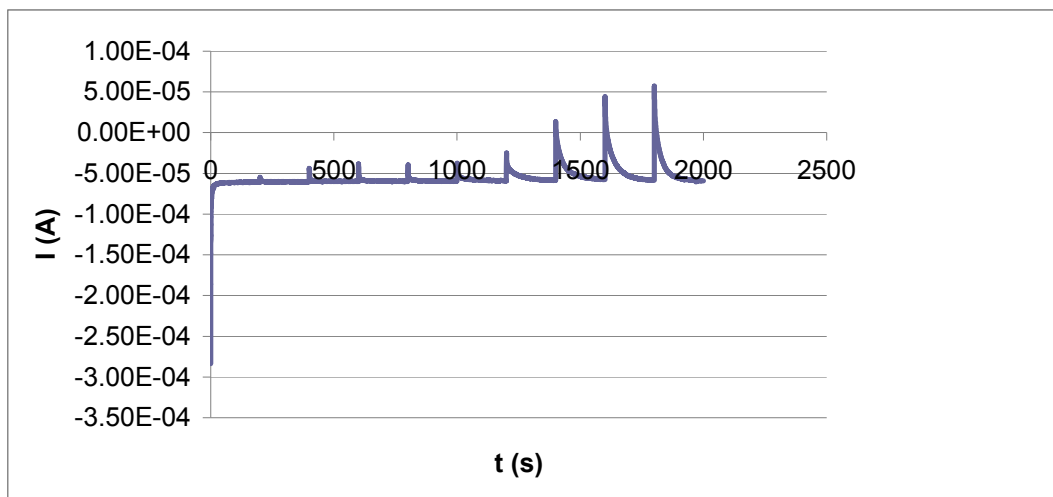
Obr. 6.5.1 ukazuje dva průběhy napětí (potenciálu) použité k měření.

Na obr. 6.5.1 jsou znázorněny dvě křivky, jedna je sestupná (modrá), druhá vzestupná (červená). Hodnoty stupňů byly zvoleny podle voltamogramů tak, aby

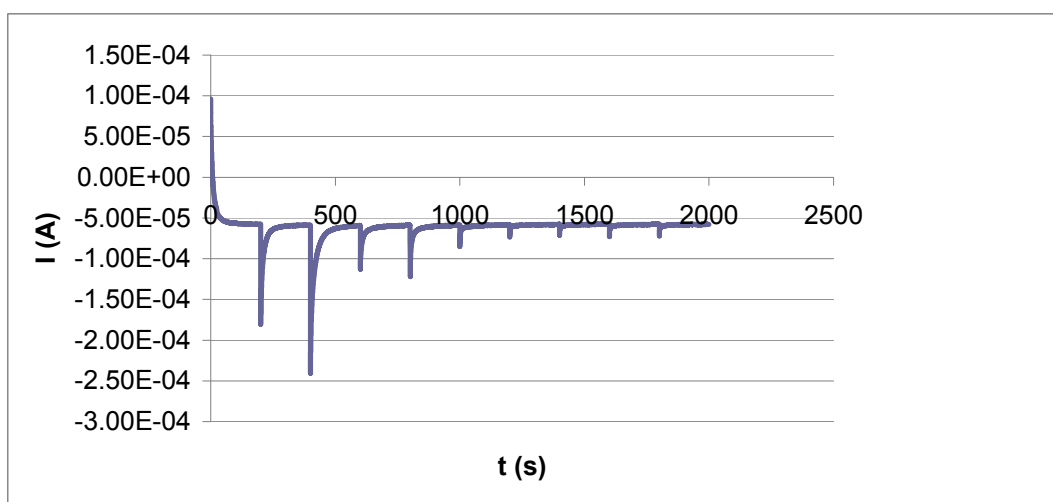
zahrnovaly jak oblast nízkých potenciálů pod  $-0,4$  V, kde reakce příliš neprobíhá, tak i oblast do  $+0,5$  V, ve které nastává hlavní reakce.

### Průběhy proudu v čase

Následující obr.6.5.2 až 6.5.5 ukazují průběh proudu na postupnou změnu potenciálu vloženého na elektrodu v lithném nebo sodném elektrolytu.

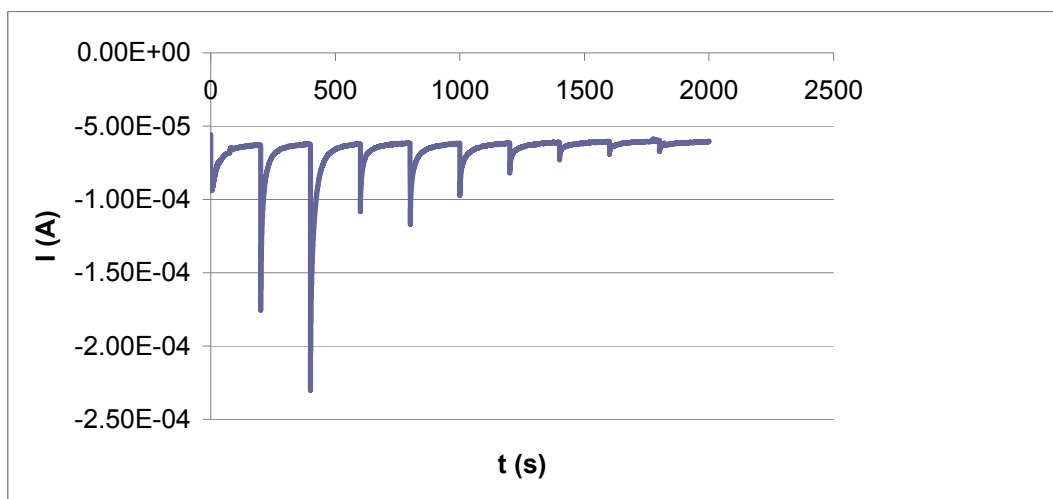


Obr. 6.5.2 Vzestupný průběh proudu v závislosti na čase v elektrolytu  $\text{LiClO}_4$  při potenciálu od  $-1$  V do  $0,5$  V

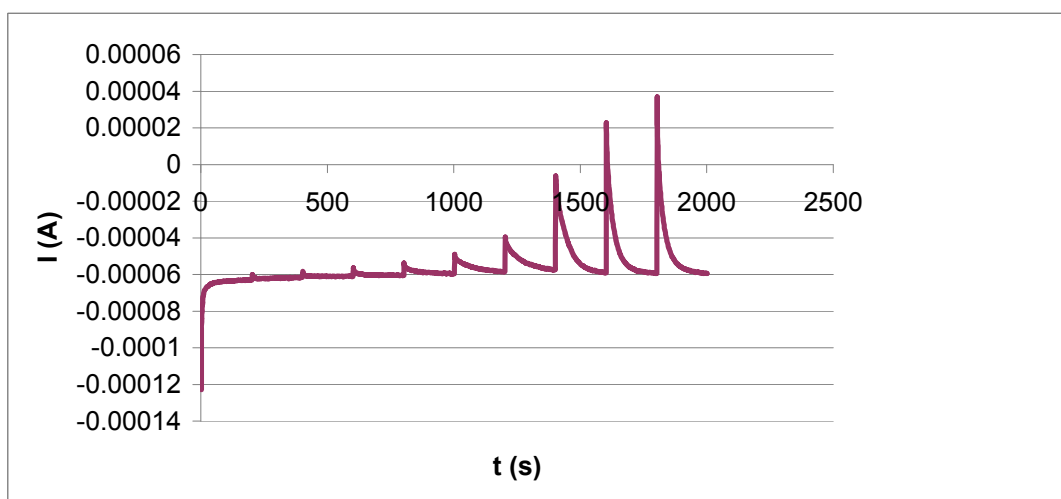


Obr. 6.5.3 Sestupný průběh proudu v závislosti na čase v elektrolytu  $\text{LiClO}_4$  při potenciálu od  $0,5$  V do  $-1,0$  V





Obr. 6.5.4 Sestupný průběh proudu v závislosti na čase v elektrolytu  $\text{NaClO}_4$  při potenciálu od 0,5 V do -1,0 V



Obr. 6.5.5 Vzestupný průběh proudu v závislosti na čase v elektrolytu  $\text{NaClO}_4$  při potenciálu od -1 V do 0,5 V

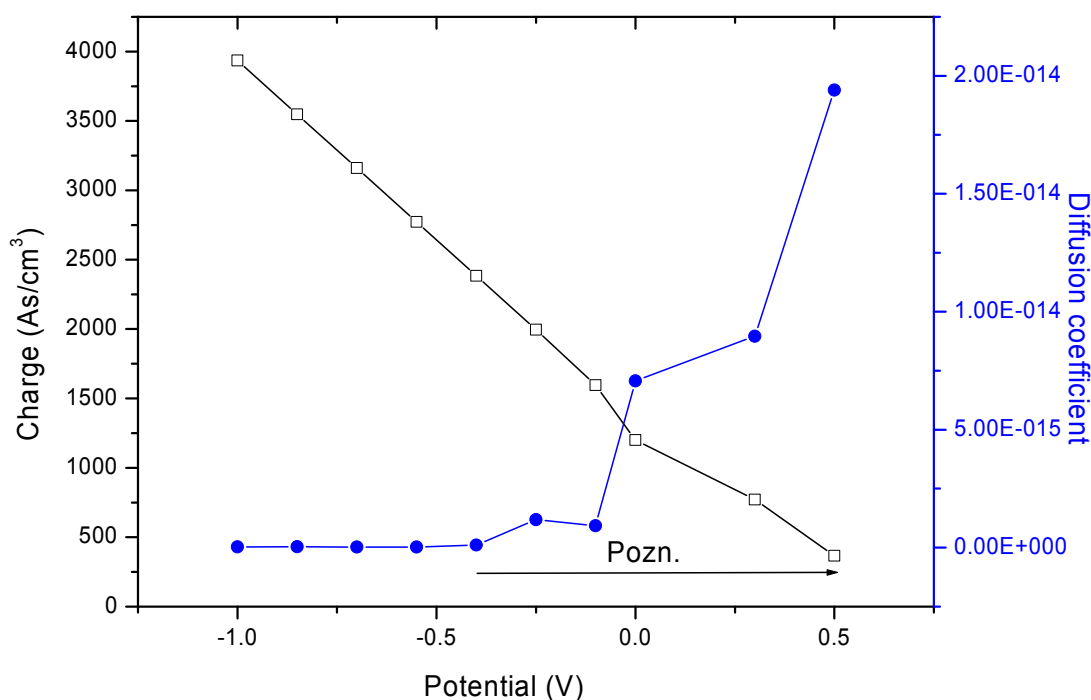
V oblasti potenciálů  $E > -0,4$  V probíhá větší měrou inserce a integrací proudu získané náboje jsou proto hodnověrné. Naproti tomu, ve více záporné části křivek již náboje získané jednoduchou integrací jsou příliš ovlivněny zbytkovými proudy a proudy pozadí a takto spočtené náboje jsou patrně větší než náboje odpovídající samotné inserci či extrakci alkalického kovu.

To se projevuje také menší přesností stanovení difusního koeficientu, protože vzorec pro jeho výpočet v principu určuje závislost proudu na čase součinem koncentrace a odmocniny z difusního koeficientu.

Podle vztahu (6) uvedeného odst. 5.4 byly pro každý stupeň určeny hodnoty času od jeho počátečního bodu  $t_0$  jako  $(t-t_0)^{-1}$ . Tyto hodnoty vyneseny do grafů (grafy od č. 6.5.12 do 6.5.23) a pomocí programu EXCEL proloženy přímkové závislosti. Nakonec byly určeny směrnice těchto přímk a použity k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu.

## Rozbor výsledků

Pomocí rovnice (6) byly z křivek průběhu proudu v závislosti na časové proměnné typu  $t^{+1/2}$  a z integrálů celých průběhů spočteny jednak koeficienty difúze, koncentrace vyjádřená v jednotkách  $\text{A.s.cm}^{-3}$ . Graficky jsou znázorněny v následujících souhrnných obrázcích 6.5.6 až 6.5.9 a tabulkách.



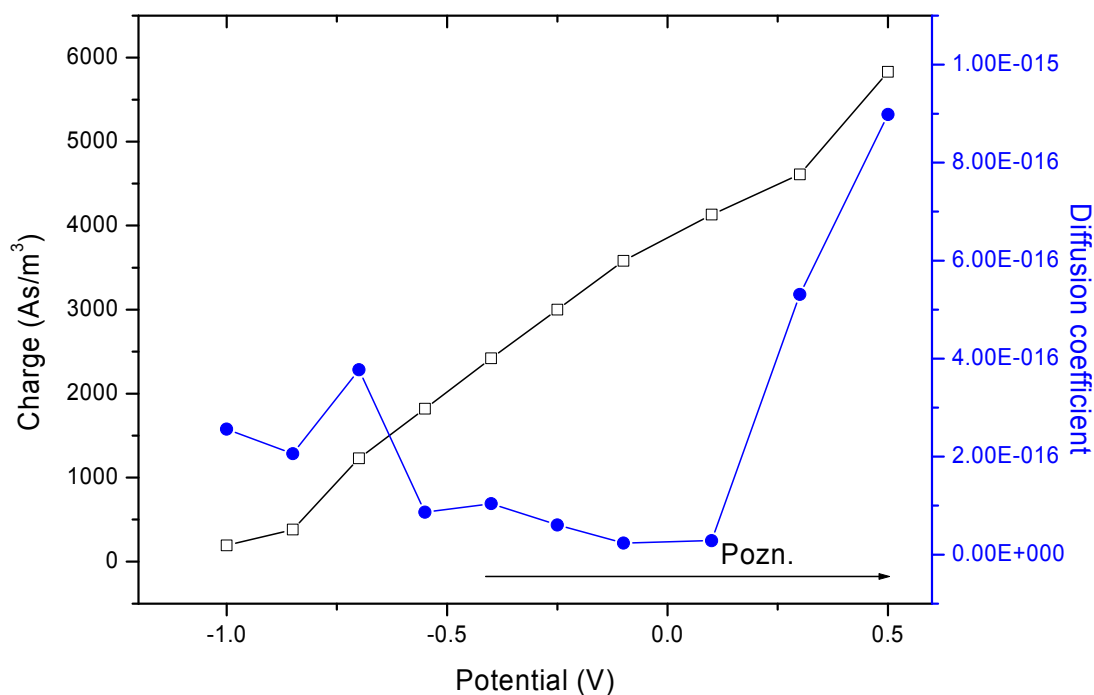
Obr. 6.5.6 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v  $\text{LiClO}_4$  elektrolytu při potenciálu 0,5 V do  $-1,0$  V. Vodorovná osa: Potenciál. Levá svislá osa a černé čtverce: Náboj získaný integrací proudu. Pravá svislá osa a modré kruhy: Difusní koeficient.

Vztah mezi nábojem přijatým vrstvou (černé čtverce, stupnice vlevo), difúzním koeficientem (modré kruhové body, stupnice vpravo) a potenciálem (vodorovná osa).

Šipka „Pozn.“ znázorňuje tu oblast potenciálů, ve které probíhá interkalace nebo extrakce alkalického kovu.

Tab.6.5.1 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v elektrolytu LiClO<sub>4</sub> +PC při potenciálu 0,5 V do – 1,0 V

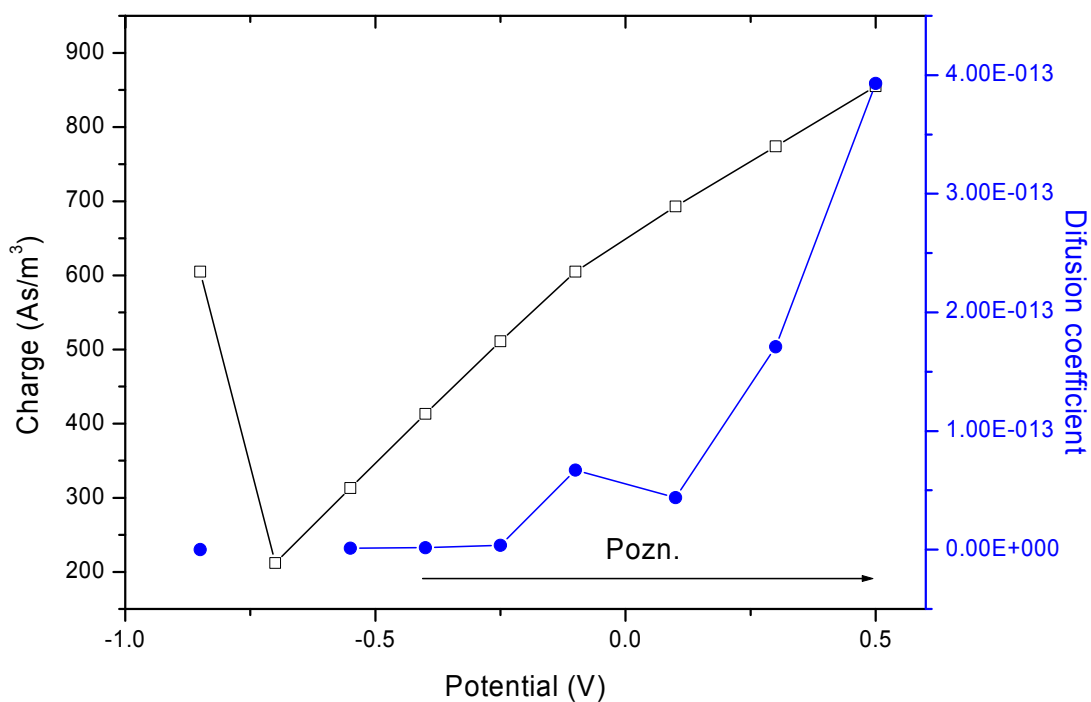
E	Q	D	log D
0,5	365,6	1,94E-14	-13,7131
0,3	772	8,96E-15	
0	1200	7,07E-15	-14,1507
-0,1	1596	9,26E-16	-15,0332
-0,25	1996	1,18E-15	-14,9284
-0,4	2384	1,13E-16	-15,9458
-0,55	2772	2,66E-17	-16,5744
-0,7	3160	2,43E-17	-16,6137
-0,85	3548	3,58E-17	-16,446
-1	3936	3,37E-17	-16,4729



Obr. 6.5.7 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v LiClO<sub>4</sub> elektrolytu při potenciálu – 1,0 V až 0,5 V. Vodorovná osa: Potenciál. Levá svislá osa a černé čtverce: Náboj získaný integrací proudu. Pravá svislá osa a modré kruhy: Difusní koeficient.

Tab. 6.5.2 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v elektrolytu LiClO<sub>4</sub> +PC při potenciálu -1,0 V až 0,5 V

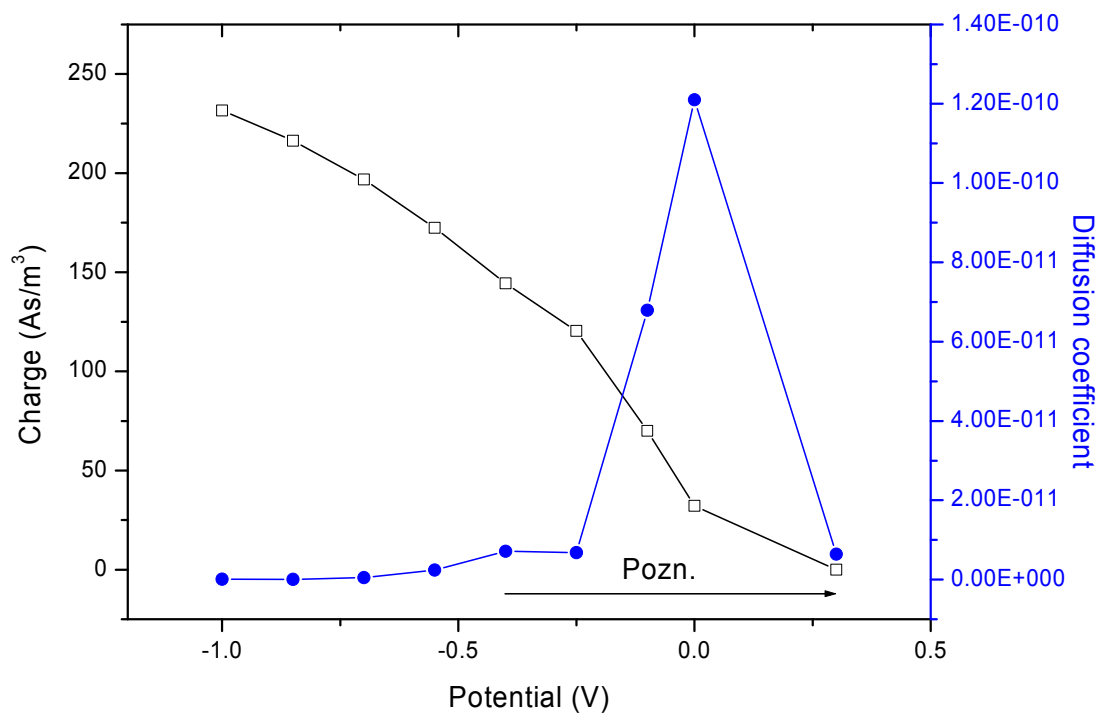
E	Q	D	log D
-1	193	2,56E-16	-15,5916
-0,85	381	2,06E-16	-15,687
-0,7	1230	3,77E-16	-15,4231
-0,55	1820	8,65E-17	-16,0629
-0,4	2420	1,04E-16	-15,9845
-0,25	3000	6,03E-17	-16,2194
-0,1	3580	2,36E-17	-16,6263
0,1	4130	2,84E-17	-16,5474
0,3	4610	5,31E-16	-15,2748
0,5	5830	8,98E-16	-15,0467



Obr. 6.5.8 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v NaClO<sub>4</sub> elektrolytu při potenciálu - 1 V až 0,5 V. Vodorovná osa: Potenciál. Levá svislá osa a černé čtverce: Náboj získaný integrací proudu. Pravá svislá osa a modré kruhy: Difusní koeficient.

Tab. 6.5.3 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v elektrolytu NaClO<sub>4</sub> +PC při potenciálu -1,0 V až 0,5 V

E	Q	D	log D
-0.85	6.05E+02	4.64E-17	-16.3334
-0.7	2.12E+02		
-0.55	3.13E+02	1.15E-15	-14.9391
-0.4	4.13E+02	1.65E-15	-14.7832
-0.25	5.11E+02	3.65E-15	-14.4373
-0.1	6.05E+02	6.70E-14	-13.1739
0.1	6.93E+02	4.38E-14	-13.3587
0.3	7.74E+02	1.71E-13	-12.766
0.5	8.55E+02	3.93E-13	-12.4052

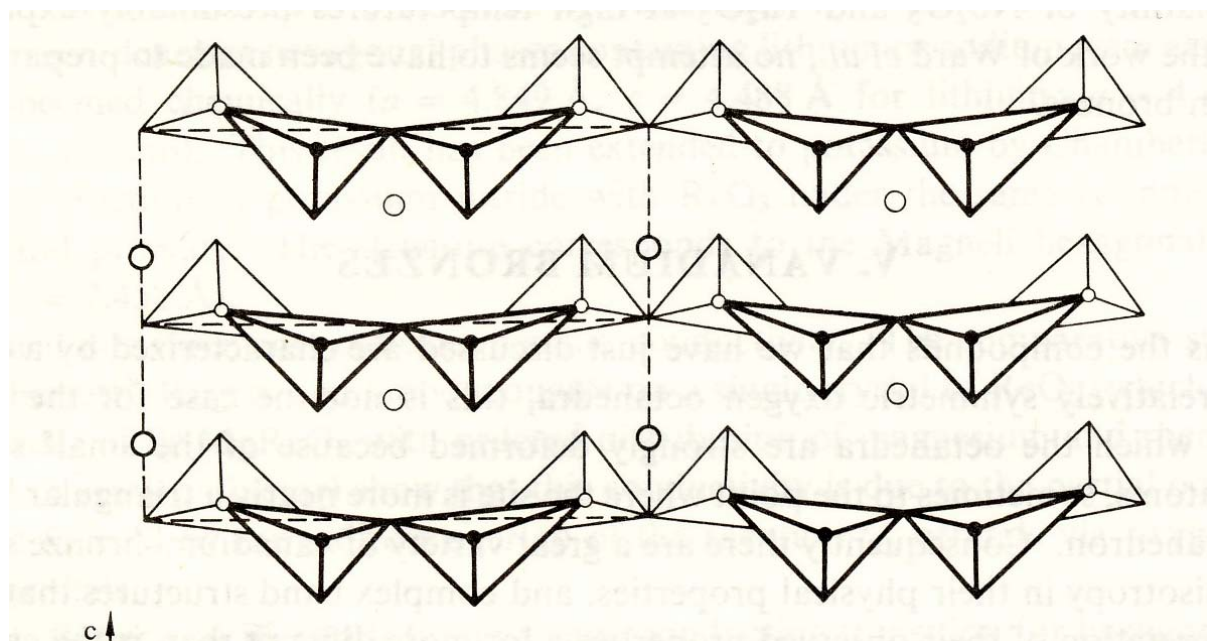


Obr. 6.5.9 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v NaClO<sub>4</sub> elektrolytu při potenciálu 0,5 V do -1 V. Vodorovná osa: Potenciál. Levá svislá osa a černé čtverce: Náboj získaný integrací proudu. Pravá svislá osa a modré kruhy: Difusní koeficient.

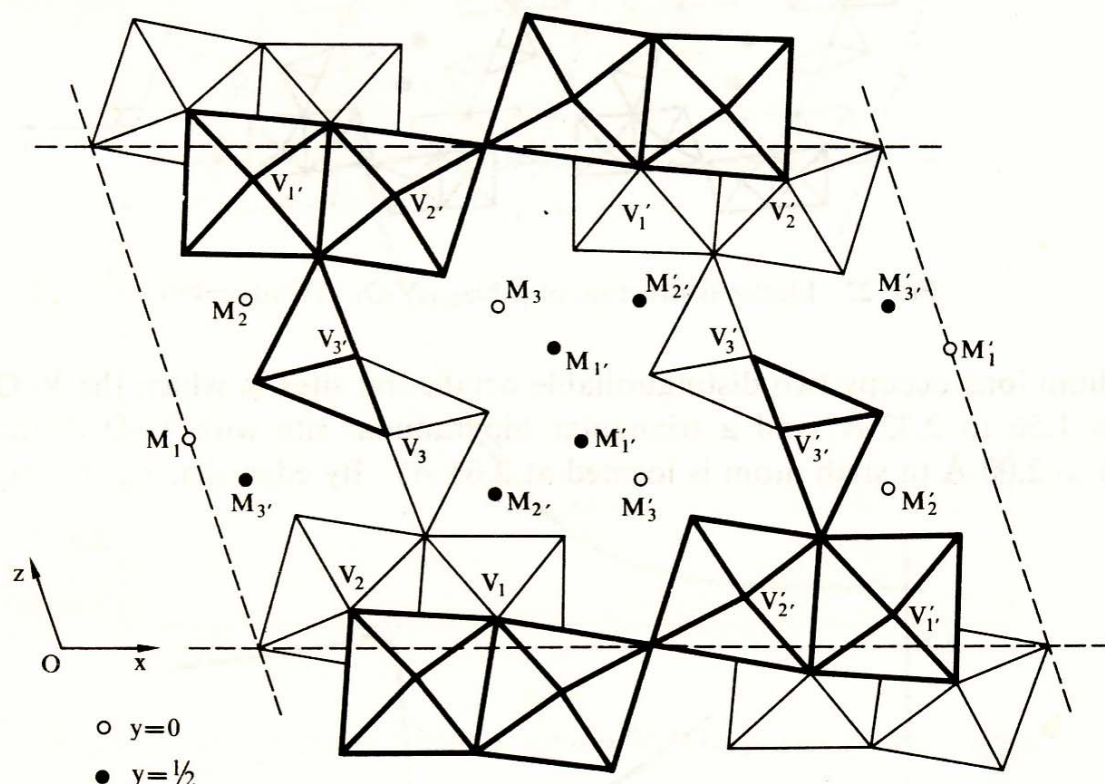
Tab. 6.5.4 Závislost náboje a difusního koeficientu na potenciálu v elektrolytu NaClO<sub>4</sub> +PC při potenciálu 0,5 V do – 1 V

E	Q	D	logD
0.3	0	6.40E-12	-11,1937
0	32.16	1.21E-10	-9,91807
-0.1	70	6.79E-11	-10,1679
-0.25	120.4	6.79E-12	-11,1682
-0.4	144.4	7.12E-12	-11,1478
-0.55	172.4	2.39E-12	-11,6213
-0.7	196.8	4.96E-13	-12,3042
-0.85	216.4	6.67E-14	-13,1756
-1	231.6	1.07E-13	-12,972

Vrstvy použité v této práci byly připraveny vakuovým napařováním a jsou do značné míry amorfni. Orientačně lze ovšem uvažovat, že obsahují zárodky některých známých struktur sloučenin alkalických kovů s V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ty jsou v zásadě dvou typů, a to vrstevnaté a tunelové:



Obr. 6.5.10 Vztah mezi strukturou a pohybem iontů v oxidu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, α-modifikace [24]



Obr. 6.5.11 Vztah mezi strukturou a pohybem iontů v oxidu  $V_2O_5$ ,  $\beta$  – modifikace [24]

Je zřejmé, že oba typy umožňují pronikání jak iontů alkalických kovů, tak i molekul rozpouštědla do jejich prázdných prostor.

Podle citované práce je možné, že malé ionty obsazují jiné pozice než ionty větší (především polohy  $M_2$  a  $M_2'$ ). Malým iontům v těchto polohách příslušné koordinační číslo 8 značí, že ionty jsou obklopeny větším počtem a méně vzdálených kyslíkových iontů; jsou proto elektrostaticky přitahovány velkou silou a jejich pohyblivost je proto nižší. Naopak větší ionty sodné mohou obsazovat hlavně polohu  $M_1$  a  $M_1'$  s nižším koordinačním číslem (nižším počtem kyslíkových iontů) v bezprostřední vzdálenosti a jejich pohyb v mřížce by byl snadnější, i když je množství sodných iontů nižší.

Také množství vkládaných iontů lithia může být větší díky jejich malým rozměrům.

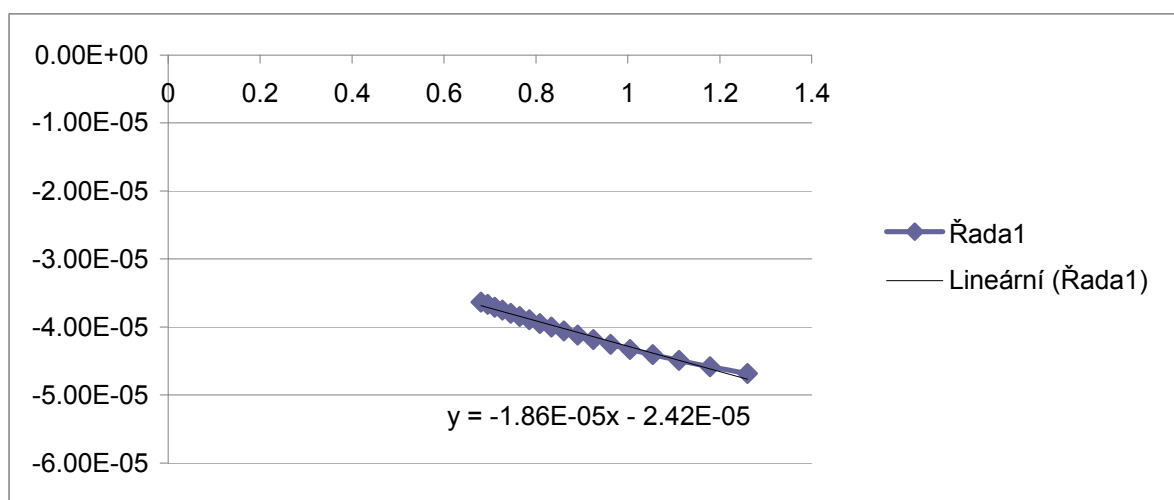
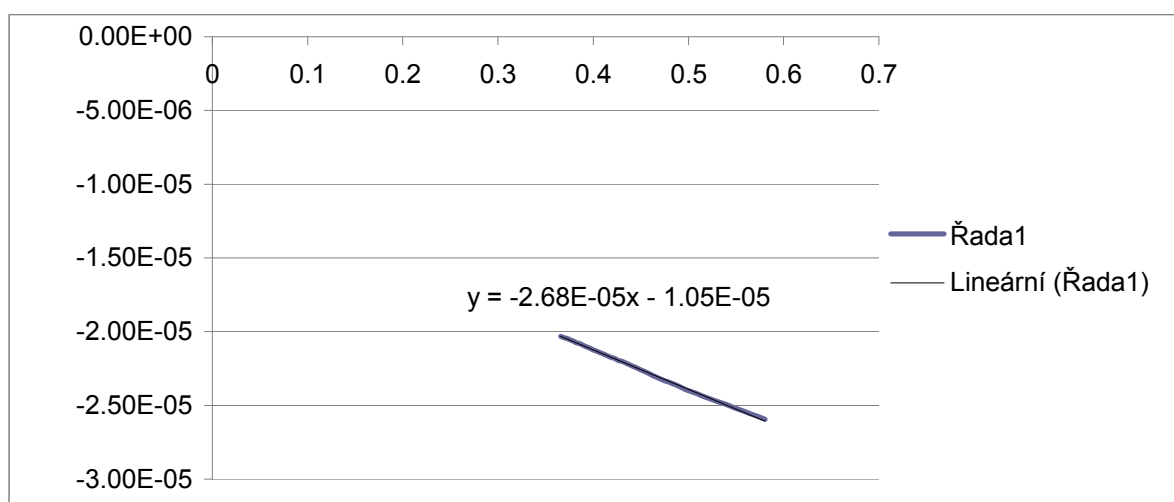
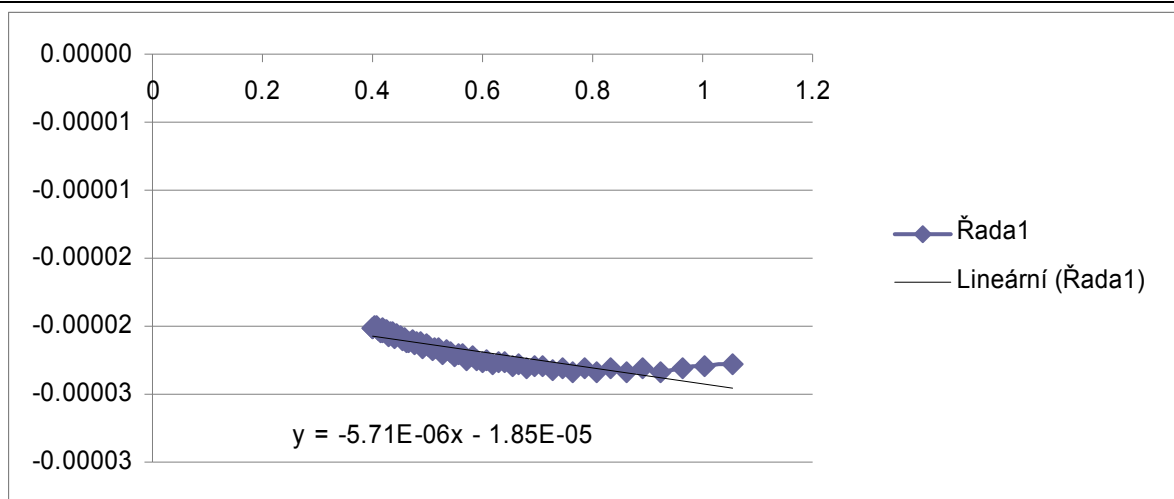
Pokud jde o stechiometrický poměr mezi alkalickým kovem a oxidem  $V_2O_5$ , tak musíme uvážit molekulovou hmotnost a hustotu tohoto oxidu. Pokud je hustota oxidu  $d = 3,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a molekulová hmotnost  $V_2O_5$   $m = 182 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , je molární koncentrace  $V_2O_5$  rovna  $C_M = d/m = 0,0184 \text{ molu/cm}^3$ . Pokud pak chceme znát poměr počtu atomů alkalického kovu na 1 atom vanadu, molární koncentrace vanadu je dvojnásobná a tomu odpovídající náboj iontů alkalického kovu při 100% nasycení

rovna  $0,0184 \times 96\,452 \times 2 = 3561 \text{ A.s.cm}^{-3}$  (použitá konstanta je známa jako Faradayova a její význam je počet Coulombů odpovídajících jednomu molu). S tímto výsledkem pak lze porovnávat údaje ve druhém sloupci tabulek, uvádějící náboj alkalického kovu zjištěný integrací proudu.

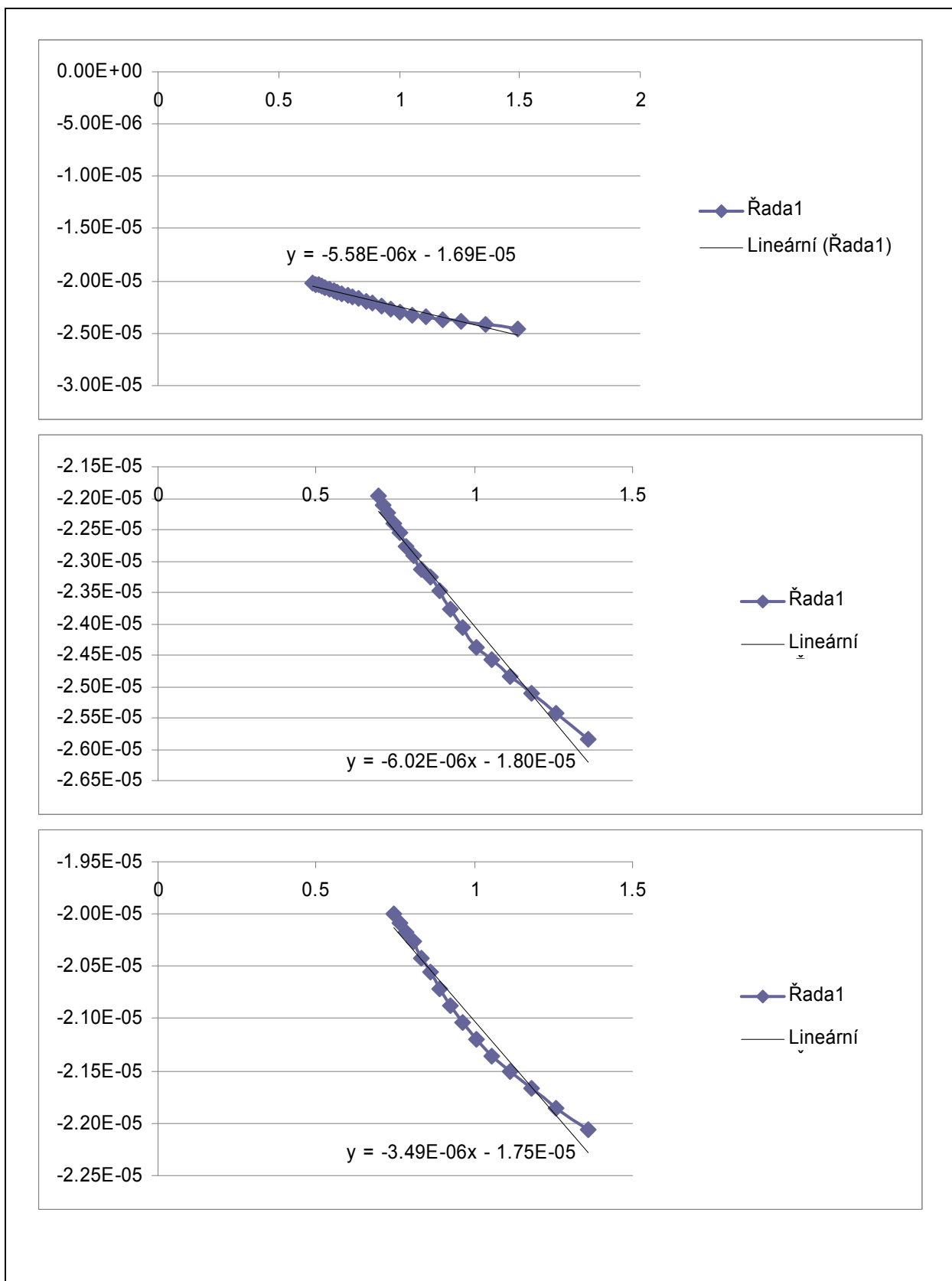
Množství náboje při inserci lithia – přibližně 3000 až 5000  $\text{A.s.cm}^{-3}$  – proto velmi zhruba odpovídá teoretickému poměru 1 iont lithia : 1 iontu vanadu. Množství sodíku je výrazně nižší. Přesnější údaje by vyžadovaly znalost přesnější hodnoty tloušťky vrstvy, která je dle výrobce v mezích 150 až 250 nm.

Tyto výsledky se v zásadě shodují s výsledky, které ve své disertaci uvedl Macalík [25]

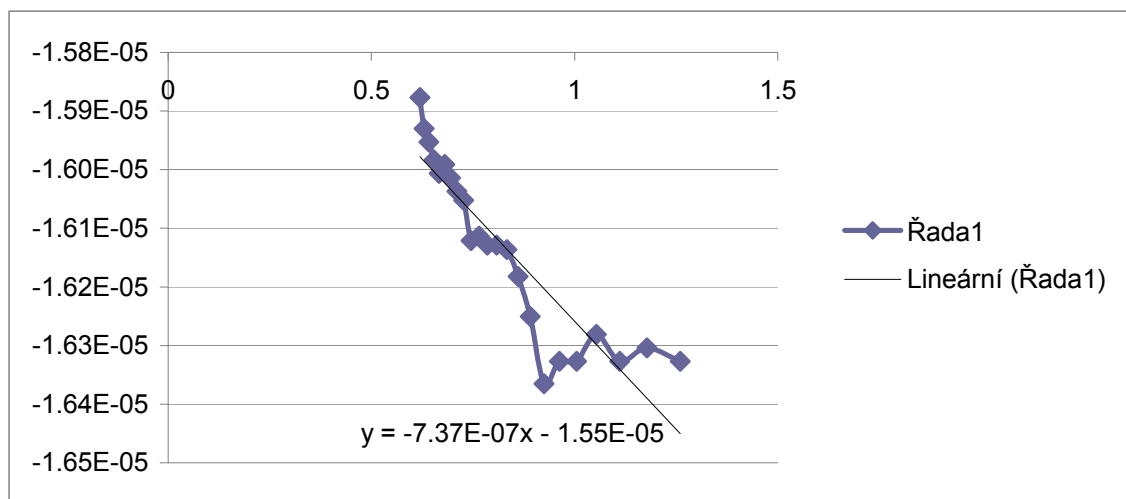
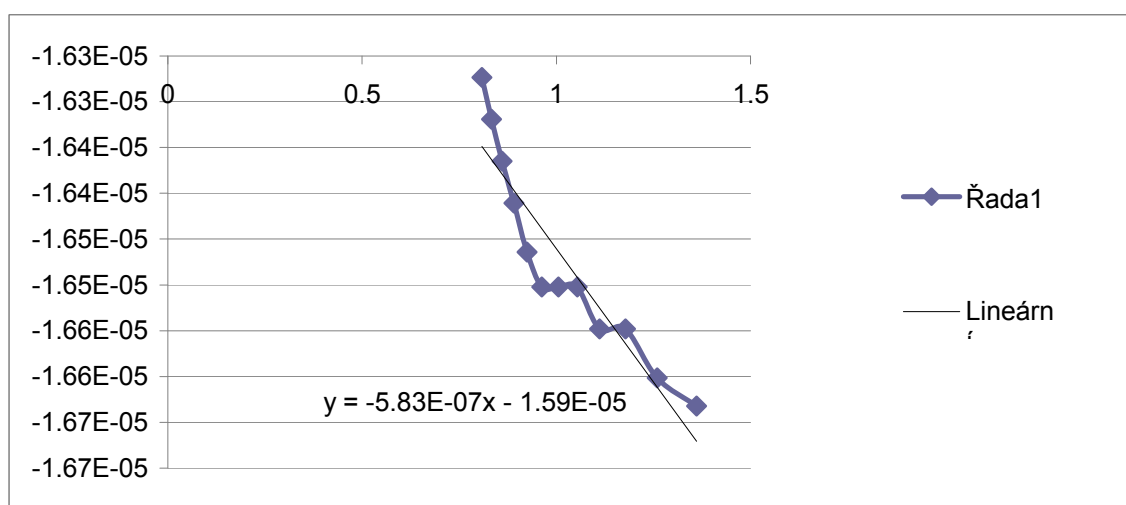
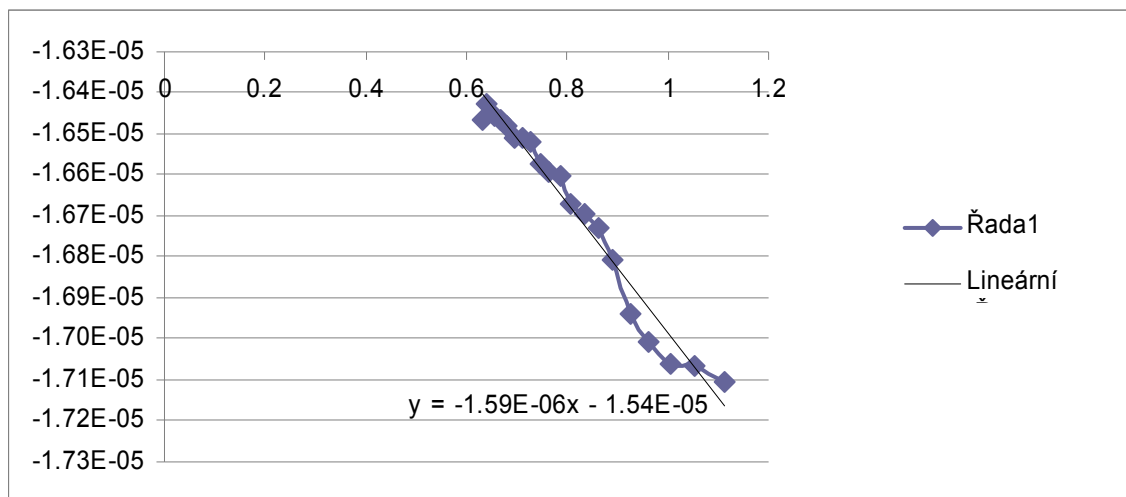




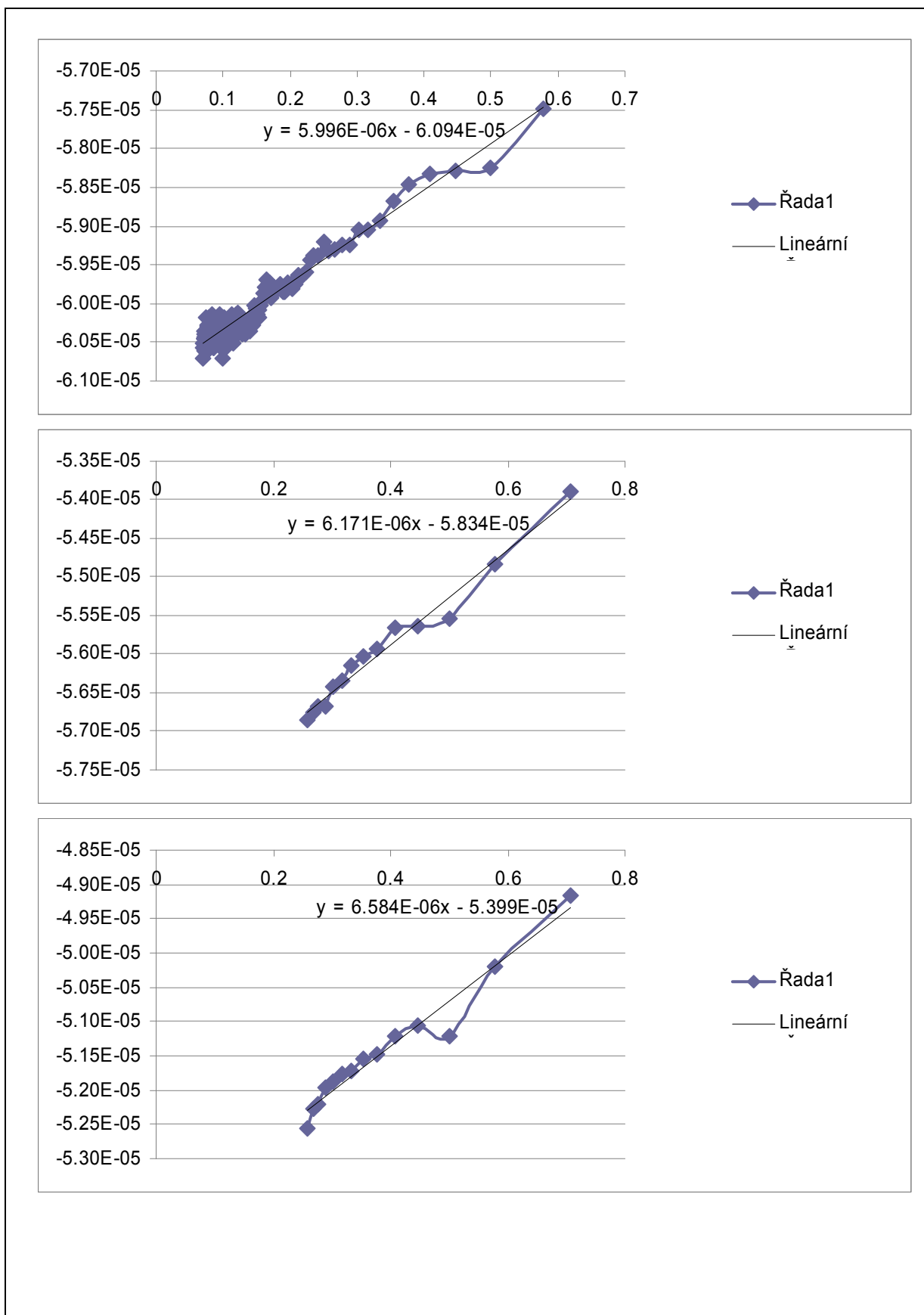
Obr.6.5.12 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciál pro NaClO<sub>4</sub> od 0,5 V do -1 V



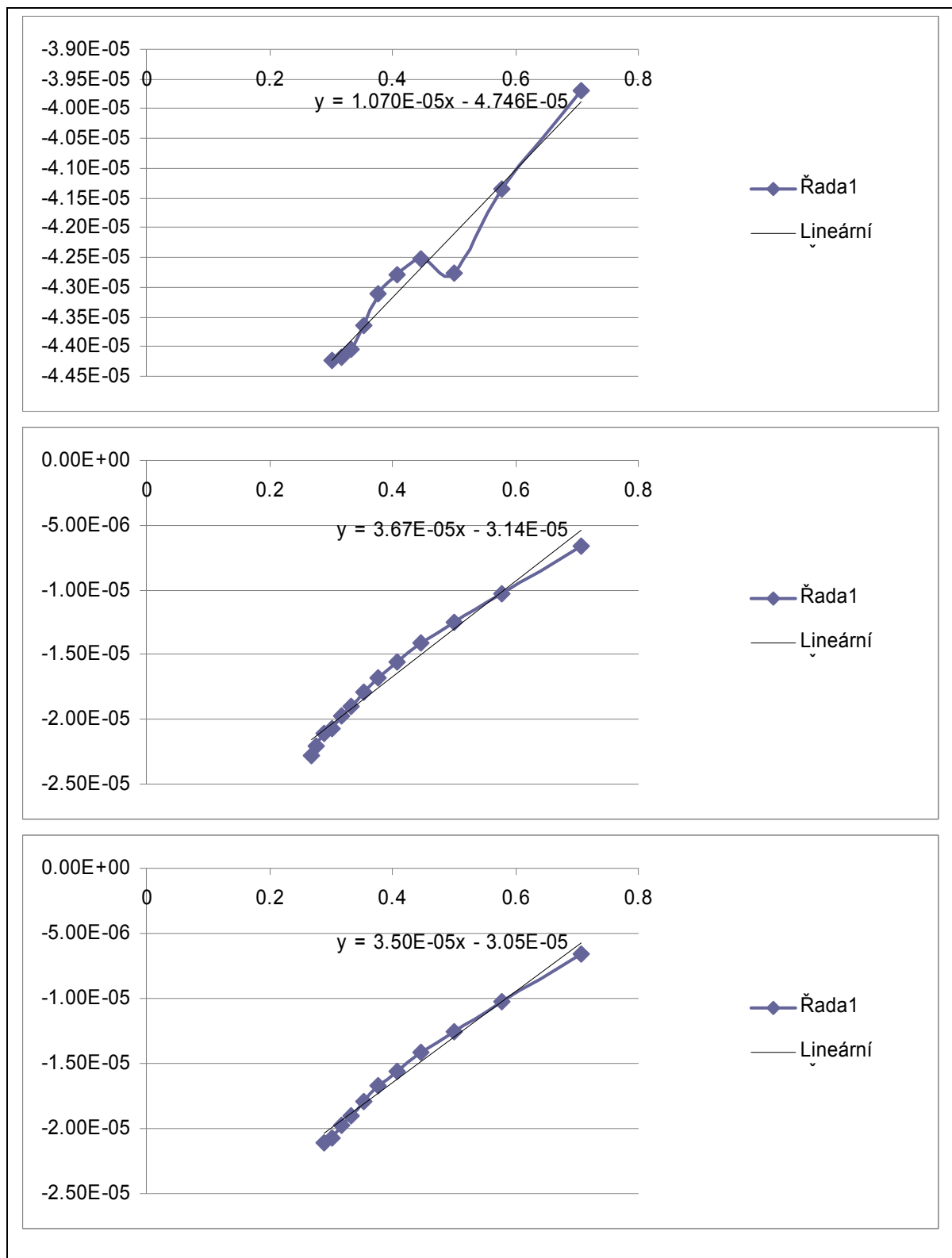
Obr.6.5.13 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro NaClO<sub>4</sub> od 0,5 V do -1 V



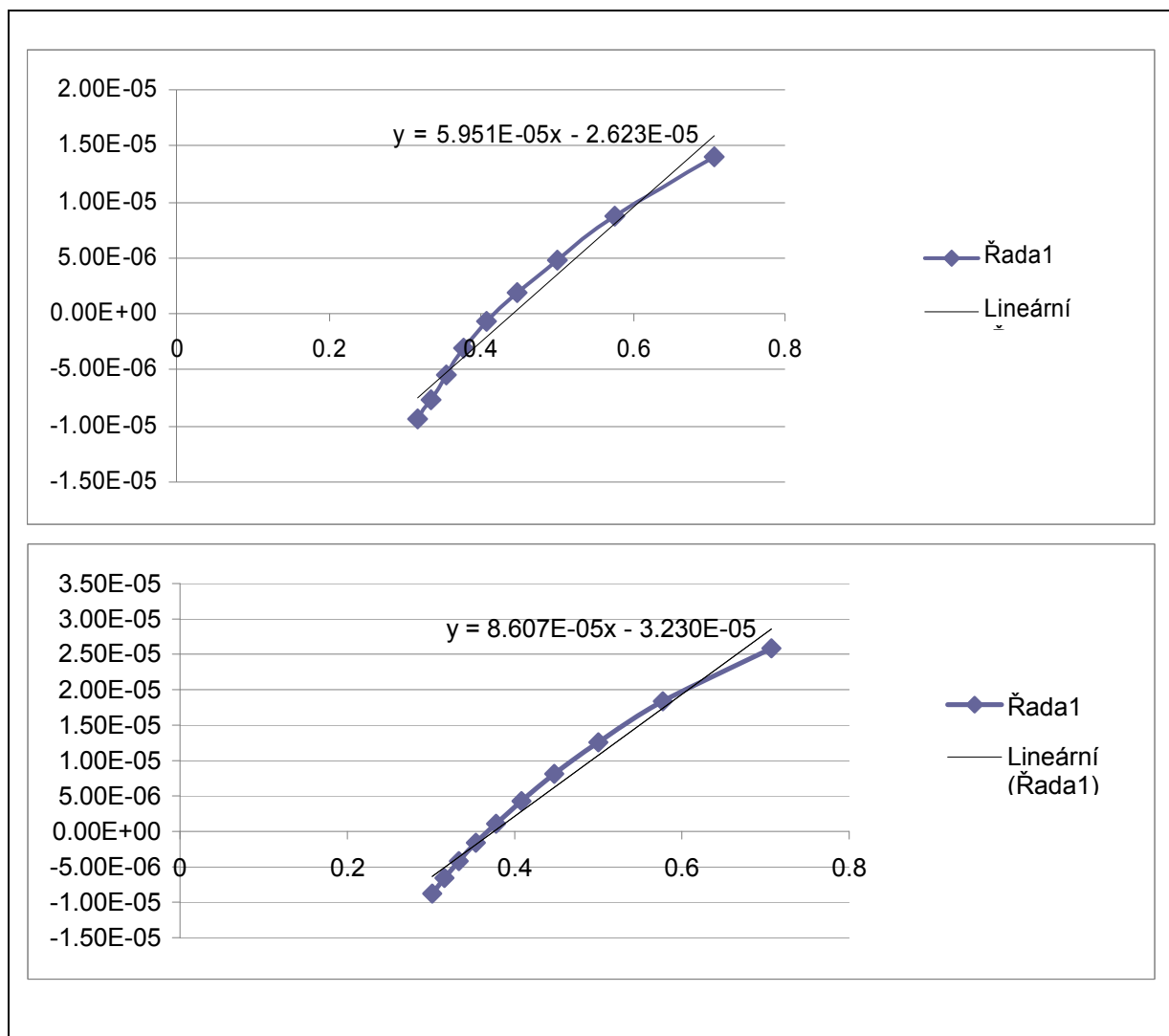
Obr.6.5.14 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro NaClO<sub>4</sub> od 0,5 V do -1 V



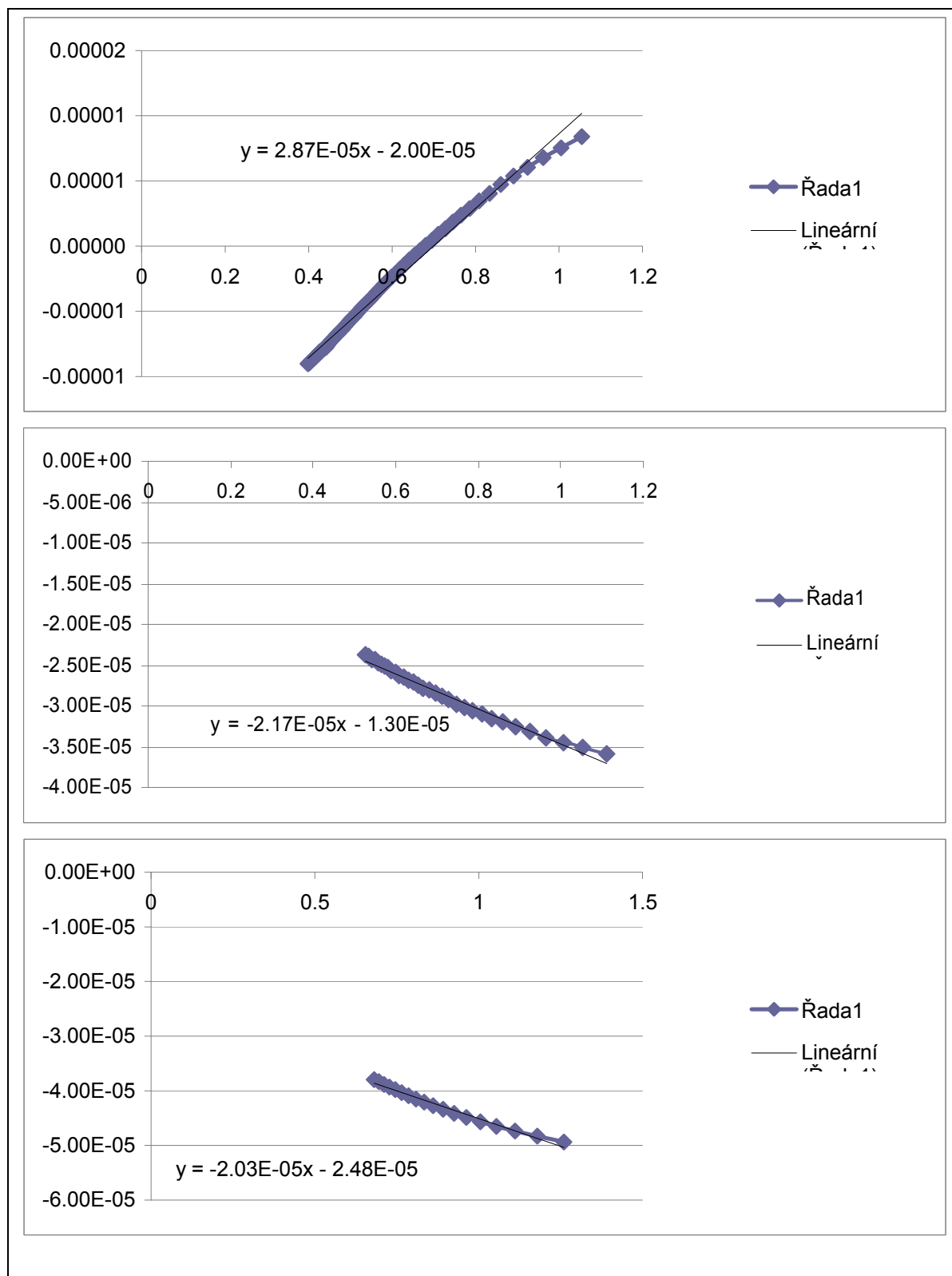
Obr.6.5.15 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro NaClO<sub>4</sub> od -1 V do 0,5 V



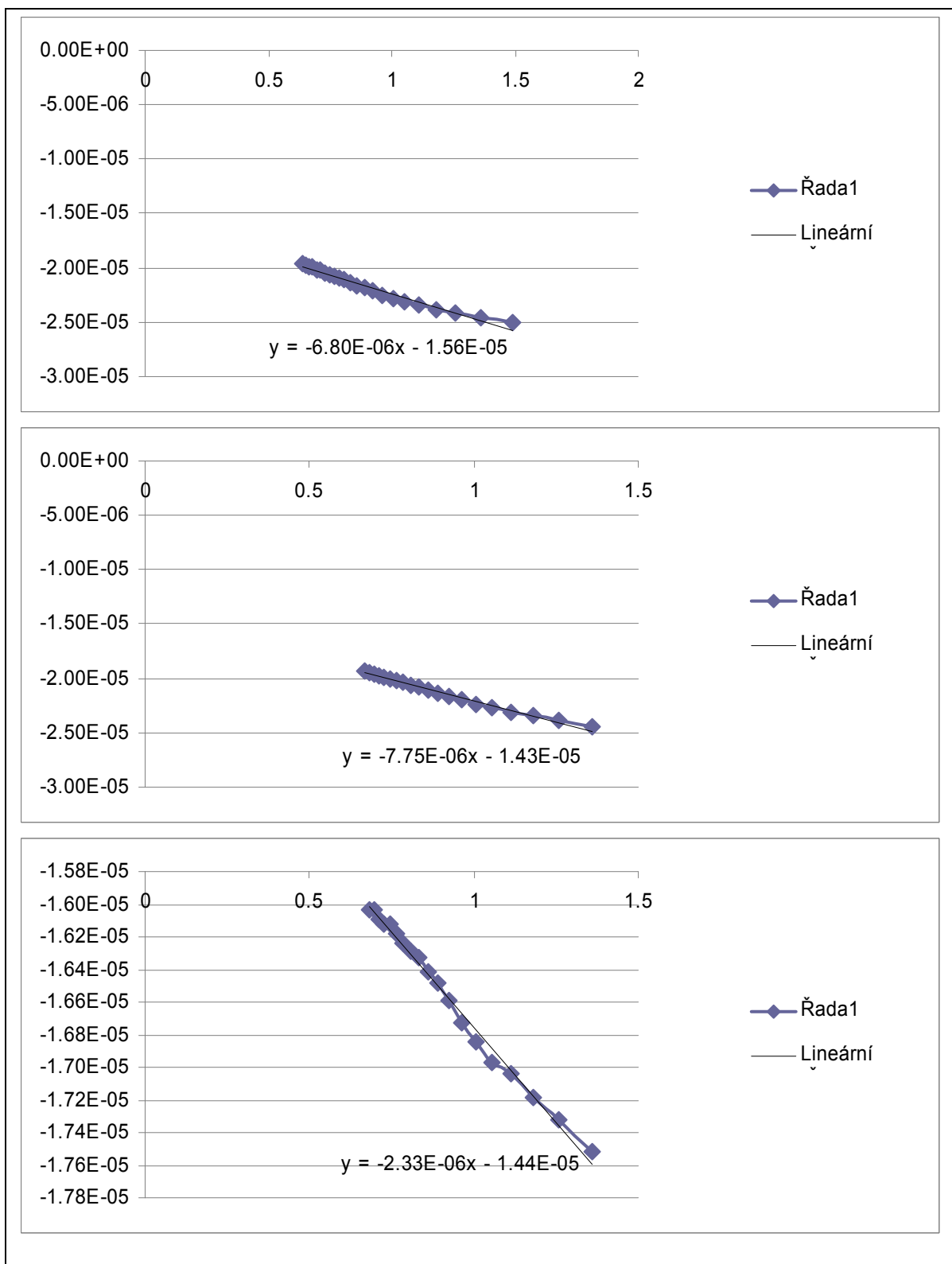
Obr.6.5.16 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{NaClO}_4$  od -1 V do 0,5 V



Obr.6.5.17 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{NaClO}_4$  od -1 V do 0,5 V

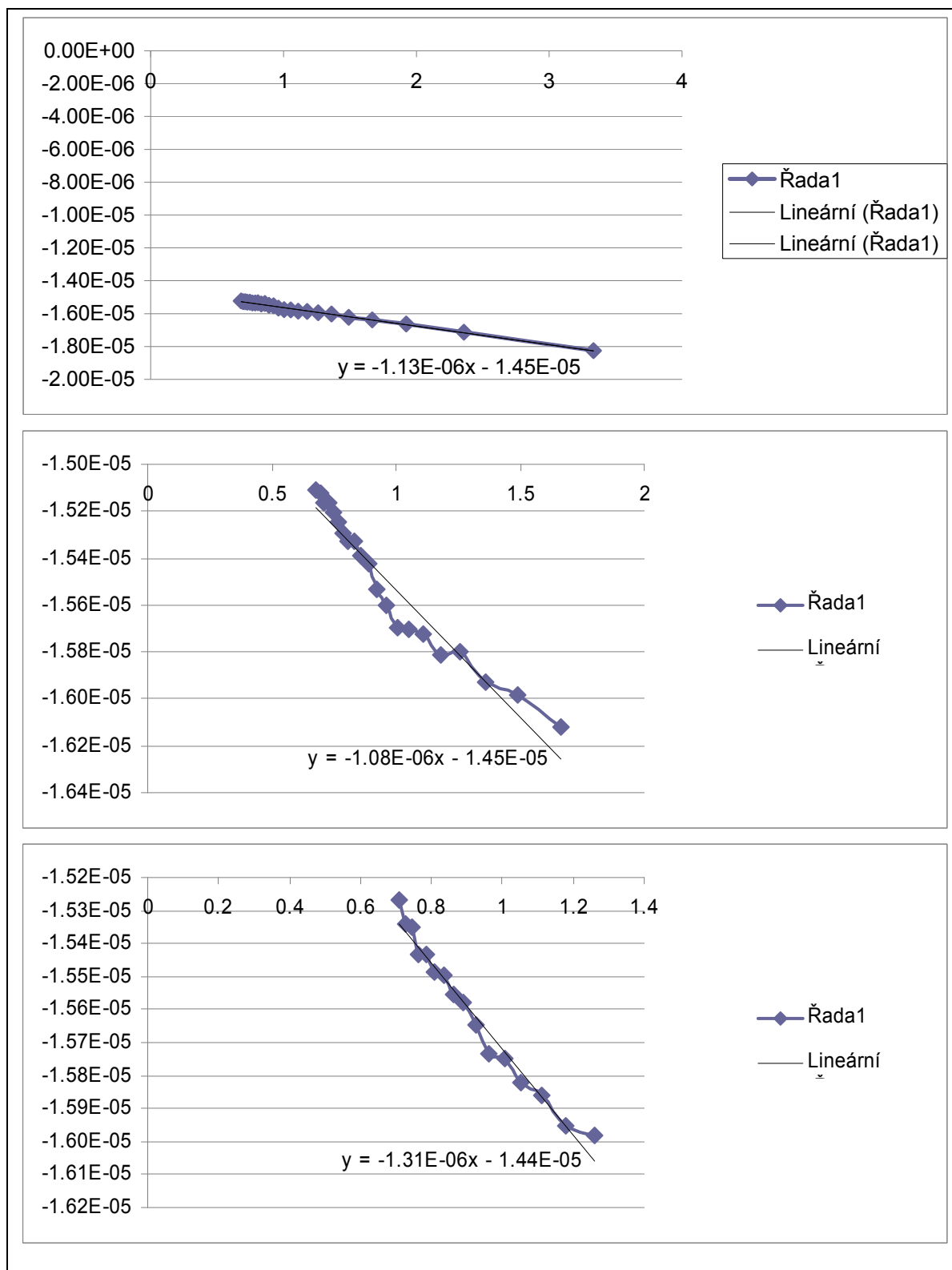


Obr.6.5.18 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od 0,5 V do -1 V

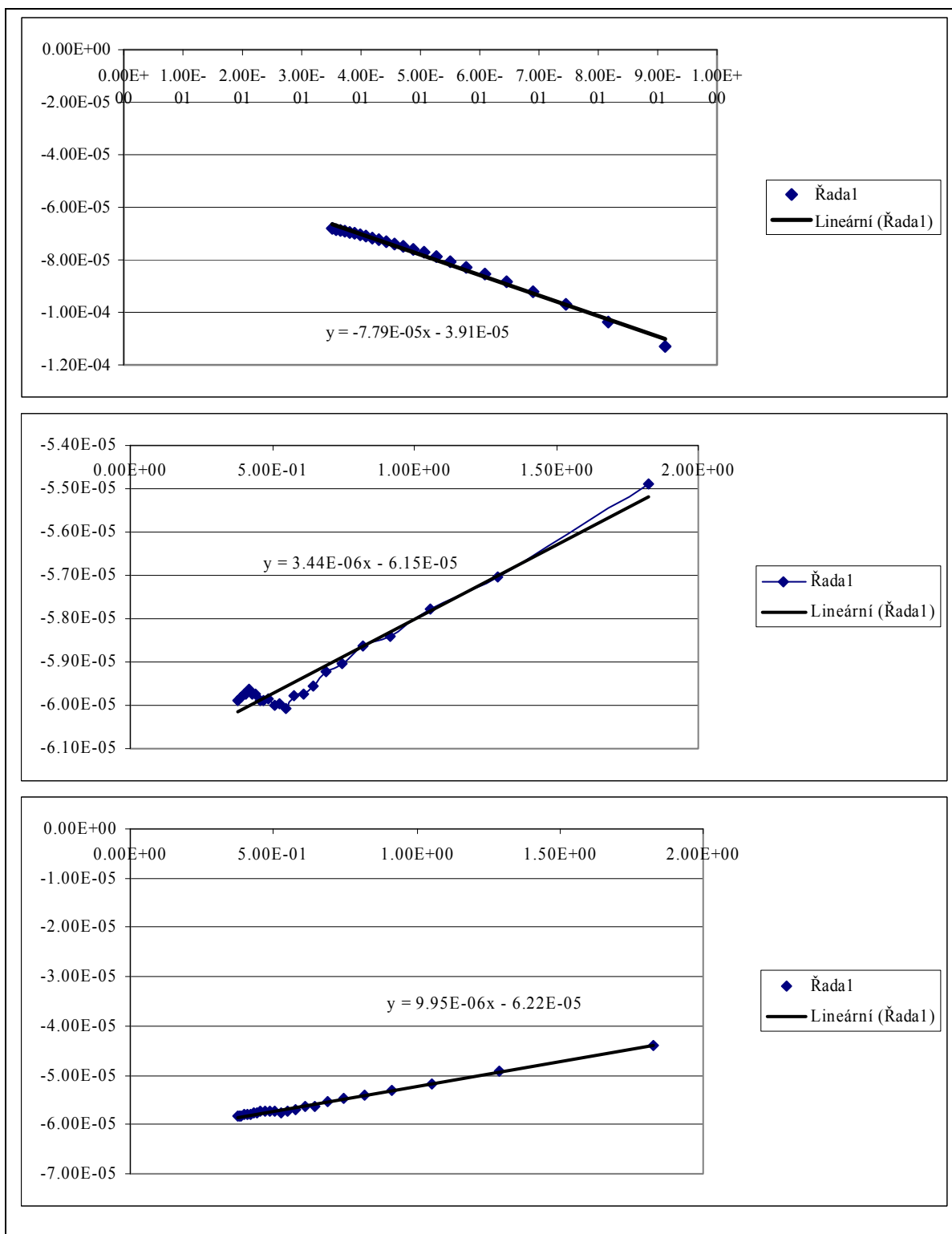


Obr.6.5.19 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od 0,5 V do -1 V

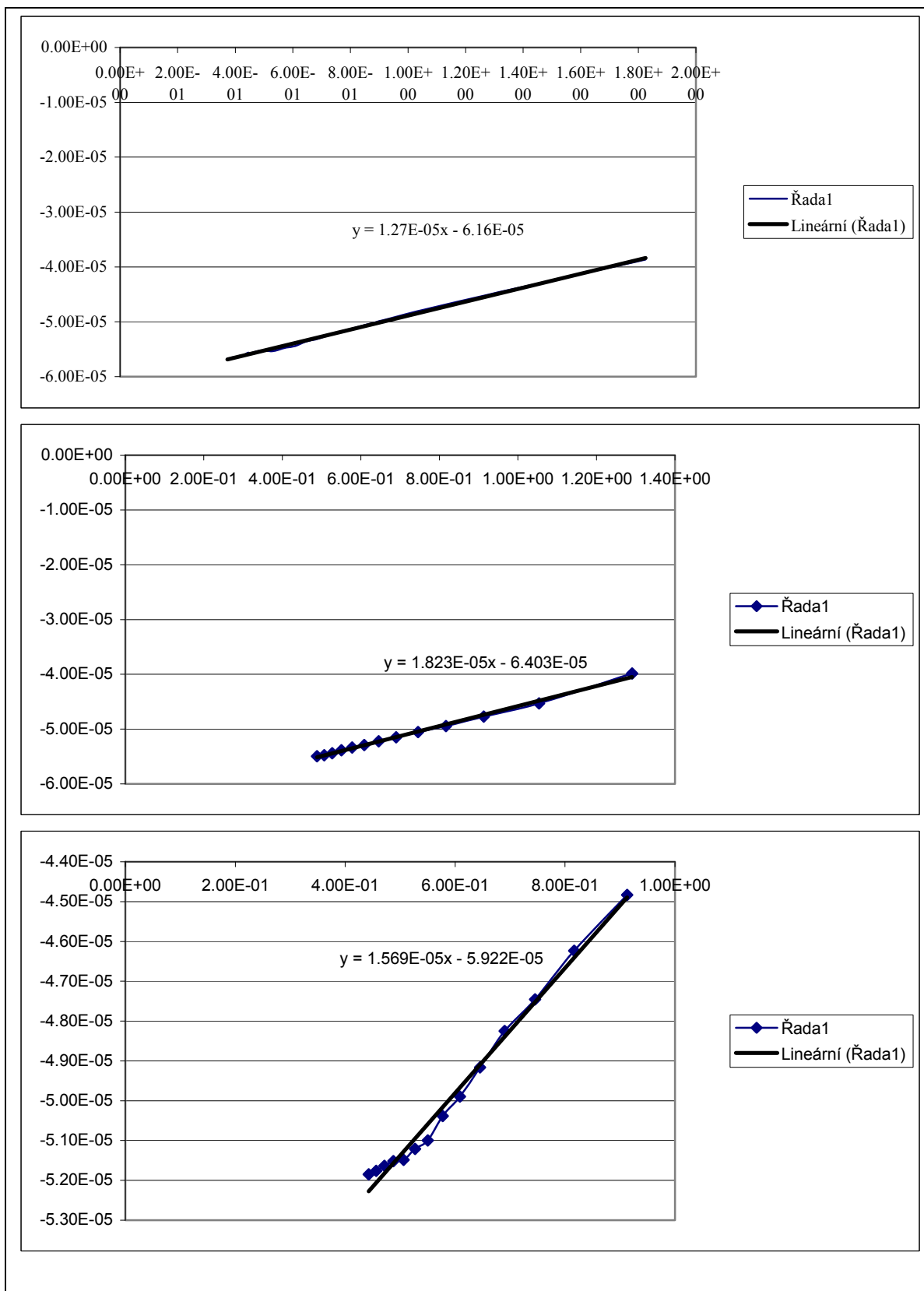




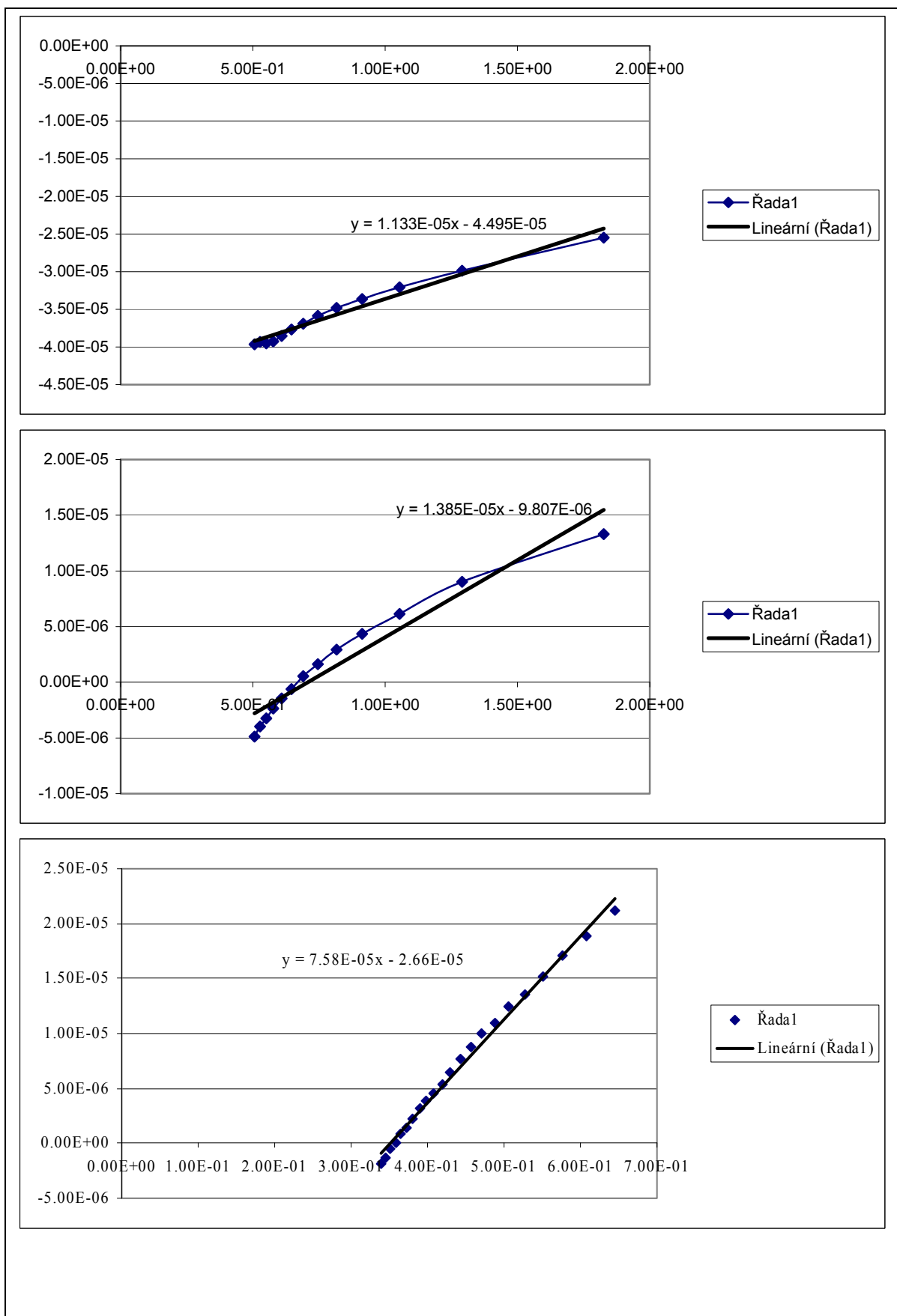
Obr. 6.5.20 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od 0,5 V do -1 V



Obr.6.5.21 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od -1 V do 0,5 V



Obr. 6.5.22 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od -1 V do 0,5 V



Obr.6.5.23 určení směrnice k výpočtu difusního koeficientu v závislosti na potenciálu pro  $\text{LiClO}_4$  od -1 V do 0,5 V

## 7 Diskuse a závěr práce:

Studiem interkalace lithia bylo ověřeno, že lithium úspěšně interkaluje do vrstvy  $\text{WO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Dalším krokem bylo najít nějaký jiný prvek, který by mohl lithium nahradit. Jak jsem již výše uvedl, tak se podařilo lithný iont nahradit sodným iontem. Potenciálový rozsah, barevné zabarvení, vše zůstává stejné. Stačí jen vyměnit lithnou sůl za sodnou sůl.

Dosažené výsledky jsou zobrazeny v jednotlivých grafech. Ze všech grafů je patrný nárůst hmotnosti spojený s interkalací iontů lithia při záporných proudech a naopak pokles hmotnosti a deinterkalace iontů při kladných proudech. Tyto dva stavy pak vyjadřují oxidačně redukční chemické reakce.

Doposud jsme se věnovali měření interkalace lithia do  $\text{WO}_3$ . Jak už jsem zde uvedl, tak spolu s lithiem se daří interkalovat do struktury  $\text{WO}_3$  i části rozpouštědla (propylenkarbonátu). Dalším měřením byla zjištěna inserce sodíku do  $\text{WO}_3$  vrstvy a to v podstatně větším poměru, než interkalace lithia do dané vrstvy.

Měření inserce (interkalace) sodíku do  $\text{WO}_3$  a jeho studium pomocí QCM je ve světové literatuře – kromě naší již citované publikace – zcela nové.

Kombinací voltametrie a metody QCM nám ukázala při měření interkalace sodíku do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , že všechen propylenkarbonát není ve vrstvě přítomen, jako solvátová obálka sodných iontů, ale jako samostatná látka přítomná ve struktuře oxidu. Další možné vysvětlení je i možný vznik produktů elektrochemické redukce propylenkarbonátu, které by byly pevné a lpěly by na povrchu elektrody. Tím je propylenkarbonát znám; vznikající vrstva se v literatuře označuje jako mezifází tvořené pevným elektrolytem (solid electrolyte interface, SEI) a nebrání díky své iontové vodivosti pronikání iontů sodíku nebo lithia oběma směry. Obdobný jev je znám například u záporných grafitových elektrod pro lithno-iontové baterie. Jeho tvorba je také patrná z růstu tlumení krystalu, který se projevuje poklesem odporu o  $10 \Omega$ . Tato vrstva má charakter velmi měkkého polymeru a může proto účinně tlumit oscilace krystalu.

Pozoruhodné je i srovnání rychlostí pro interkalaci lithia a sodíku. Je zřejmé, že příliš malý ion  $\text{Li}^+$  vytváří kolem sebe silnější elektrické pole než ion  $\text{Na}^+$  a může být proto elektrostatickými interakcemi podstatně více zpomalován.

Podrobnější studium difúze a koncentrace lithia a sodíku v oxidu vanadičném především potvrzuje obecnou zkušenost, podle níž je iontová vodivost způsobená sodíkovými ionty v mnoha případech zřetelně vyšší než vodivost způsobená ionty lithnými. To je zajímavé nejen teoreticky, ale i prakticky. Ukazuje to na možnost využívání řady systémů založených na iontové vodivosti iontů alkálií. Například, podle Macalíka [25] lze snadno sestavit elektrochromní prvky se sodným elektrolytem a elektrodami z  $\text{WO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ , vyznačující se technicky použitelnými vlastnostmi.

Graf rezistivity obr. 6.4.8. nepotvrdil krystalografické změny struktury, protože rezistivita mezi prvním a desátým cyklem nevykazuje žádné prudké změny. Hodnota se mění z  $642 \Omega$  u prvního cyklu na  $645 \Omega$  u desátého cyklu. Také změna rezistivity  $\Delta R$  na konkrétním cyklu zůstává konstantní na hodnotě  $10 \Omega$ . Lze tak říci, že u sodíku dochází k reverzibilním změnám struktury, díky vnikání iontu  $\text{Na}^+$ , ten díky své větší molekulové hmotnosti (23) a většímu iontovému poloměru roztahuje roviny ve vrstevnaté struktuře oxidu vanadu.

#### **Směr pro navazující práci:**

Cílem další studie elektrochromních aplikací pomocí EQCM by mohlo být studování interkalace dalších chloristanů (hořečnatého, draselného) pro lepší pochopení vlivu kationu, jeho velikosti a schopnosti interkalovat do měřených vrstev. Dále studovat interkalaci nejenom z chloristanů, ale dalších solí, které se běžně využívají v Li-ion bateriích a tedy i v elektrochromních aplikacích jako jsou tetrafluorboritan lithný ( $\text{LiBF}_4$ ) nebo hexafluorfosforečnan lithný ( $\text{LiPF}_6$ ). U vrstev  $\text{V}_2\text{O}_5$  dále pokračovat v dlouhodobém testování a porovnání vrstev připravovaných odlišnými technikami, jako například dip-coatingem nebo sol-gel procesem.

Cílem nadcházející práce v oblasti difusního koeficientu lithia a sodíku v tenkých vrstvách je zpřesněné stanovení tloušťky vrstev umožňující přesnější odhad stechiometrického poměru 1 iont lithia : 1 iontu vanadu. Zpřesněné měření použitím delších intervalů mezi skokovými změnami, zjemněním hodnot potenciálů skoků a lepšího způsobu matematické korekce na zbytkový proud (pozadí). Bude třeba proces studovat při různých teplotách s cílem získání zdánlivé aktivační energie pro difusi Li a Na. Měření impedancí v závislosti na potenciálu upřesní hodnoty difusního koeficientu. Stanovení životnosti elektrody při dlouhodobé expozici

a při cyklování. Porovnání přijatého náboje s případnou změnou optických vlastností vrstvy. Provedení podobné studie s tenkými vrstvami  $\text{WO}_3$ .

## 8 Použitá literatura

- [1] <http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/budeme-mit-inteligentni-okna/>
- [2] Potůček, Z., Sedlák, P.: Smart materiály a jejich využití, elektronická skripta ČVUT, 2002
- [3] Vondrák, J.: Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu, teze habilitační práce, Brno 2000
- [4] Jakubec, I.: Interkalační látky a jejich chemické a elektrochemické vlastnosti, Chemické listy svazek 80, ÚACH AV ČR Praha, 1986
- [5] Bludská, J., Vondrák, J.: Elektrochromismus, Chemické listy svazek 85, ÚACH AV ČR Praha, 1991
- [6] <http://www.vakuotechnika.cz/vakinfo/naparovani.htm>
- [7] Kazelle, J.: Výrobní procesy III, Skriptum VUT v Brně, 1988
- [8] Remy, H.: Anorganická chemie I, SNTL Praha, 1971
- [9] Svoboda, V.: *Sledování koroze a interkalace iontů pomocí mikrovah*, Ústav elektrotechnologie VUT, Brno 2006 – Diplomová práce
- [10] MACALÍK, M.: *Elektrody pro elektrochromní prvky*, Ústav elektrotechnologie VUT Brno 2004 – diplomová práce
- [11] Hanus, S., Svačina, J.: Vysokofrekvenční a mikrovlnná technika. Vysoké učení technické v Brně, 2002. 208 stran. Elektronický text.
- [12] Sauerbrey, G., "Verwendung von Schwingquarzen zur Microwagung," Z. Phys., Vol. 155, (1959) pp. 206-222.
- [13] VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ŠPIČÁK, P.; SVOBODA, V.; KAZELLE, J.: Elektrochromní elektrody zkoumané pomocí QCB. In 27. *Nekonvenční zdroje elektrické energie*. Brno: 2006. s. 93-95. ISBN: 80-02-01842-7.
- [14] VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VELICKÁ, J.; ŠPIČÁK, P.; SVOBODA, V.; KAZELLE, J. Insertion of cations into WO<sub>3</sub> investigated by QCM techniques. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, roč. 11, č. 10, s. 1459-1462. ISSN: 1432-8488.



- [15] VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ŠPIČÁK, P.; SVOBODA, V.; KAZELLE, J.: Quartz crystal microbalance in electrochemic devices. In *VII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno: 2007. s. 119-120. ISBN: 978-80-210-4235-3.
- [16] VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ŠPIČÁK, P.; SVOBODA, V.; KAZELLE, J. INTERCALATION IN ELECTROCHROMISM OBSERVED BY QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE. In *VII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. 7. Brno: 2007. s. 117-118. ISBN: 978-80-210-4235-3.
- [17] SVOBODA, V.; ŠPIČÁK, P.: Intercalation in electrochromic devices studied by Quartz microbalance. In *Student EEICT 2007*. Brno: 2007. s. 366-369. ISBN: 978-80-214-3410-3.
- [18] SVOBODA, V.; ŠPIČÁK, P.: Intercalation processes observed by EQCM. In *6th International conference of PHD students*. University of Miskolc, 2007. s. 395-399. ISBN: 978-963-661-783-7.
- [19] DEB, S.K, *Philos. Mag.* **27** (1973), 810
- [20] <http://www.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2007/04/Vondrak.pdf>
- [21] SNOOK, G.A. *Investigation of Solid-State Reactions by Electrochemical and Quartz Crystal Microbalance Measurements*, Department of Chemistry Monash University, 2000
- [22] [http://www.vscht.cz/kat/download/lab\\_cyklovoltametrie.pdf](http://www.vscht.cz/kat/download/lab_cyklovoltametrie.pdf)
- [23] Vondrák, J.: Electrochemical Absorption of Hydrogen in Metallic Oxides I. The Theory of Diffusion Processes with Variable Diffusion Coefficient *Electrochim. Acta* **29**,1191(1984)
- [24] Galy, J. Darriet, J. Casalot, A. Goosenough, J. *Solid State Chem.* **1** (1970) 339
- [25] Macalík, M. Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 98 s. - disertační práce
- [26] Langer, V.: Změny hmotnosti elektrodových hmot v průběhu elektrodových reakcí, Brno, 2004 - diplomová práce