

## Obsah:

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2. ELEKTROCHROMISMUS .....</b>	<b>8</b>
<b>3. ELEKTROCHROMNÍ LÁTKY .....</b>	<b>10</b>
3.1 ANORGANICKÉ ELEKTROCHROMNÍ LÁTKY .....	10
3.2 ORGANICKÉ ELEKTROCHROMNÍ LÁTKY .....	11
3.3 POLYMERNÍ ELEKTROCHROMNÍ LÁTKY .....	12
<b>4. INTERKALACE .....</b>	<b>14</b>
4.1 INTERKALAČNÍ PRINCIP .....	14
4.2 STRUKTURY HOSTITELSKÝCH LÁTEK .....	14
4.2.1 Perovskitová struktura .....	15
4.2.2 Rutilová struktura .....	16
4.3.3 Vrstevnatá struktura .....	17
<b>5. METODY PŘÍPRAV TENKÝCH VRSTEV .....</b>	<b>18</b>
5.1 ROZDĚLENÍ .....	18
5.2 PORUCHY V PEVNÝCH LÁTKÁCH .....	18
5.2.1 Mezery .....	19
5.2.2 Dislokace .....	19
5.2.3 Hranice zrn .....	20
5.3 FYZIKÁLNÍ METODY NANÁŠENÍ .....	20
5.3.1 Napařování .....	20
5.3.2 Naprašování .....	20
5.4 CHEMICKÉ METODY NANÁŠENÍ .....	22
5.5 CHEMICKÉ METODY Z ROZTOKU .....	23
5.5.1 Elektrodepozice .....	23
5.5.2 Sol-gel .....	23
<b>6. KRYSTALOVÉ MIKROVÁHY A JEJICH VYUŽITÍ V ELEKTROCHEMII .....</b>	<b>25</b>
6.1 PIEZOELEKTRICKÝ JEV .....	25
6.2 SAUERBREYHO ROVNICE .....	26

6.3 REZISTANCE .....	28
<b>7. MĚŘÍCÍ METODA.....</b>	<b>30</b>
7.1 CYKlickÁ VOLTAMETRIE .....	30
7.2 FARADAYŮV ZÁKON .....	33
<b>8. MĚŘENÍ.....</b>	<b>35</b>
8.1 KALIBRACE KRYSTALOVÝCH MIKROVAH.....	35
8.2 INTERKALACE LITHIA DO VRSTVY $WO_3$ .....	38
8.3 INTERKALACE LITHIA DO VRSTVY $V_2O_5$ .....	45
8.4 INTERKALACE SODÍKU DO VRSTVY $V_2O_5$ .....	57
<b>9. ZÁVĚR .....</b>	<b>67</b>
<b>10. POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>69</b>
<b>11. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>70</b>

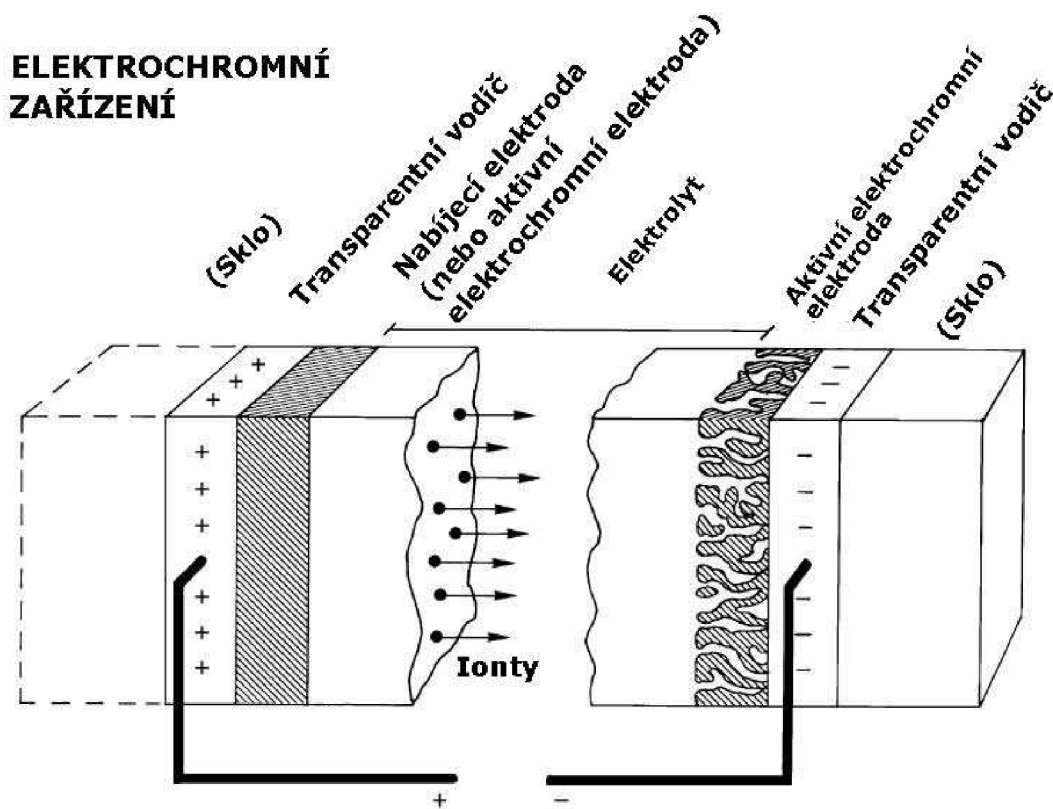
# 1. Úvod

Elektrochromismus a elektrochromní prvky se začaly znatelně rozšiřovat před 37 lety díky práci Dr. Satyena Deba, který zahájil jejich výzkum a byly okamžitě shledány jako možná aplikace pro displeje, ale v konkurenci s rychle se vyvíjející technologií kapalných krystalů nemohly uspět hlavně kvůli faktu, že elektrochromní látky jsou schopné vydržet 10 až 20 milionů cyklů zatímco u kapalných krystalů se bavíme o stovkách milionů. Přesto zůstal elektrochromismus v aktivní oblasti vývoje díky nově se vyvíjejícím technologiím. V polovině 80. let nabyl většího významu s nástupem technologie rozmísťování oken (fenestrace) jako způsobu efektivního využívání energie v budovách. Od té doby jsou tyto materiály považovány za podkategorii solárních materiálů. V nedávné době pronikl elektrochromismus do aplikací stmívacích skel, které kombinují dvě vlastnosti, které se ještě donedávna zdály nekombinovatelné: efektivní využití energie v podobě omezení používání klimatizace a vnitřního pohodlí v podobě menšího oslňování. V neposlední řadě se tato stmívací skla uplatňují v automobilismu u zpětných zrcátek.

## 2. Elektrochromismus

Elektrochromismus [1] je optický jev, při kterém dochází ke spektrálnímu posunu indukovaného elektrickým polem. Tento jev normálně dovoluje přechod elektrického proudu a je reverzibilní. Při elektrochemickém procesu se látky svou chemickou podstatou mění a každá taková změna je spojena se změnou mnoha vlastností, včetně optických. Je tedy doprovázena i změnou barvy, odrazivosti a propustnosti. Podstatou celého jevu je inserce iontů do elektrochromního materiálu. Pro řízení toku světla jsou zapotřebí elektrodové materiály a dále je nutné, aby prvek obsahoval elektrolyt.

Na obr. 1 je zobrazeno standardní elektrochromní zařízení. Je tvořeno pěti vrstvami, které jsou uloženy nad sebou a z obou stran opatřeny podkladem. Obecně je podklad vyroben ze skla nebo pružné polyesterové desky. Prostřední část této pětivrstvé konstrukce je elektrolyt, což je iontový vodič, který může být organický (adhezní polymer) nebo anorganický. Ionty by měly být velmi malé kvůli jejich mobilitě. Proto se preferují buď protony, tedy jádra vodíku ( $H^+$ ) nebo ionty lithia ( $Li^+$ ). Tento iontový vodič je v kontaktu s elektrochromní vrstvou, sloužící jako aktivní elektroda, (typicky oxid wolframu) schopnou vést současně jak elektrony, tak i ionty. V praxi to znamená, že ionty jsou přijímány z elektrolytu a elektrony z transparentního vodiče a je tedy zajištěna nezbytná



Obr. 1 Elektrochromní zařízení [1]

elektroneutralita. V této vrstvě probíhá vlastní elektrochemický děj, při kterém dochází ke změně chemických vlastností a tím i ke změně optických vlastností. Tato vrstva musí mít zajištěnou přítomnost barevných center zajišťující optickou absorpci a musí mít strukturu umožňující inserci iontu nebo atomů.

Na druhé straně iontového vodiče je elektrochromní vrstva sloužící jako nabíjecí elektroda s elektrochromními vlastnostmi komplementárními k první elektrochromní vrstvě. Typický bývá použit oxid niklu nebo vanadu. Účel této vrstvy je zachytávat ionty, což umožňuje vyrovnaní potenciálu ve vnitřní struktuře po odstranění vnějšího elektrického pole. Tato vrstva však při procesech inserce nemění svoje optické vlastnosti.

Na krajích elektrochromního zařízení jsou umístěny dvě vrstvy transparentních vodičů s elektronovou vodivostí. Tato vrstva je vlastně vodič nanesený na materiál s vysokou propustností světla ( $\lambda = 0,35 - 1,5\mu\text{m}$ ), většinou sklo. Nanesený transparentní vodič musí zaručit rovnoměrné rozložení elektrického potenciálu a vysokou vodivost. Nejlepší materiál co se týče optických a vodivostních vlastností je uváděn oxid inditý  $\text{In}_2\text{O}_3$ , nicméně nejpoužívanějším materiálem je oxid ciničitý  $\text{SnO}_2$  a to hlavně díky lepší dostupnosti a menší ceně. Pro zlepšení vlastností se pak používá dotace indiem, případně fluorem (resp. jejich oxidy). Další, méně používaným materiálem, je oxid zinečnatý  $\text{ZnO}$ . V nedávně době proběhly studie zkoumající nahrazení těchto oxidu kovovými materiály jako  $\text{TiO}_2$ .

Po připojení vnějšího zdroje napětí mezi transparentní vodiče se začnou přemisťovat elektrony do aktivní elektrochromní elektrody. Tím vznikne v aktivní elektrochromní vrstvě nábojová nerovnováha a začnou se do ní insertovat ionty z elektrolytu. Tím dojde ke změně složení elektrochromní vrstvy a ke změně optických vlastností aktivní elektrochromní elektrody. Změna polarity přiloženého napětí pak vyvolá opačnou změnu a návrat do původního stavu. Změna zabarvení může být přerušena odpojením přiloženého napětí a zabarvení zůstane ve stavu jako před odpojením, což ukazuje elektrochromní zařízení ve stavu naprázdno. Z toho vyplývá, že optická změna nastává pouze s přiloženým napětím. A proto může být na elektrochromní zařízení nahlíženo jako na článek akumulátoru, ve kterém je fáze nabíjení nahrazena optickou absorpcí.

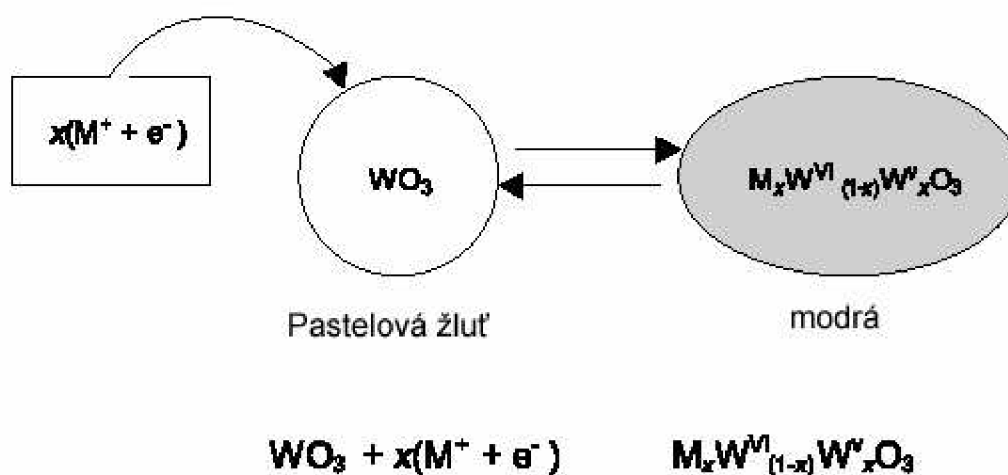
### 3. Elektrochromní látky

Látky měnící zabarvení po přiložení napětí se označují jako elektrochromní a v zásadě se dělí na organické elektrochromní látky a anorganické elektrochromní látky. Anorganické látky se dále dělí na anodické a katodické. Anodická polarizace je vyvolána důsledkem oxidačního procesu v hostitelském materiálu, zatímco katodická polarizace je vyvolána redukčním procesem. Dvě následující kapitoly se věnují prvním dvěma zmíněným skupinám[4].

#### 3.1 Anorganické elektrochromní látky

V anorganických elektrochromních látkách [2] je zahrnuto široké spektrum oxidů jako oxidy kobaltu, oxidy zinku, oxidy niklu nebo trioxidy molybdenu a wolframu.

Mechanismus tvorby odstínu je tvořený přenosem mezi kovovými centry v pevné kovové mřížce např. u trioxidu wolframu při částečné redukci z pastelové žluté  $W^{VI}$  na modrou  $W^V$ . Tato redukce vyžaduje částečné vložení kationtu, jak je vidět na obr.2, kde M je

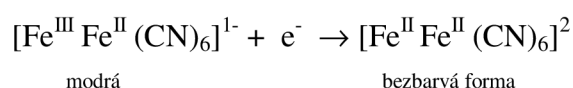


Obr. 2 Částečné vložení kationtu do  $WO_3$  [2]

obvykle lithium nebo vodík. Čistý trioxid wolframu  $WO_3$  je pastelově žlutý a prakticky bezbarvý v tenkém filmu, kdežto v případě redukované formy,  $M_xW^{VI}_{(1-x)}W^V_xO_3$  je zabarvení úměrné vloženému napětí. Barevná změna probíhá z modré, přes purpurovou do bronzové. Tenký film trioxidu wolframu je amorfni a vyrábí se pomocí naprašování v ochranné atmosféře.

### Pruská modř

Pruská modř [2] patří mezi další významné zástupce anorganických elektrochromních látek. Pruská modř je modrý pigment pro tisky a inkousty, které se využívají hlavně ve fotografickém tisku. Chemicky pruská modř vykazuje elektrochromní chování a je to Fe(III) hexacyanoferrát(II), s distribucí Fe(III) v oxidačních stavech. Pruská modř patří k základní třídě potencionálních elektrochromních hexacyanometalátů  $M_x^I[M^2CN_6]$ , kde M jsou přenesené kovové ionty v různých oxidačních stavech. Tenký film pruské modři je elektroredukcí usazován na povrchu elektrody v roztoku obsahujícím Fe(III) a hexacyanoferátu(II). Pruská modř se mění na pruskou bílou redukcí a je anodově barvicím elektrochromním materiálem



## 3.2 Organické elektrochromní látky

### Metalftalocyaniny

Kovové ftalocyaniny [2] jsou důležité materiály, které mají užití jako barviva nebo pigmenty pro své elektrochromní. Vlastnosti jsou například vysoká tepelná stabilita, vysoký molární absorpční koeficient, sublimace při vysokých teplotách a v neposlední řadě i možnost multi vybarvení během jedné struktury činí metalftalocyaniny atraktivními elektrochromními materiály.

Metalftalocyaniny [2], které mají aplikaci jako elektrochromní látky jsou deriváty kovů vzácných zemin, zejména luthenium a druhá mocenství kovů jako zirkon a molybden. Syntéza těchto molekul je prováděna tradičním způsobem, např. kondenzací dicyanobenzenu s acetátem kovu ve vroucím rozpouštědle. Tyto sloučeniny mají struktury, ve kterých vzácné kovy jsou vloženy mezi dva ftalocyaninové kruhy např. zirkonium bisftalocyanin a luthenium bisftalocyanin a protonací dochází k vyrovnání napětí.

Ftalocyaniny [2] mohou být umístěny dole jako zbarvené tenké filmy sublimací za vysoké teploty např. 400-600 °C ve vakuu. Tenký modrý film bis-ftalocyaninů pod vlivem elektrochromické oxidace mění barvu zprvu na zelenou až ke žluté či červené. Nebo jsou červené (jako anodový produkt) a modře až purpurově zbarvené při redukcí jako katodový produkt.

### Viologeny

Soli kvarterní soli bipyridinu jsou herbicidy, vyráběné ve velkém měřítku. Snadná dostupnost bipyridinu a snadné možnosti obměňování kvarterizačních komponent umožnily studovat tyto deriváty jako organické elektrochromní látky. Z hlediska třídění elektrochromních látek jsou tyto deriváty známy jako viologeny [2], které přechází z bezbarvého dikationtu přes elektronovou redukci do formy brilantního kationtového radikálu. Podle použité kvarterizační skupiny mohou být připraveny struktury, které jsou rozpustné ve vodě nebo organických rozpouštědlech, případně mohou být nerozpustné. Také mohou být použity jako báze rozpuštěné elektrochromní látky, které je možné později použít v kombinaci pevná látka – roztok. V závislosti na charakteru a délce alkylační komponenty se výrazně mění výsledná barva kationtového radikálu vzniklého redukcí. Krátké alkylové skupiny poskytují brilantní modře, kdežto středně dlouhé mají purpurový odstín a dlouhé řetězce pak umožňují zbarvení kationtového radikálu do červenofialového odstínu. Alkylace arylovými skupinami, např. cyanofenyl tvoří zelené nebo černé kationtové radikály.

### **3.3 Polymerní elektrochromní látky**

Mnoho aromatických cyklických systémů včetně anilinů, pyrrolů a thiofenů – konjugovaných elektroaktivních polymerů se během oxidace nebo redukce mění z neutrální bezbarvé formy na barevnou formu, při současné změně iontového čísla. Jsou proto užívány také ve formě elektrochromních látek v pevné fázi v tenkých filmech.

Polyanilinové filmy [2] mohou být například tvořeny galvanostatickou polymerací anilinu ve 2 M vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové při hustotě proudu  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Polyanilin může existovat ve čtyřech různých redox stavech s názvy – leukoemeraldin, emeraldinová sůl, emeraldinová zásada a pernigranilin. Elektrodové filmy polyanilinů jsou elektrochromní a vykazují barevnou změnu ve žluté a zelené nebo od temně modré k černé a to v závislosti na potenciálu. Substituované aniliny produkují elektrochromní polymery s různou vlnovou délkou maxima.

Ostatní důležité elektrochromní polymery [2] jsou polypyroly a polythiofeny, získané při polymerizaci základního pyrolu a thiofenu nebo jejich substituovaných derivátů. Nejvíce studované z těchto elektrochromních polymerů jsou polythiofeny, které jsou syntetizovány reakcí substituovaného monomeru s  $\text{FeCl}_3$  roztoku chloroformu. Výhodou těchto vodivých



polymerů jako elektrochromních látek je jejich dlouhá životnost. Tyto kompozitní materiály obsahují směsi s ostatními opticky komplementárními látkami.

## 4. Interkalace

### 4.1 Interkalační princip

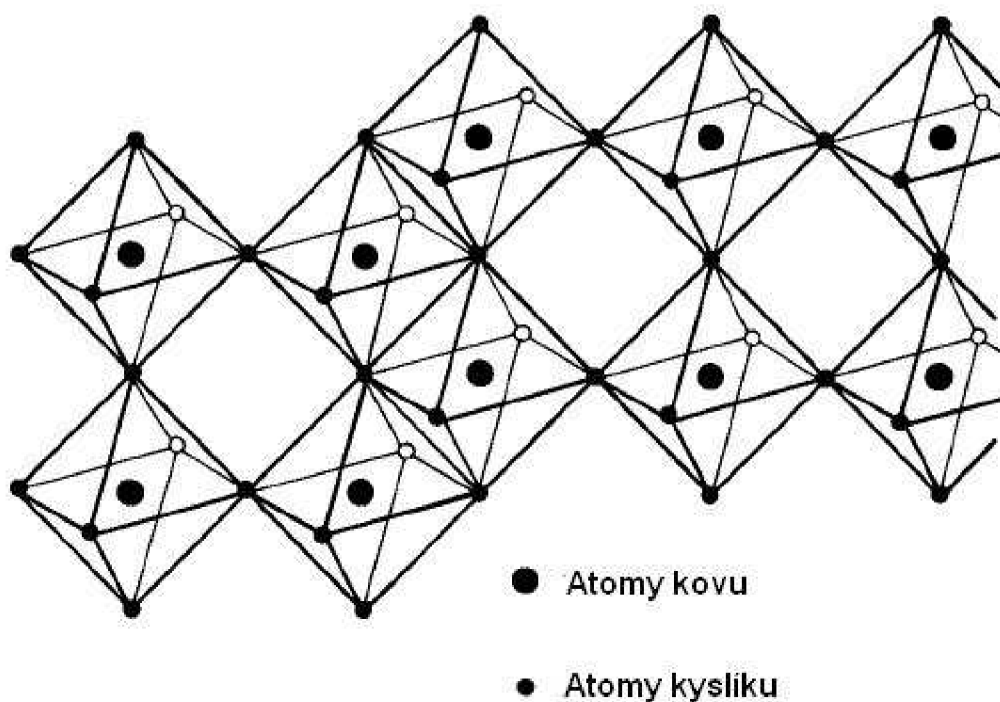
Interkalace [3],[4] je pochod při němž se do struktury pevné látky (hostitele) ukládají atomy nebo molekuly další látky (hosta). Podmínkou je, aby jedna z látek byla látka pevná, zpravidla krystalická, může však být i amorfní, vyznačující se přítomností podmíněných dutin. Struktura hostitelské části zůstává v komplexu host-hostitel nebo-li v interkalační sloučenině (interkalátu) stejná nebo pouze mírně odlišná od jeho původního hostitele. Probíhající interkalace bývá chemicky nebo termálně reverzibilní. Často jsou používány pro interkalační reakce i jiné pojmy jako inserce, inkluze nebo topotaktická reakce, ale všechny spadají do výše uvedené definice. Interkalační chemie pak patří k jedné z oblastí supramolekulární chemie. Interkalační reakce poskytují cestu k syntéze nových pevných látek a dovolují řízené systematické změny jejich fyzikálních vlastností. Takovéto materiály mají řadu aplikací např. jako katalyzátory, sorbenty, senzory, akumulátory a palivové články.

### 4.2 Struktury hostitelských látek

V podstatě všechny hostitelské látky [5] mají strukturu postavenou ze stejného bloku, kterým je osmistěn  $\text{MeO}_6$  s kovem ve středové pozici obklopený šesti téměř stejně vzdálenými atomy kyslíku. Tyto bloky jsou spolu spojeny buď tím, že sdílejí pouze vrcholy nebo jsou na sebe vázány celou hranou. Základním předpokladem pro takovéto struktury je, aby měly mezi vazbami dostatečně velké, vzájemně komunikující prostory, aby jimi mohly procházet ionty. Dále pak musí vykazovat elektrickou vodivost. Nicméně tyto prostory nemusí být dostatečně velké, aby přijmuly dostatečné množství hosta, a proto musí být hostitelské látka jemnozrná. Občas je nutnost, aby látka měla sloupcovité uspořádání, které dovoluje jednoduchý přenos iontů napříč materiálem. Existuje několik druhů struktur, ale praktický význam má pouze vrstevnatá a třírozměrná struktura. Třírozměrná struktura se dále typicky dělí na perovskitovou a rutilovou strukturu.

### 4.2.1 Perovskitová struktura

Perovskitová struktura [5] byla pojmenována podle minerálu  $\text{BaTiO}_3$ . Jak je ukázáno na obr.3, v tomto minerálu je základní buňka tvořena osmi osmistěny, které sdílejí vrcholy a uprostřed vytvářejí dutinu tvaru průniku krychle a osmistěnu. Rozměry buňky jsou určeny převážně iontovým poloměrem kyslíku. Podobnou strukturu má  $\text{ReO}_3$ . 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.



Obr. 3 Perovskitová struktura [5]

$\text{WO}_3$

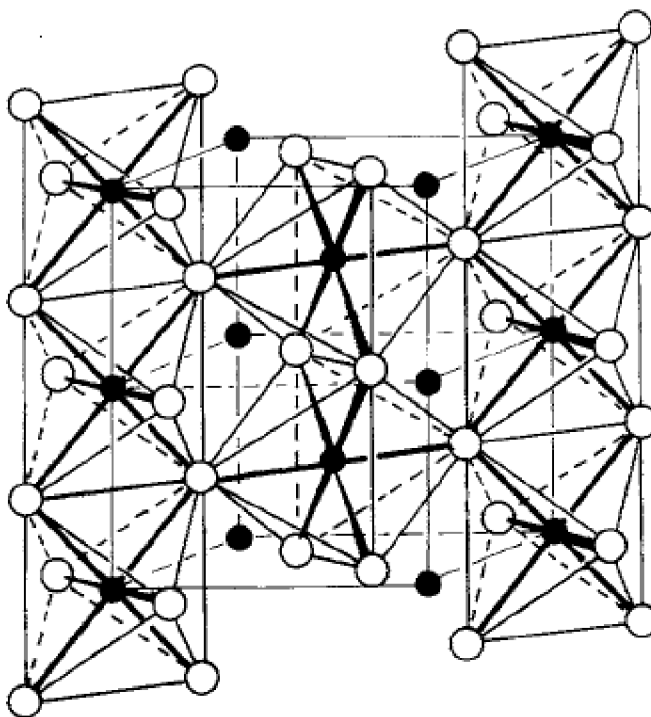
Kysličník wolframový [1] má již zmíněnou perovskitovou strukturu založenou na sdílení vrcholů osmistěny  $\text{WO}_6$ . Jedinými odchylkami od ideální perovskitové struktury korespondují s anitferoelektrickými posunutími atomů wolframu a s vzájemnými rotacemi oktaedrů kyslíku. Velikost distorze závisí na teplotě, což je v souladu s většinou perovskitů a neporušený kysličník prochází strukturálními změnami podle posloupnosti: tetragonální – kosočtverečný – monoklinický – trojklonný – monoklinický v závislosti na snižování teploty

od 900°C do -189°C. Oxidy wolframu mají tendenci formovat substechiometrické fáze obsahující osmistěny vázané hranou.

Některé z identifikovaných poruch  $WO_3$  jsou: rozšířené defekty charakterizované střížnou rovinu, pětiboké bipyramidální útvary a šestihranné tunely.

#### 4.2.2 Rutilová struktura

Obr.4 ukazuje Rutilovou mřížku [5], která se nazývá podle modifikace přírodního  $TiO_2$  a vyskytuje se u spousty  $MeO_2$  oxidů. Některé z těchto oxidů jsou elektrochromní (katodické nebo anodické) a mohou dosáhnout transparentního stavu.. Od Perovskitové struktury se liší tím, že skupiny  $MeO_6$  jsou zdeformované a sdílejí hrany. Každý iont O je obklopen šesti ionty Me a výsledná mřížka je tvořena řetězci hranově sdílených skupin  $MeO_6$  vzájemně propojených s ostatními řetězci ve svých vrcholech a tím vytvářejí řetězce orientované jedním směrem s jednosměrnými kanály. V rutilové struktuře je profil kanálu omezený stěnami osmistěňů, tvořených třemi kyslíkovými ionty a každý kyslíkový iont je vázán kationty centrálního kovu.



Obr. 4 Rutilová struktura [5]

### 4.3.3 Vrstevnatá struktura

Vrstevnatá struktura [5] je tvořena rovnoběžnými vrstvami a mezivrstevnými prostory. Jednotlivé atomy ve vrstvě jsou poutány silnými vazbami, např. kovalentními. Navzájem jsou vrstvy spojeny jen slabými van der Waalsovými silami. Látky vrstevnaté struktury se proto navenek projevují snadnou štěpitelností v deskách.

Grafit je typickým představitelem vrstevnatých látek. Do mezivrstevných prostorů se mohou interkalovat atomy a molekuly, např. amoniak, fluor, nebo lithium. Interkalace do grafitu je provázána zvětšováním mezirovinných vzdáleností, což se projevuje i makroskopicky. Rozměrové změny jsou tak výrazné, že drastická deinterkalace může vést až k odlupování hostitelského krystalu. Zástupcem vrstevnaté struktury je pětimocný oxid vanadu  $V_2O_5$ .

#### $V_2O_5$

Oxidy vanadu [1] se v poslední době těší velkému zájmu díky transformacím své fáze stejně tak jako možnosti využití energetických článků. Zejména kysličník vanadičný  $V_2O_5$  je v poslední době využíván pro možné využití v zařízeních měnící své optické vlastnosti, v elektrochromních aplikacích nebo jako reverzní katoda pro lithiové baterie.

Na strukturu kysličníku vanadičného, neboli  $V_2O_5$ , může být nahlíženo jako na sestavu osmistěných  $VO_6$  uspořádaných podobným způsobem jako v hydrodesulfurizačních katalyzátorech typu  $\alpha$ - $MoO_3$ . Nicméně, v  $V_2O_5$  jsou osmistěny uspořádány nepravidelně s pěti vzdálenostmi mezi atomy V a O mezi 0.159 a 0.202 nm a šestou vzdáleností až 0.279 nm. Struktura je kosočtverečná s hustým V-O rozdělením podél krystalografické osy c. Parametry jedné stavební jednotky jsou  $a = 1.151$  nm,  $b = 0.356$  nm a  $c = 0.437$  nm. Je tedy vhodné představovat si strukturu jako vrstvy čtyřhranných pyramid  $VO_5$  vzdálených od sebe zhruba 0.44 nm, kde pět atomů kyslíku obklopuje atom vanadu. Vrstevnatá struktura je pak velmi vhodná pro interkalaci hosta.

## 5. Metody příprav tenkých elektrochromních vrstev

### 5.1 Rozdělení

Technologie vytváření tenkých vrstev se zde uplatňuje při vytváření elektrochromních vrstev. Tuto technologii lze rozdělit do dvou základních kategorií, a to na metody fyzikální PVD (Physical Vapour Deposition) a na chemické metody CVD (Chemical Vapour Deposition), do kterých se zahrnují i chemické metody z roztoku CSD (Chemical Solution Deposition).

Základem metody CVD je chemická reakce molekul plynu probíhající na povrchu substrátu vedoucí ke vzniku kondenzované vrstvy. Na rozdíl od metod PVD je metodika PVD založena čistě na fyzikálních principech. Vrstva se deponuje z jednotlivých atomů nebo shluků atomů a ne ze složitých molekul a jejich fragmentů jako u CVD. Nastávají-li při PVD na povrchu nějaké reakce, jsou nezávislé na základním principu vzniku tenké vrstvy.

Základní rozdíly, kterými se fyzikální metody liší od chemických jsou:

- Závislost na pevných či kapalných zdrojích na rozdíl od plynných prekurzorů používaných v CVD.
- Fyzikální mechanismus, kterým atomy vstupují do plynné fáze
- Prostředí s nižším tlakem, skrz které jsou plynné částice přenášeny
- Obecná absence chemických reakcí v plynné fázi a na povrchu substrátu

### 5.2 Poruchy v pevných látkách

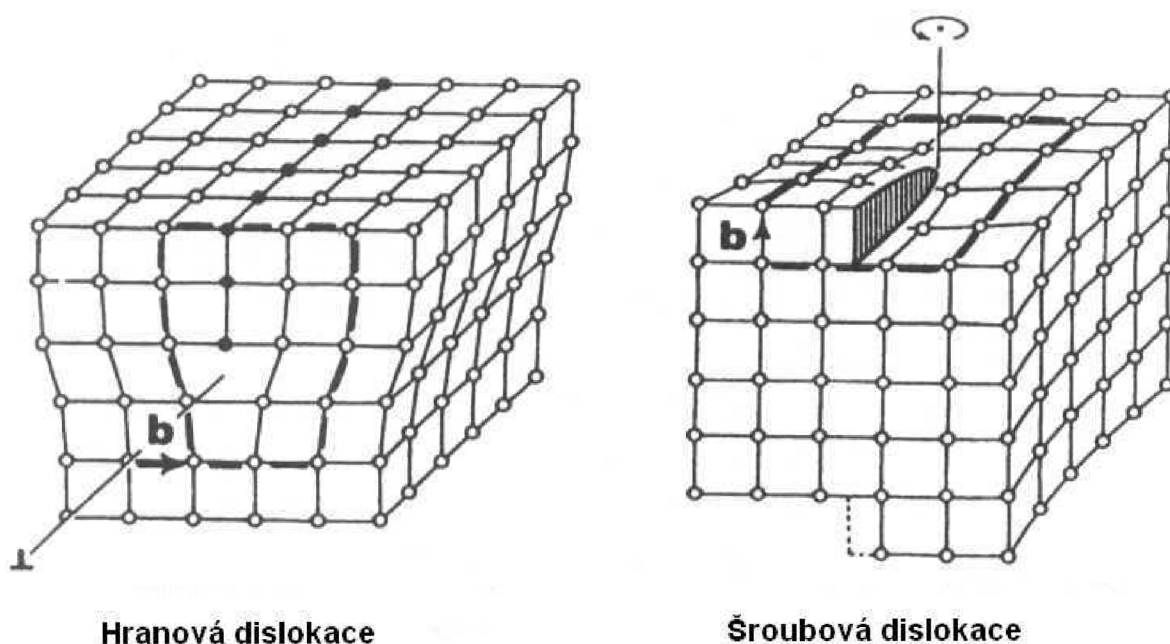
Představa dokonalé krystalografické struktury, ve které se pravidelně opakuje určitý geometrický vzor bez přerušení, je do jisté míry nadsazená. I když existují velmi čisté materiály jako precizně uměle vytvořený křemík, tak dokonalá struktura se ve většině případů u kompaktních materiálů nevyskytuje. Nejen, že poruchy mění geometrickou regularitu mřížky, ale zároveň významně ovlivňuje vlastnosti jako chemická reaktivita, elektrická vodivost a mechanické namáhání. Existují tři základní typy poruch: mezery nebo-li vakance, dislokace a hranice zrn.

### 5.2.1 Mezery

Mezery [6] nebo-li vakance jsou nejzákladnější krystalické poruchy a vznikají, když místa v mřížce nejsou obsazeny atomem. Také se jim říká bodové poruchy, protože energie k přemístění atomu zevnitř mřížky na povrch není nikterak velká. Tyto poruchy mají významnou úlohu při všech procesech společných s difúzí jako jsou rekrystalizace, růst zrn, slinování a transformace fází.

### 5.2.2 Dislokace

Dislokace [6] se řadí do čárových poruch. Existují dva základní typy těchto poruch, jak ukazuje obr.5, jsou to hranová dislokace a šroubová dislokace. Hranová dislokace může vzniknout vklíněním zvláštní řady atomů do čisté krystalografické struktury, zatímco šroubová dislokace vyžaduje vytvoření řezu následovaného stříháním výsledných polovin. Geometrie krystalu obsahující dislokaci je taková, že při pokusu o uzavření polygonového útvaru kolem jeho os v obklopující mřížce, dojde k poruše. To znamená, že velikost dislokace je určována vektorem mřížky, který se nazývá Burgersovův vektor  $b$ . Tento vektor je kolmý na dislokaci. Dislokace mají důležitý význam u tenkých vrstev nebo při epitaxálním růstu hmoty.



Obr. 5 Hranová a šroubová dislokace [6]

### 5.2.3 Hranice zrn

Hranice zrn [6] se řadí mezi plošné defekty, které představují rozhraní mezi dvěma zrny monokrystalu rozdílných krystalografických orientací. Běžné atomové vazby v zrnech jsou přerušeny hranicemi zrn, kde dál převládají volné vazby atomů. Toto způsobí, že hranice zrn je heterogenní oblast, kde se odehrávají různé atomové reakce jako difúze, transformace fáze, koroze nebo segregace. U tenkých vrstev je důležité kontrolovat morfologii zrn, zejména kvůli aplikacím při epitaxním růstu.

## 5.3 Fyzikální metody nanášení

Mezi základní fyzikální metody nanášení patří napařování a naprašování, které se dále dělí na DC, AC, reakční a magnetronové naprašování. Existuje několik dalších hybridních modifikací těchto dvou základních metod, ale výše zmíněné patří k nejrozšířenějším. Celý proces depozice může být obecně rozdělen do třech na sebe navazujících kroků.

- převedení materiálu do plynné fáze
- transport par ze zdroje k substrátu
- vytváření vrstvy na povrchu substrátu

### 5.3.1 Napařování

Cílem metody napařování [6] je cíleně transportovat atomy ze zahřívaného zdroje na vzdálený substrát, kde atomicky probíhá růst a formování vrstvy. Tepelná energie je předána atomům v tekutém nebo pevném zdroji tak, že teplota vzrůstá do chvíle, kdy se tyto atomy buď vypaří nebo sublimují.

Napařování se liší od naprašování, tím, že při naprašování jsou atomy vylučovány ze zdrojového povrchu při pokojové teplotě vlivem přehřátých iontů. Odpařování ze zdroje lze provádět elektronovým svazkem, obloukovým výbojem nebo pomocí laseru.

### 5.3.2 Naprašování

Naprašování [6] je relativně jednoduchý proces, při kterém částice o vysoké energii bombarduje při pokojové teplotě povrch terče a vyráží z něj jeden nebo více atomů. Počet



rozprášených atomů na jednu dopadající částici se nazývá výtěžnost rozprašování.. Tento proces probíhá za velmi malého tlaku, většinou v argonové atmosféře.

Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch naprašovaného materiálu, který je ve formě terče. Jejich účinkem jsou z povrchu vytrhávány atomy terče, které se často průchodem oblasti ionizovaného pracovního plynu samy ionizují a dopadají na povrch substrátu.

Naprašování lze rozdělit do 4 hlavních kategorií DC, AC, reaktivní a magnetronové naprašování.

### *DC Naprašování*

Výše popsaný popis naprašování se týkal zejména DC naprašování, které se také často nazývá diodové nebo katodové naprašování. Jde o systém dvou elektrod, na které je přivedeno napětí. Na katodu dopadají ionty, které z ní vyrážejí elektrony. Elektrony se pak dále pohybují směrem k anodě a po cestě ionizují atomy pracovního plynu. Praxi jsou pak stejnosměrné diody omezeny buď vysokým napětím a nízkým iontovým proudem nebo pracovním tlakem, který je příliš vysoký na to, aby se depozice uskutečnila rychleji.

Možným řešením takového problému je zvýšení hustoty plynu, to však klade vysoké požadavky na tlak (až desítky Pa). Naprášené atomy pak při takto velkých tlacích mají velmi malou střední dráhu. Dalším problémem pak je rychlá reakce (oxidace) katody.

### *AC Naprašování*

Princip tohoto naprašování je v použití střídavého proudu zapojeného přes kondenzátor čímž se vyřeší jak problém malé depoziční rychlosti tak i zreagování katody. Střídavě nabíjená elektroda může díky vyšší pohyblivosti elektronů zachytit během jednoho cyklu větší než elektronový proud. Elektroda se pak může nabíjet záporně. Bohužel ani u AC naprašování neplatí, že zvýšením výkonu napětí na katodě se lineárně nezvyšuje naprašovací rychlost.

### *Reaktivní naprašování*

V tomto typu naprašování jsou tenké vrstvy nanášeny na substrát z kovových terčů za přítomnosti působícího plynu. Při tomto typu naprašování bude výsledný film pevnou směsí kovu z terče dopovaného reagujícím prvkem z plynu .

### *Magnetronové naprašování*

Metoda magnetronového naprašování je založena na rozprašování pevného terče, v podobě katody, ionty pracovního plynu extrapolovanými z plazmatu doutnavého výboje, který je lokalizován pomocí magnetického pole v těsné blízkosti katod.

Elektrony plazmatu se zachycují v „tunelu“ siločar magnetického pole a driftují podél tunelu. Tento tunel je způsoben Lorenzovými silami, které způsobí, že se elektron musí pohybovat po siločarách.. Tak se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti terče, prodlužuje se i doba jejich setrvání v oblasti výboje a zvyšuje se pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu. To umožňuje udržet výboj při nižším tlaku (řádově desítky Pascalu) i při nižším napětí (řádově stovky voltů). Zejména nižší tlak se pozitivně projevuje ve větší čistotě vytvářených vrstev.

## **5.4 Chemické metody nanášení**

Chemické nanášení [6] je proces, při kterém probíhá chemická reakce těkavé směsi materiálu, který se bude nanášet, s jiným plynem k vytvoření netěkavého pevného materiálu, který se atomicky nanáší na vhodně umístěný substrát. Protože chemické metody nepotřebují vakuum nebo vysoké napětí, byly úspěšně komercializovány.

Chemické metody jsou schopny nanášet různorodé tenké vrstvy, pokovovat kovy, polovodiče a anorganické i organické směsi jak krystalického tak skelného skupenství. Dále jsou schopné vytvářet vrstvy se širokým rozpětím stechiometrie. Dalšími výhodami jsou dostupná cena vybavení a kompatibilita s ostatními procesy. Existuje několik variant chemického nanášení, které byly s postupem času vyvinuty. Chemické nanášení při atmosférickém tlaku (APCVD), nízkotlaké chemické nanášení (LPCVD), chemické nanášení s obohacenou plasmou (PECVD) a laserem obohacené chemické nanášení (LECVD).

Všechny tyto procesy mají společný základní sekvenci postupu při vytváření vrstvy, která je následující:

- 1) Dochází ke konvenčnímu a difuznímu přenosu reaktantů z plynu do reakčního prostoru
- 2) Probíhá chemická reakce v plynné fázi k vytvoření nových reaktivních druhů a vedlejších produktů
- 3) Přenášení původních reaktantů na jejich produktů na povrch substrátu
- 4) Adsorbce (chemická a fyzická) a difuze obou skupin prvků na povrchu substrátu

- 5) Heterogenní reakce katalyzovaná povrchem a vedoucí k vytvoření vrstvy
- 6) Desorbce těkavých vedlejších produktů při povrchových reakcích
- 7) Konvekční a difuzní přenos vedlejších produktů vzniklých při reakci pryč z reakční oblasti.

## 5.5 Chemické metody z roztoku

Chemické metody z roztoku používají kapalně prekursorů, obvykle jako roztok organokovového prášku rozpuštěného v organickém rozpouštědle. Tento způsob nanášení vrstev je relativně levný a jednoduchý způsob nanášení, schopný vytvořit přesné stechiometrické krystalické fáze.

### 5.5.1 Elektrodepozice

Elektrodepozice [6] je proces, při kterém se používá elektrický proud k redukci kationtů požadovaného materiálu z roztoku k nanášení vrstvy na vodivý objekt. Část, na kterou se vrstva nanáší, se nazývá katoda. Jedna z technik nanášení pak zahrnuje anodu jako zdroj materiálu, který se na povrch katody nanáší, nicméně technika používaná pro přípravu  $\text{WO}_3$  nebo  $\text{V}_2\text{O}_5$  vrstev používá anodu jako například olověnou, která není zdrojem materiálu k nanášení

Jak katoda tak anoda jsou ponořeny do roztoku (elektrolytu), který obsahuje rozpuštěné kovové soli stejně jako jiné ionty umožňující průtok proudu. Při průchodu proudu mezi katodou a anodou jsou pak kovové molekuly soli v roztoku oxidovány a takto vzniklé ionty jsou pak na rozhraní katody a elektrolytu redukovány na povrch katody a je tedy nanášena vrstva.

### 5.5.2 Sol-gel

Sol-gel proces [6] je způsob přeměňování koloidní suspenze (sol) nebo chemického roztoku na pevnou látku (gel). Typickými prekursorů jsou kovové alkoxydy nebo kovové chloridy, které podstupují hydrolytické nebo polykondenzační reakce, aby vytvořily systém složený z pevných částic rozptýlených v rozpouštědle. Takováto koloidní suspenze se dále vyvíjí a formuje anorganickou spojitou síť obsahující pevné makromolekuly (sol). Vytváření kovových oxidů zahrnuje spojování kovových center s oxidovými (M-O-M) nebo

hydroxidovými (M-OH-M) mosty, které pak generují polymery. Takto vzniklá pevná látka se dál suší, aby se odstranila kapalná fáze z gelu a vytvořil se tak porézní povrch. Při procesu depozice je pak koloidní suspenze (gel) nanášena na substrát pomocí technik dip-coating nebo spin-coating. Výhodou sol-gel procesu je jeho relativně nízká cena a fakt, že celý děj se děje za relativně nízké teplotě, která dovoluje dobrou kontrolu nad složením výsledného produktu.

## 6. Krystalové mikrováhy a jejich využití v elektrochemii

Za poslední dekádu se zvyšoval důraz v moderní elektrochemii na detailní charakteristiku struktury a kompozici na materiálovém rozhraní. Největší uplatnění našla metoda založená na technologii krystalových mikrovah (QCM – Quartz Crystal Microbalance). Krystalové mikrováhy se skládají z tenkého křemenného krystalu vrstveným dvěma kovovými elektrodami, které zajišťují střídavé elektrické pole na krystalu na jeho rezonanční frekvenci. Tato rezonanční frekvence je citlivá na změny hmoty (mimo jiných faktorů) na krystalu a jeho elektrodách. Schopnost využít krystal jako pracovní elektrodu elektrochromní cely a zároveň měřit změnu hmoty je v elektrochemii mocný nástroj pro zkoumání elektrochromních procesů. Takovýmto způsobem lze získat detailní mechanické informace o depozici a rozkladu, povrchové morfologii a změnách hmoty u tenkých vrstev způsobené redoxními nebo jinými chemickými procesy. V elektrochemii se totiž změna hmotnosti na elektrodě projevuje jako oxidace nebo redukce.

V elektrochemii se pak zavádí pojem elektrochemické krystalové mikrováhy (EQCM – Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Jedná se spíše o rozlišení formálního zápisu, protože jediný rozdíl mezi pojmy QCM a EQCM je v užití QCM technologie. Už z názvu je zřejmé, že EQCM se využívá pouze u elektrochemických aplikací zatímco QCM se využívá u neelektrochemických aplikací.

Fundamentálním jevem, který využívá technologie krystalových mikrovah ke měření hmotnostních změn na povrchu krystalu například v důsledku interkalace iontů je piezoelektrický jev.

### 6.1 Piezoelektrický jev

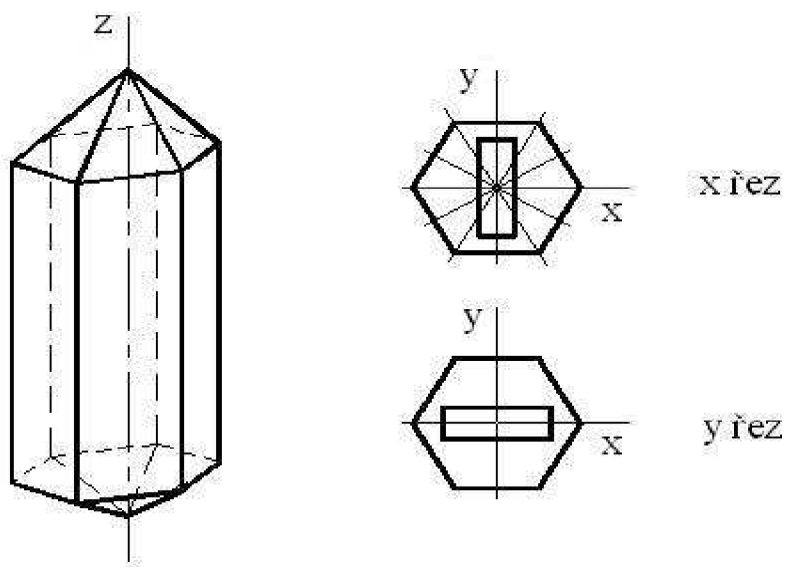
Základním prvkem krystalových mikrovah je křemenný rezonátor, který je používám pro své vynikající vlastnosti jako vysoký kvalitativní faktor Q, stabilitu, malou velikost a cenu. Materiálové vlastnosti křemenného rezonátoru jsou vysoká stabilita v čase, teplotní nezávislost pro výbrusy AT a BT v okolí pokojové teploty. Akustická ztráta i vnitřní tření jsou velmi malé, což vede ke klíčové vlastnosti křemenných rezonátorů, kterou je extrémně vysoký kvalitativní faktor Q. Krystalové mikrováhy mají tento faktor v řádech desítek tisíc.

Křemenný rezonátor funguje na principu piezoelektrického jevu [7],[8],[9]. Existuje přímý a nepřímý piezoelektrický jev. Při přímém vzniká náboj deformací krystalu, krystalové mikrováhy však využívají nepřímý piezoelektrický jev, který se projevuje deformací krystalu

po přivedení náboje. Jinými slovy se mechanickým namáháním krystal polarizuje. Přivedený náboj pak vyvolá takovou deformaci, aby náboj deformací vzniknutý byl opačné polarity než náboj přivedený. Piezoelektrický jev se vyskytuje jen u látek anizotropních, tzn. u látek, ve kterých jsou některé fyzikální vlastnosti jako modul pružnosti, rychlost světla závislé na směru. Velikost piezoelektrického jevu je funkcí směru a piezoelektrická konstanta je jiná v různých směrech.

Právě typ řezu krystalu pak závisí na vlastnostech výbrusu. Krystaly křemene mají tři osy jak je zobrazeno na obr.6. Osa Z je osa optická, osa X elektrická a osa Y mechanická. Ve směru osy Z jeví krystal rotační polarizaci. Ve směru osy Z krystal nejeví piezoelektrické vlastnosti, nicméně pokud je plocha výbrusu rovnoběžná k ose Z a zároveň kolmá na Y nebo X, výbrus má piezoelektrické vlastnosti. Vyskytují se pravotočivé a levotočivé krystaly.

Ve snaze dosáhnout co nejmenší závislosti rezonanční frekvence na okolní teplotě se v krystalových mikrováhách používají AT řezu. Tento řez je vytvořen pod úhlem  $35^{\circ}15'$  k optické ose Z krystalu.



Obr. 6 Osy křemenného krystalu

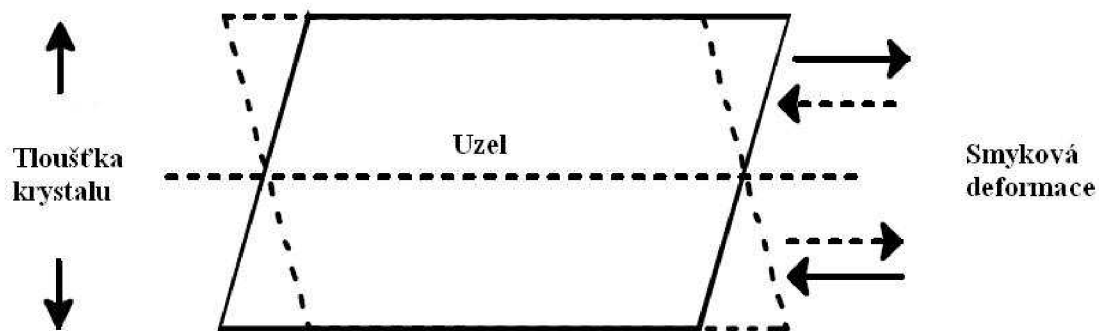
## 6.2 Sauerbreyho rovnice

Přivedení střídavého elektrického pole na křemenný krystal vede ke vzniku střídavých deformací, které působí vibrační pohyb krystalu a vznik stojatého akustického vlnění [9],[10]. To je charakterizováno úzce vymezenou rezonanční frekvencí  $f_0$  (1) při níž dochází k minimálnímu rozptylu energie charakterizovaným kvalitativním faktorem  $Q$ :

$$f_0 = \frac{\sqrt{\mu_q}}{2A\sqrt{\rho_q}} \quad (1)$$

kde  $\mu_q$  ( $\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-2}$ ) značí modul pružnosti ve smyku,  $\rho_q$  ( $\text{gcm}^{-3}$ ) vyjadřuje hustotu křemenného krystalu a  $A$  je plocha krystalu (resp. elektrod).

Existuje několik druhu oscilací závislých na symetrii krystalu, úhlu řezu a konfiguraci elektrod přivádějící elektrické pole. V QCM se nejvíce uplatňují oscilace způsobené objemovým (tloušťkovým) stříhem viz. obr.7. Takovéto destičky se získávají jako již zmíněné AT-řezy z krystalu křemene a jsou široce využívány v elektronice k udržování konstantní frekvence v oscilačních obvodech.



Obr. 7 Stříhová (smyková) deformace AT krystalu [10]

Pokud dojde k adsorpci látky na citlivé ploše (elektroda), dochází ke změně rezonanční frekvence  $f_0$  a systém funguje jako chemické mikrováhy. Přitom pokles frekvence  $\Delta f$  je přímo úměrný vzrůstu hmotnosti  $\Delta m$ . Vztah k určení  $\Delta f$  (2) lze přímo odvodit pomocí změny tloušťky oscilujícího krystalu v důsledku povlečení povrchu elektrod zkoumanou látkou

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

Základní předpoklad je, že přírůstek hmotnosti z cizího filmu je brán jako by to ve skutečnosti bylo pouze zvětšení tloušťky základního krystalu. Nanesený film je brán jako rigidní a tak tenký, že neprojevuje žádné viskoelastické chování, které by v konečném důsledku ovlivnilo rezonanční frekvenci. Výsledkem toho pak je, že do (1) může být dosazeno,

$$\Delta f = -2,26 * 10^6 \frac{f_0^2 \Delta m}{A} \quad (3)$$

a protože  $f_0$  je neměnná vlastnost krystalu, protože se užívají buď 5MHz nebo 10MHz krystaly, lze označit  $-2,26 * 10^6 f_0^2$  jako  $C_F$  a výsledkem pak je Sauerbreyho rovnice (4)

$$\Delta f = -C_F * \Delta m \quad (4)$$

$C_F$  je označován jako faktor citlivosti nebo jako Sauerbreyho konstanta a je brána jako základní vlastnost křemenného krystalu neberoucí v úvahu vlastnosti cizího filmu, tedy jeho vlastnosti jsou závislé pouze na akusticko-elastických vlastnostech krystalu. Efektivní plocha krystalu se do faktoru citlivosti nebere v úvahu, protože Sauerbreyho rovnice bere v úvahu jednotkovou plochu. Nicméně závislost změny frekvence na změně hmotnosti na plochu zvýrazňuje fakt, že do určitých mezí je faktor citlivost nezávislý na geometrii elektrod a tedy by teoreticky nepotřebovala kalibraci.

### 6.3 Rezistance

Přestože je nanesený film brán jako rigidní a neprojevuje se u něj tedy žádné viskoelastické chování, situace se dramaticky mění po ponoření krystalu do elektrolytu. Frekvence a rezistance [11] ponořeného vibrujícího krystalu závisí na viskozitě kapaliny, v tomto případě elektrolytu. Při styku krystalu s elektrolytem dochází k poklesu frekvence kmitání, tato změna je závislá na viskozitě kapaliny (elektrolytu) a na její hustotě. Vztah mezi viskozitou elektrolytu a oscilacemi krystalu nemění jen rezonanční kmitočet, zároveň má také vliv na tlumení oscilací krystalu. Výsledkem je zvýšení sériové rezistance, která je představovaná rezistancí krystalu. Změna frekvence i změna rezistance jsou důležité parametry zjišťované při elektrochemických měřeních, hlavně při měření celkové nanesené



hmoty. Změna rezistance se vypočítá podle vzorce (5), kde  $n$  vyjadřuje počet stran krystalu v kontaktu s elektrolytem,  $L_u$  představuje induktivitu rezonátoru v klidovém stavu  $\omega_s$  vyjadřuje úhlovou frekvenci oscilujícího krystalu,  $\eta_L$  vyjadřuje viskozitu elektrolytu a  $\rho_L$  představuje hustotu kapaliny.

$$\Delta R = \frac{n * \omega_s * L_u}{\pi} * \sqrt{\frac{[(2\omega_s * \rho_L * \eta_L)]}{\rho_q \mu_q}} \quad (5)$$

Při kontaktu krystalu s kapalinou nebo při chemické reakci se v dutinách a nerovnostech na povrchu krystalu mohou tyto nedokonalosti zachycovat molekuly elektrolytu a tyto molekuly pak budou kmitat se stejnou amplitudou jako povrch krystalu. Tyto zachycené molekuly budou vykazovat chování tenké vrstvy a vytvářet tak přídatnou změnu frekvence a rezistance, která není ve vzorci započítána. Konkrétně v této práci je měření závislosti změny rezistance na potenciálovém okně výhodná pro zjišťování vlivu interkalujících iontů na tlumení krystalu.

## 7. Měřící metoda

### 7.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie [12] je metoda pomocí níž se měří elektrotechnické vlastnosti elektrochromních prvků a zjišťuje se obsah analytu. Analyt se stanovuje ze změřeného napětí, proudu nebo náboje spojeného s jeho oxidací nebo redukcí. Cyklická voltametrie je metoda při níž proud prochází elektrodami. Při voltametrické analýze se sleduje závislost elektrického proudu tekoucího mezi elektrodami na potenciálu pracovní elektrody, který se mění časem. Potenciál pracovní elektrody se řídí z externího zdroje. Je-li v roztoku látka, která se při určitém potenciálu oxiduje nebo redukuje, dojde k depolarizaci elektrody a teče jí proud. Velikost odpovídajícího anodického či katodického proudu je mírou koncentrace tohoto depolyzátoru – analytu.

Existují dvě metody zapojení obvodu pro cyklickou voltametrii. Dvoubodové a třibodové. V dvoubodovém zapojení je napětí ze zdroje vkládané na pracovní a referenční elektrodu a je měřeno voltmetrem a tekoucí proud vzniklým článkem mezi pracovní a referenční elektrodou je měřen ampérmetrem. Vzhledem k tomu, že potenciál nepolarizovatelné referenční elektrody je konstantní, mění se se změnou vloženého napětí pouze potenciál pracovní elektrody.

V praxi se, ale spíše používá třibodové zapojení, které je doplněno o třetí, pomocnou elektrodu [13]. Proud teče pouze mezi pomocnou a pracovní elektrodou [13] a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a referenční elektrodou [13] za bezproudového stavu.

Zdrojem napětí v tříelektrodovém zapojení je potenciostat, který udržuje potenciál pracovní elektrody na požadované hodnotě tím, že požadovaný potenciál neustále porovnává s aktuálním změřeným potenciálem a případný rozdíl automaticky vyrovnává změnou napětí na pomocné elektrodě.

Všechny tři elektrody třibodového zapojení mají jiné vlastnosti a jsou z jiných materiálů. Pracovní elektrody bývají z tuhých materiálů (Pt, Au) nebo rtuťové. Elektrody mohou mít různý tvar. Pomocné elektrody mívají ve srovnání s pracovními elektrodami podstatně větší povrch, takže jsou prakticky nepolarizovatelné. Referenční elektrody jsou obvykle elektrodami II druhu.

### Pracovní elektrody

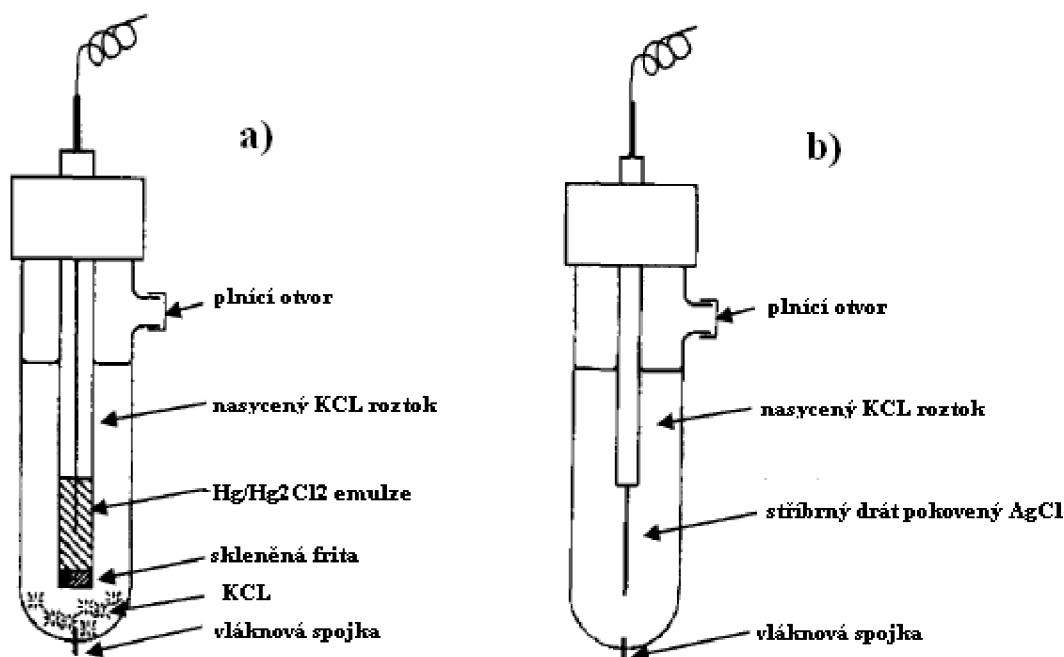
Základním kritériem pro výběr pracovní elektrody je, aby byla vyrobena z redoxně inertního materiálu minimálně v požadovaném potenciálovém rozsahu. Dále musí mít vhodný geometrický tvar. Pro rychlé voltametrické techniky je nerozšířenější planární a sférická geometrie. Materiály, z kterých jsou pracovní elektrody normálně vyrobeny jsou platina, zlato, rtuť nebo karbon. Nicméně se začínají rozšiřovat i jiné, dokonalejší materiály jako supravodiče, ale kvůli jejich mizerným chemickým a mechanickým vlastnostem nejsou široce používány.

### Referenční elektrody

Přestože je normální vodíková elektroda (NHE) nejznámější a mezinárodně přijímaná referenční elektroda, je obtížné ji sestavit, ovládat a přetvořit k praktickému použití. Pro bezvodé rozpouštědla se používají dvě nejrozšířenější elektrody:

- Nasycená kalomelová elektroda (SCE), jejíž použití je nejvhodnější v roztoku s chloridem draselným (KCL) pro zabránění vnitřnímu pronikání do bezvodého roztoku. Většinou se, ale chlorid draselný nahrazuje chloridem sodným (NaCl), protože KCL se špatně rozpouští v bezvodých rozpouštědlech.
- $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda (jednodušší varianta k  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), jako rozpouštědlo může používat stejný roztok, do kterého bude zkoumaná elektroaktivní látka přidána.

Obr. 8 ukazuje strukturu obou zmíněných elektrod



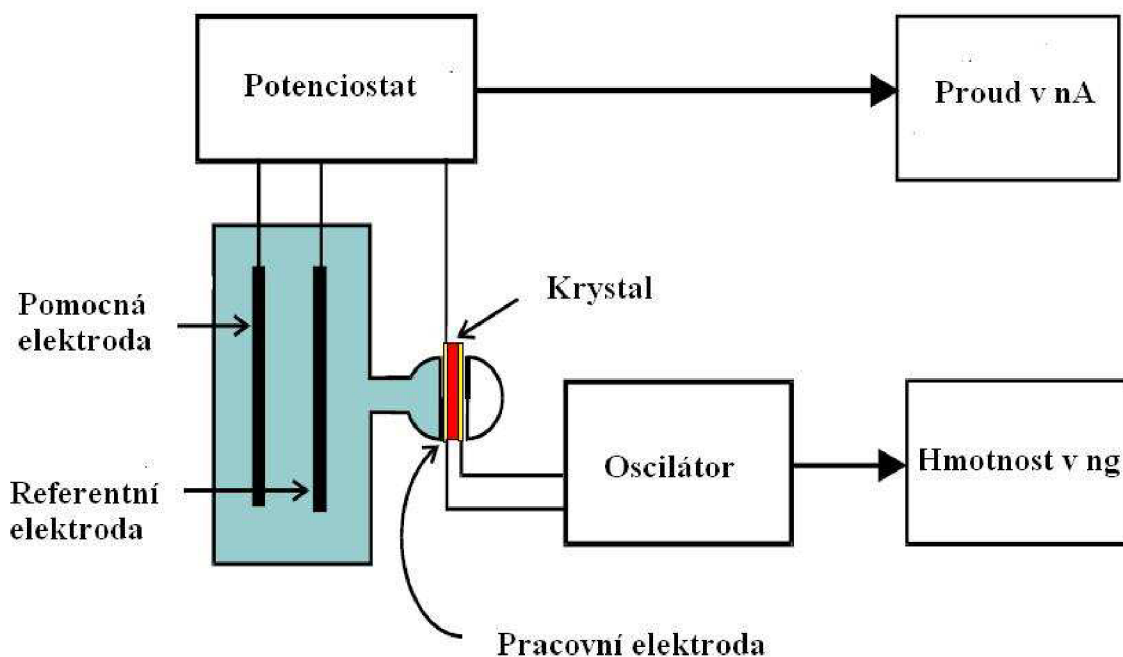
Obr. 8 a) Nasycená kalomelová elektroda b)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektroda [13]

### Pomocné elektrody

Při voltametrických měřeních je pomocná elektroda, která je přímo ve zkoumaném roztoku, většinou zhotovena z platinového drátku, který je stočený kolem pracovní elektrody. Naproti tomu, při elektrolýze za konstantního proudu je pomocná elektroda umístěna v části oddělené od zkoumaného roztoku a je obvykle vyrobena z rtuti, kde platinový drátek vytváří elektrický kontakt.

Existuje několik druhů cyklické voltametrie podle druhu použitého budicího signálu. Velice rozšířenou metodou, která byla použita i při měření, je diferenční pulsní voltametrie, při níž se potenciál lineárně s časem se měnící periodicky překládá potenciálovými pulsy o amplitudě řádově desítek mV v době trvání desítek ms.. Registruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením potenciálového pulsu a na jeho konci.

Cyklická voltametrie dovoluje ve spolupráci s krystalovými mikrováhami QCM, zároveň měřit hmotu tak i protékající proud jak ukazuje obr. 9.



Obr. 9 Zapojení pro metodu cyklické voltametrie [10]

Obr.9 zobrazuje zapojení pro měření cyklické voltametrie, kdy jako potenciostat je použit přístroj AUTOLAB a jako oscilátor jsou použity krystalové mikrováhy QCM. Hmotnost vylučovaných iontů, které se při průchodu proudem mezi pomocnou a pracovní elektrodou usadí na povrchu krystalu, lze spočítat pomocí Faradayova zákona [10],(9) o elektrolýze.

## 7.2 Faradayův zákon

Při elektrolýze na katodě se vždy vylučuje kov nebo vodík. Procesy na anodě jsou složitější – mohou se na ní též vylučovat látky, může ale docházet k rozpouštění anody. Každá vyloučená molekula přijme z katody nebo odevzdá anodě několik elektronů. K vyloučení jedné molekuly na katodě musí ionty přijmout  $\nu$  elementárních nábojů  $e$ . Jedna molekula se tedy vždy vyloučí nábojem (6):

$$Q_0 = \nu * e \quad (6)$$

Uvažujeme, že pro  $\text{Na}^+$  nebo  $\text{Cl}^-$  je  $\nu=1$  a pro  $\text{Cu}^{2+}$  je  $\nu=2$ .  $N$  molekul se vyloučí nábojem  $Q=N Q_0=N\nu e$ . Po vynásobení hmotností jedné molekuly

$$m_0 = \frac{M_m}{N_A} \quad (7)$$

kde  $M_m$  je molekulová hmotnost vyloučené látky a  $N_A$  je Avogadrova konstanta dostáváme celkovou hmotnost vyloučené látky (8):

$$m = N * m_0 = \frac{M_m}{N_A * e * \nu} Q = \frac{M_m}{F * \nu} Q \quad (8)$$

Součin  $F=N_A * e$  se pak nazývá Faradayova konstanta, která udává náboj, kterým se vyloučí 1 mol jednomocného prvku.  $F$  je pak rovno  $9,65 * 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Pokud označíme zlomek  $M_m/(F*\nu)=A$  v (8), což je elektrochemický ekvivalent látky a udává množství látky vyloučené nábojem 1 C, můžeme definovat 1. Faradayův zákon (9) elektrolýzy jako hmotnost  $m$  vyloučené látky je přímo úměrná náboji  $Q$ , který prošel elektrolytem:

$$m = A * Q = A * I * t \quad (9)$$

Tento vztah je dále klíčový pro výpočet hmotnost vyloučených iontu  $\text{Cu}^{2+}$  na povrchu Au krystalu. Dále se pak uvádí 2. Faradayův zákon elektrolýzy, který se týká elektrochemického ekvivalentu  $A$  a zní: látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní.

## 8. Měření

Cílem měření bylo studovat interkalaci iontů alkalických kovů do vrstev  $\text{WO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ , zjistit látkové množství iontů vnikajících do aktivních elektrochromních vrstev a následně ověřit naměřené hodnoty s teoretickými hodnotami vypočtenými z Faradayových vztahů. Sledovány byly průběhy molekulové hmotnosti a rezistance, které vypovídají o chování zkoumané vrstvy.

### 8.1 Kalibrace krystalových mikrovah

Pokud platí dříve zmíněná Suerbreyova rovnice (4), krystalové mikrováhy by prakticky nepotřebovaly být kalibrovány. Nicméně je vhodné si platnost této rovnice stejně jako platnost Faradayova zákona (8) ověřit. Cílem kalibrace tedy bylo ověřit správnou funkci a samotné schopnosti krystalových mikrovah.

Při měření byly použity krystalové mikrováhy QCM200, galvanostat AUTOLAB PGSTAT12 zapojený v třibodovém zapojení, který spolupracuje s výkonným softwarem GPES. Jako elektrolyt byla použita 0,1 molární sloučenina skalice modré  $\text{CuSO}_4$  spolu s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . V první řadě bylo potřeba vypočítat molární hmotnosti k určení množství skalice modré potřebné k rozpuštění ve 200ml destilované vody  $5\text{H}_2\text{O}$ .

*Výpočet molární hmotnosti  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$*

Prvek	$m_a[\text{g}]$
Cu	63,5
S	32
O	16
H	1

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 63,5 + 32 + 4 \times 16 + 5 \times 2 + 16 = 186 \text{ g}$$

Protože 186 gramů je 1 M hmotnost k rozpuštění v 1 litru destilované vody a měření probíhalo v 200 ml 0,1 M roztoku, je nutné přepočítat výsledek na požadované hodnoty.  $186 \text{ g}_{1\text{l}} \Rightarrow 37,2 \text{ g}_{200 \text{ ml}}$ . 37,2 g ovšem odpovídá 1 molárnímu roztoku, protože je ovšem zbytečné a neekonomické používat 37 g skalice modré, byl použit 0,1 molární roztok. Po následné úpravě vychází, že bylo použito 3,7 g  $\text{CuSO}_4$  v 200 ml destilované vody, do které byl navíc

přidán 1ml kyseliny H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, které má za úkol zlepšit vodivost elektrolytu, nanášivost a zabránit vzniku nečistot. Měření probíhalo s pracovní elektrodou v podobě krystalu, který měl na povrchu nanesenou vrstvu Au.

Naměřené výsledky jsou prezentovány softwarem GPES, který spolupracuje s galvanostatem AUTOLAB. Tento program zároveň pomáhá nastavovat AUTOLAB k dosažení optimálních podmínek k měření. Jeho nastavení bylo následovné.

#### Pretreatment:

First conditioning potential (V):	0,5
Duration (s):	10
Equilibration time (s):	5

#### Measurement

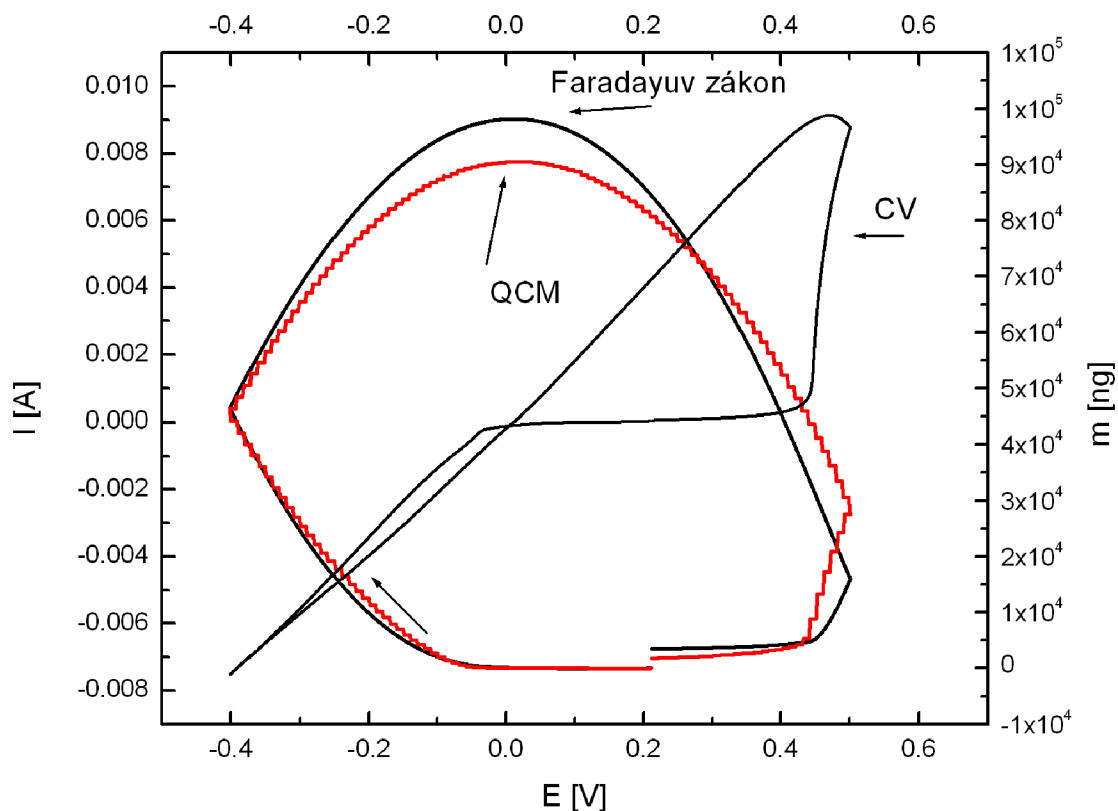
Number of scans:	3
Cell of after measurement:	x
Standby potential (V):	0

#### Potentials

Define start potential w.r.t. OCP:	x
Start potential (V):	0
First vertex potential (V):	-0,4
Second vertex potential (V):	0,5
Step potential (V):	0,00106
Scan rate (V/s):	0,01

First conditioning potential vyjadřuje počáteční potenciál předběžného či referenčního zpracování, které probíhá před samotným měřením. Duration značí délku trvání a Equilibration time představuje dobu potřebnou k nastavení počátečního potenciálu samotného měření. Number of scans vyjadřuje počet cyklů měření. Define start potential w.r.t. OCP rozhoduje zda se do počátečního potenciálu bude uvažovat i OCP (Open circuit potential) potenciál, a protože počáteční potenciál Start potential je nastaven na 0, je počáteční potenciál vyjádřen OCP. First vertex potential a Second vertex potential nastavují meze napětí, které bude připojeno na elektrody. Step potential představuje rozdíl napětí mezi jednotlivými úrovněmi převodníku napětí a podstatě vyjadřuje rozdíl napětí mez dvěma jednotlivými kroky měření. Scan rate představuje jak rychle se mění napětí v čase. Tato rychlost záleží na AD převodníku.





Obr. 10 Cyklická voltametrie Au krystalu v 0,1M  $\text{CuSO}_4$  rozpuštěné v 200 ml  $5\text{H}_2\text{O}$  při rychlosti 100 mV/s

Jak je z obr. 10 měření probíhalo v rozsahu  $-0,4$  až  $0,5$  V, během tří cyklů bylo naměřené kolem 3500 hodnot, z kterých byla pomocí Faradayova zákona (8) a Sauerbeyovy rovnice (4) vypočtena změna hmotnosti v závislosti na změně frekvence.

Teoretické předpoklady, že obě dvě křivky by měly být totožné se téměř potvrdily. Nepatrné rozdíly mohou být způsobeny nečistotami, nedokonalou (účinnost o něco nižší než 100%) elektrolýzou, případně i nedokonalou vodivostí způsobenou různými příměsemi.

## 8.2 Interkalace lithia do vrstvy WO<sub>3</sub>

Pro zkoumání vlastností interkalace iontů lithia do vrstvy WO<sub>3</sub> byl použit 0,1 molární chloristan lithný LiClO<sub>4</sub>, který je aprotický. Tato lithná sůl byla rozpuštěna v 50ml propylenkarbonátu C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> což je bezvodý elektrolyt. Nejdřív bylo potřeba vypočítat množství chloristanu lithného.

*Výpočet molární hmotnosti LiClO<sub>4</sub>*

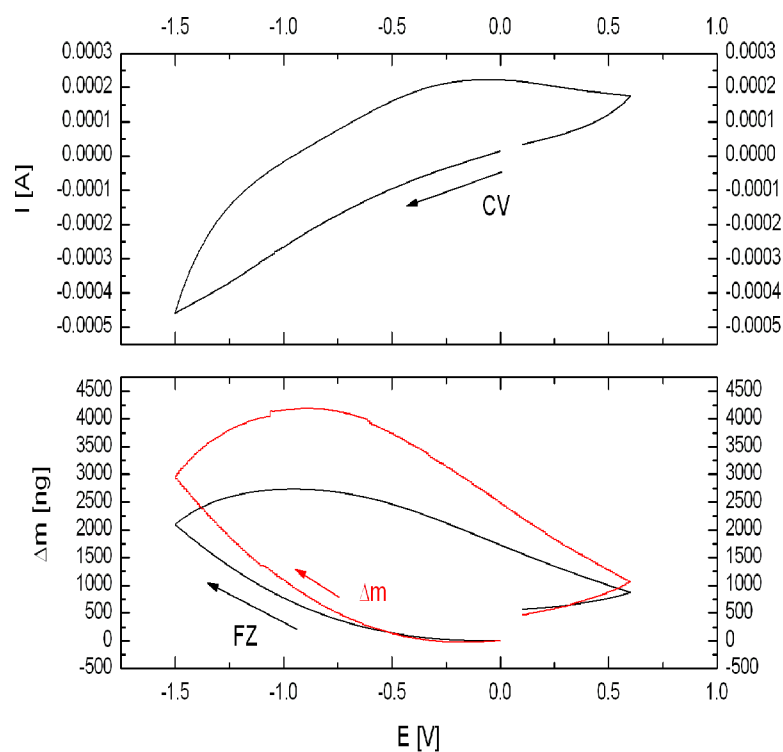
Prvek	m <sub>a</sub> [g]
Li	63,5
Cl	32
O	16

$$m_{a_{\text{LiClO}_4}} = 7 + 35 + 4 \times 16 = 106 \text{ g}$$

Protože 102 g je množství k rozpuštění LiClO<sub>4</sub> v 1M roztoku a byl použit 0,1 M roztok, logicky se uvažuje množství 10,6 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu lithného je 0,53g.

Jako referentní elektroda byla použita elektroda kadmiová Cd/Cd<sup>2+</sup>, což je speciální elektroda používaná pro aprotické prostředí. Jako protielektroda byla použita elektroda platinová.

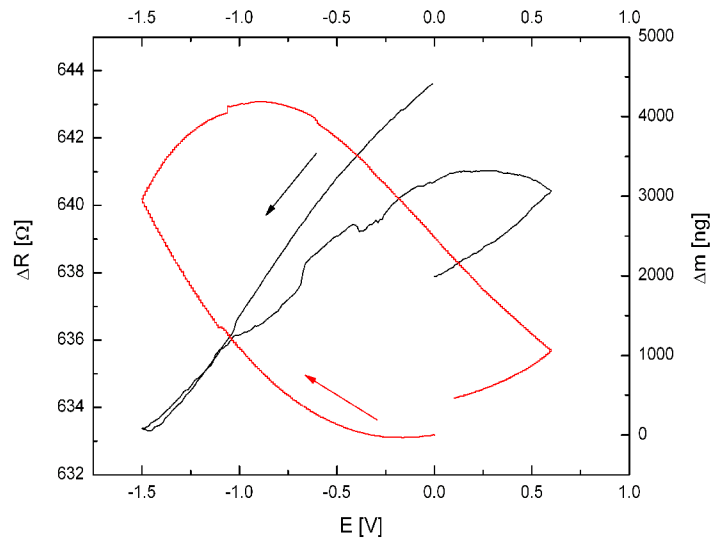
Vrstva WO<sub>3</sub> měla tloušťku 0.660 μm a byla vytvořena napařováním.



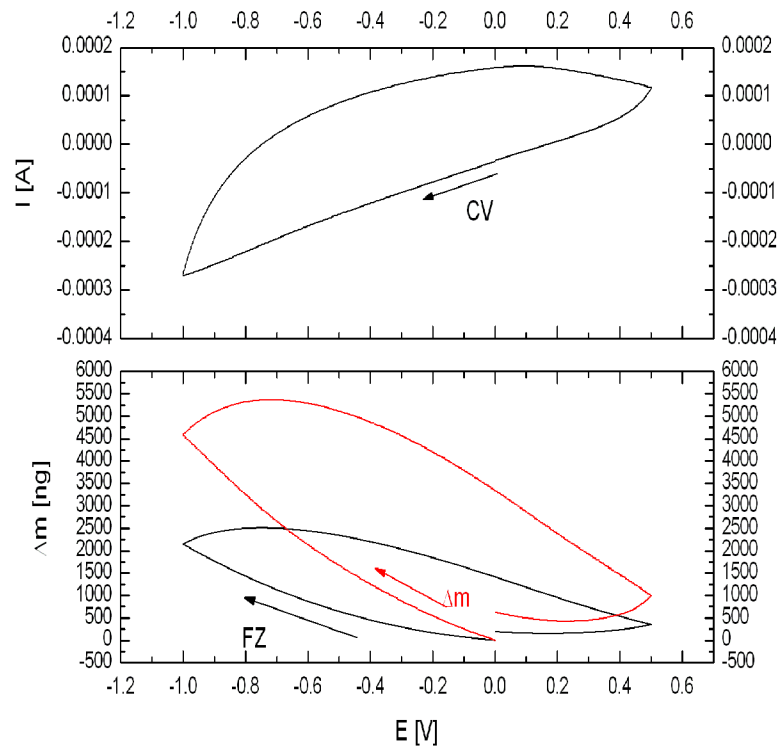
Obr. 11 Cyklická voltametrie  $\text{WO}_3$  filmu v  $0,1\text{M LiClO}_4$  rozpuštěné v  $50\text{ ml PC}$  při rychlosti  $10\text{ mV/s}$ , masogram pro změřenou hmotnost  $\Delta m$  a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona, scan 3.

Obr. 11 znázorňuje cyklickou voltametrii  $\text{WO}_3$  filmu. Měření začíná od  $0\text{ V}$  a se snižujícím se potenciálem interkalují jednomocné ionty  $\text{Li}^+$ . Vrstva  $\text{WO}_3$  se začíná postupně zabarvovat do zelena a pak přechází v tmavě černou (barva je ovlivněna barvou materiálu podkladu Au nebo Pt). Interkalované ionty se začínají deinterkalovat při zpětném návratu potenciálu kolem  $-1\text{ V}$  nezávisle na změně potenciálu při průchodu  $0\text{ V}$ . Dále je možno pozorovat, že všechny ionty lithia nedeinterkalovaly při kladném potenciálu, což může značit porušenou strukturu  $\text{WO}_3$  filmu.

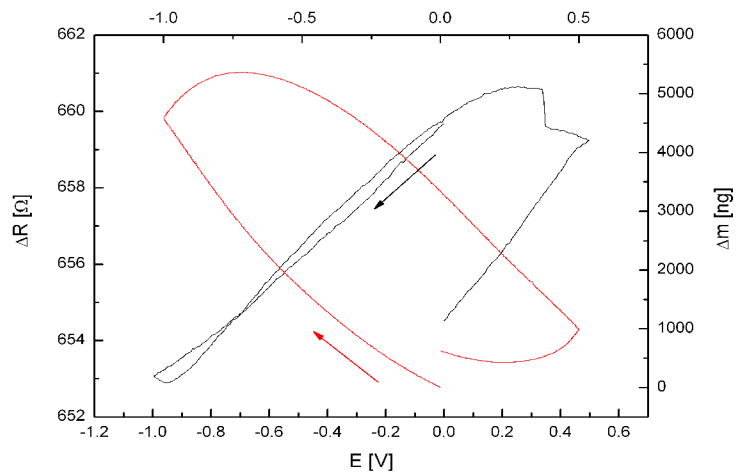
Vlivem příliš záporných potenciálů mohlo dojít k porušení struktury, která vede ke vzniku kyslíkových defektů, struktura pak vykazuje substechiometrické uspořádání. Návrat do původního stavu je možný vysušením ve vakuu při teplotě okolo  $100^\circ\text{C}$ . Tento proces trvá velmi dlouho dobu (dny) a není zcela úplný, na struktuře pak lze pozorovat změny oproti výchozímu stavu.



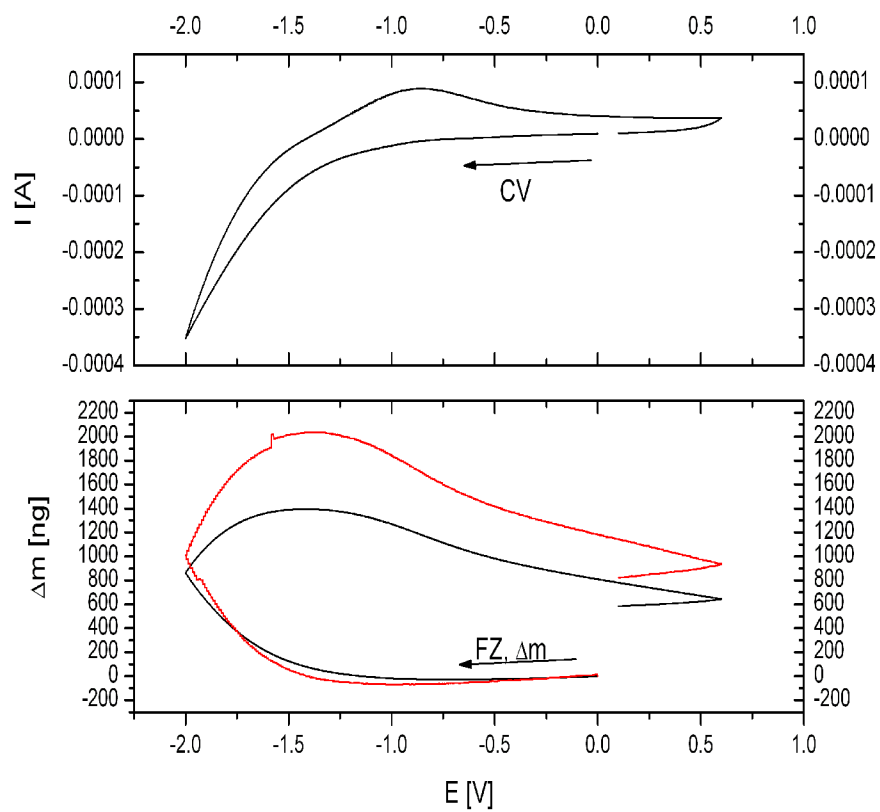
Obr. 12 Průběh rezistance  $WO_3$  filmu v  $0,1M LiClO_4$  rozpuštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $10 mV/s$  a masogram změřené hmotnosti  $\Delta m$ , scan 3



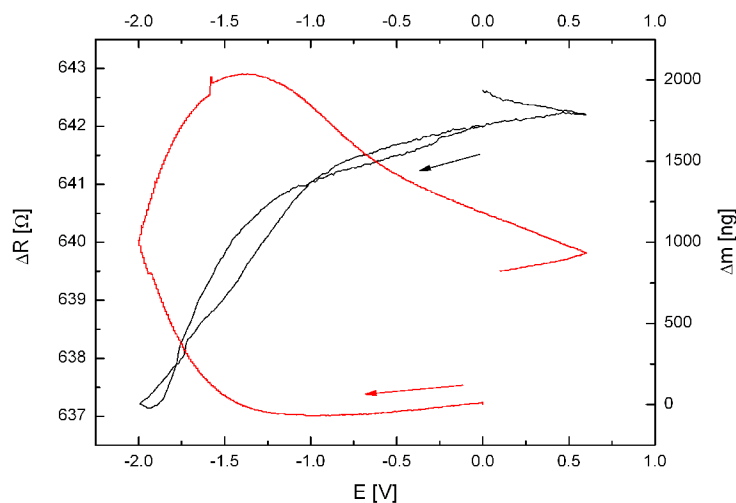
Obr. 13 Cyklická voltametrie  $WO_3$  filmu v  $0,1M LiClO_4$  rozpuštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $5 mV/s$ , masogram pro změřenou hmotnost  $\Delta m$  a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona, scan 3.



Obr. 14 Průběh rezistance  $WO_3$  filmu v  $0,1M LiClO_4$  rozpuštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $5 mV/s$  a masogram změřené hmotnosti  $\Delta m$ , scan 3



Obr. 15 Cyklická voltametrie  $WO_3$  filmu v  $0,1M LiClO_4$  rozpuštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $10 mV/s$ , masogram pro změřenou hmotnost  $\Delta m$  a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona, scan 3.



Obr. 16 Průběh rezistance  $WO_3$  filmu v  $0,1M LiClO_4$  rozpuštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $10 mV/s$  a masogram změřené hmotnosti  $\Delta m$ , scan 3

Oproti cyklické voltametrii při  $5 mV$  je při srovnání voltametrií patrná změna křivky, která se pro rychlost  $10 mV$  na obr. 15 vyznačuje daleko výraznějšími píky. Toto je jednak způsobeno zvětšením rozsahu z  $-1$  až  $0,5 V$  na  $-2,0$  až  $0,6 V$ , ale hlavně zvětšením rychlosti scanu na  $10mV$ , kdy reakce musí proběhnout rychleji.

Během začátku katodické polarizace je vidět na masogramu na obr.15 mírný pokles hmoty. Tento jev může být vysvětlen vylučováním silně adsorbovaných aniontů z povrchu elektrody působením elektrického pole na elektrolyt během polarizace. Tento jev trvá do chvíle, kdy inserce kationů do oxidu wolframu vyrovná tuto ztrátu hmoty.

Ze všech tří obrázků (11,13,15) změřených a teoretických masogramů je patrné, že interkalované ionty lithia zcela nedeinterkalovaly a na povrchu  $WO_3$  tedy zůstala nanosená vrstva při startu dalšího měřicího cyklu. Stejně tak je možno vidět, že naměřené hodnoty, následně přepočtené pomocí Saubreyovy rovnice neodpovídají teoretickému předpokladu Faradayova zákona. Toto může být způsobeno změnou  $WO_3$  na nižší oxidy kyslíku jako  $WO_{2,9}$ , kdy už se nemůže odehrát dokonalá chemická reakce. Dalším, důvodem může být fakt, že do struktury  $WO_3$  může pronikat propylenkarbonát a měnit tak relativní molární hmotnost vnikajících iontu, která je v ideálním případě 7.

Proto bylo pomocí Faradayova zákona (8) spočítána změna molekulové hmotnosti v průběhu cyklování pro všechny tři grafy. Pro větší vypovídací hodnotu byla molekulová hmotnost počítána vždy pro tři určující body podle zvoleného potenciálového okna. Jak už

bylo uvedeno výpočet molekulové hmotnosti (10) vychází z Faradayova zákona s tím rozdílem, že jako hmotnost je zde uvažována změřená hmotnost z QCM.

$$M_m = \frac{\Delta m_{QCM} * F}{Q} \quad (10)$$

Tabulka 1 pak ukazuje vypočítané hodnoty pro všechny tři potenciálové okna stejně tak jako změny molekulové hmotnosti.

Tab. 1 Vliv molekulové hmotnosti se změnou potenciálového okna

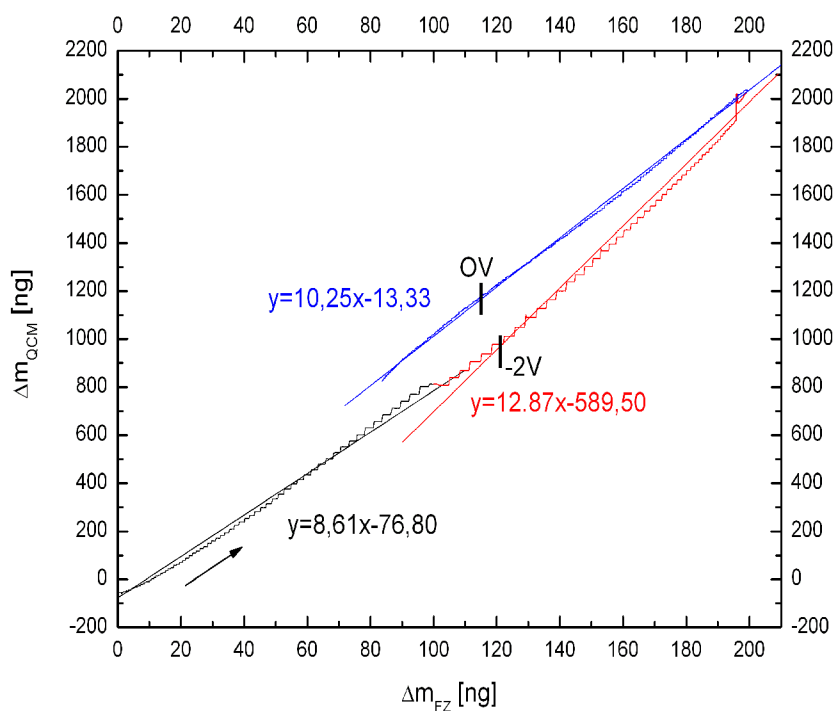
Potenciálové okno -1,5V až 0,6V			
Bod	-1,5	0	0,6
Scan 1	11,12	11,42	9,51
Scan 2	11,70	10,73	7,86
Scan 3	9,90	10,04	8,49
Potenciálové okno -1V až 0,5V			
Bod	-1,0	0	0,5
Scan 1	16,07	17,04	16,3
Scan 2	15,06	16,69	16,88
Scan 3	14,98	16,57	19,75
Potenciálové okno -2V až 0,6V			
Bod	-2.0	0	0,6
Scan 1	7,83	10,10	10,49
Scan 2	9,29	12,07	12,65
Scan 3	8,21	10,21	10,14

Největší rozdíl vypočtené molekulové hmotnosti oproti teoretické je pro nejmenší potenciálové okno (obr.13), což může znamenat, že k interkalaci majoritního množství iontů lithia dochází až při zápornějších potenciálech a větším potenciálovém okně a při takto nízkém potenciálu se více uplatňuje vnikající propylenkarbonát. Tuto domněnku by potvrzoval i fakt, že s větším záporným potenciálem se molekulová hmotnost více blíží teoretické hodnotě 7.

Z důvodu špatné průkaznosti grafu změny molekulové hmotnosti v závislosti na napětí v průběhu celého potenciálového okna kvůli mnohačetným nespojitostem byl sestrojen průběh změny molekulové hmotnosti z lineárního členu lineární regrese křivek, viz obr. 17.

Hlavním důvodem vedoucím k tomuto grafu je znázornění průběhu molekulové hmotnosti pro celý potenciálový rozsah. Jak je vidět, hodnoty z tab.1 se oproti hodnotám lineárních členů neliší až na hodnoty při právě zmiňovaném nárůstu, který je roven 10,21 pro 0 V u třetího cyklu a 12,87 pro regresi odpovídající křivky. Zbylé dvě hodnoty se téměř neliší,

tabulkové hodnoty 8,21 a 10,14 odpovídají hodnotám z regresí 8,61 respektive 10,25, což ověřuje vypočítané výsledky.



Obr. 17 Lineární regrese křivek  $\Delta m_{FZ}/\Delta m_{QCM}$  (Mm), potenciálové okno -2 až 0.6 V, scan 3

Všechny tři grafy rezistancí (12,14,16) nebyly průkazné a nebylo z nich možno odvodit závěry a jsou tu uvedeny pro ilustraci. Grafy rezistancí mají svůj význam až v druhé části interkalace do  $V_2O_5$ .

Protože struktury  $WO_3$  byly za několik posledních let již důkladně prozkoumány, zaměřuje se tato práce spíše na zkoumání vrstev  $V_2O_5$ , které ještě nejsou zcela probádané.



### 8.3 Interkalace lithia do vrstvy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

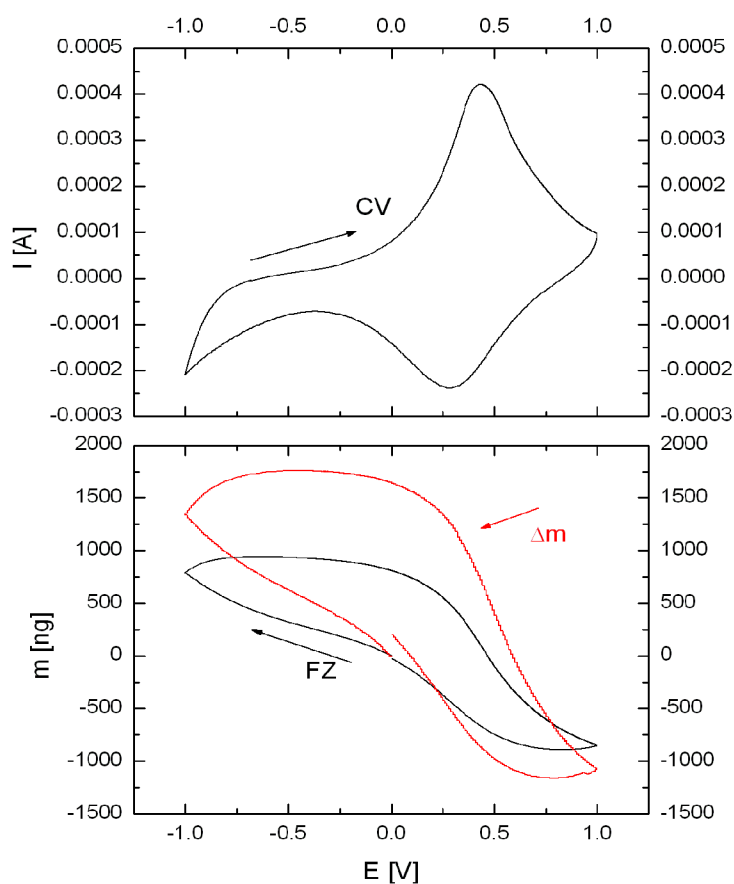
Pro zkoumání interkalace iontů lithia do vrstvy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byl použit 0,5 molární chloristan lithný LiClO<sub>4</sub>. Tato lithná sůl byla rozpuštěna v 50ml propylenkarbonátu (PC) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu lithného pro rozpuštění

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

Prvek	m <sub>a</sub> [g]
Li	7
Cl	35
O	16

$$m_{\text{LiClO}_4} = 7 + 35 + 4 \times 16 = 106 \text{ g}$$

Protože 106 g je množství k rozpuštění LiClO<sub>4</sub> v 1 M roztoku a byl použit 0,5 M roztok, logicky se uvažuje množství 53 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50ml 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byla napařena na pracovišti AVČR v Turnově, tloušťka vrstvy byla 400 nm +/- 200 nm, zdrojem pro napařování byl práškový oxid vanadu.



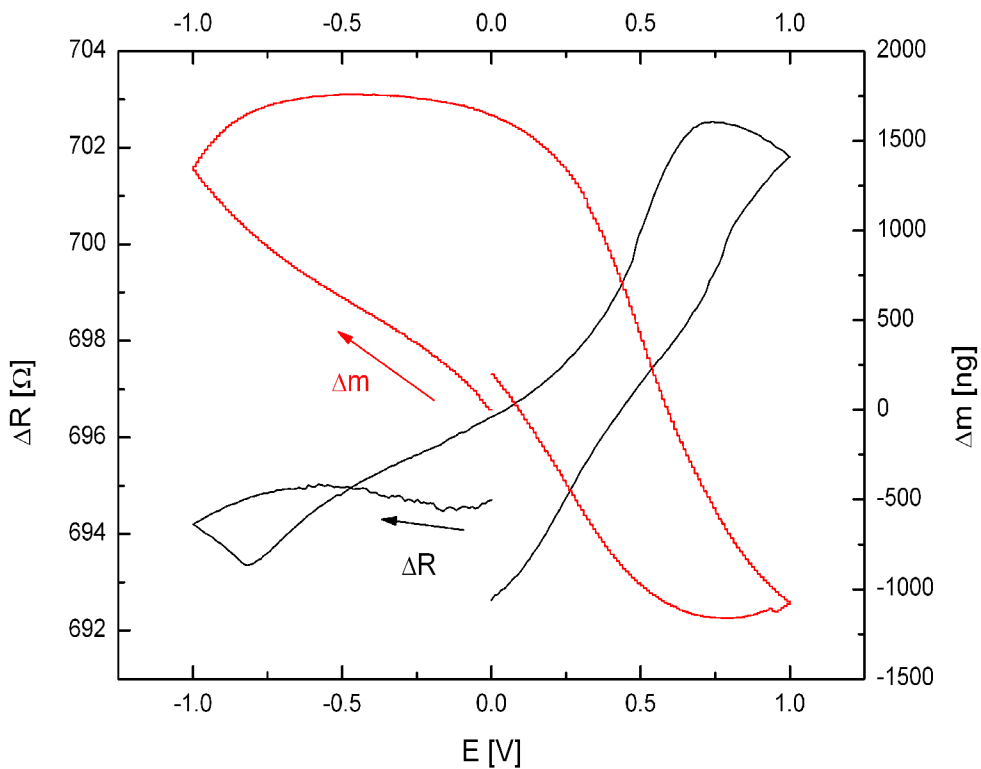
Obr. 18 Cyklická voltametrie  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s, masogram pro změřenou hmotnost  $\Delta m$  a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona, scan 10.

Na napařeném filmu  $V_2O_5$  bylo provedeno 10 cyklických měření, pro ustálení interkalovaných iontů lithia a zajištění relativní neměnnosti měření, což se, jak je později vysvětleno, ukázalo jako nutnost.

Jak je vidět z obr. 18, jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo na 0 V a pokračovalo do -1 V, dále do +1 a zpátky do 0 V. V cyklické voltametii jsou patrné 2 píky, což bylo ověřeno pomocí časové derivace průběhu, která neprokázala u lithia na rozdíl od sodíku přítomnost více píků. První pík se nachází u dopředného cyklu (anodické větve) v okolí 0,4 V, přičemž druhý pík se nachází v okolí 0,25 V u zpětného cyklu (katodické větve).

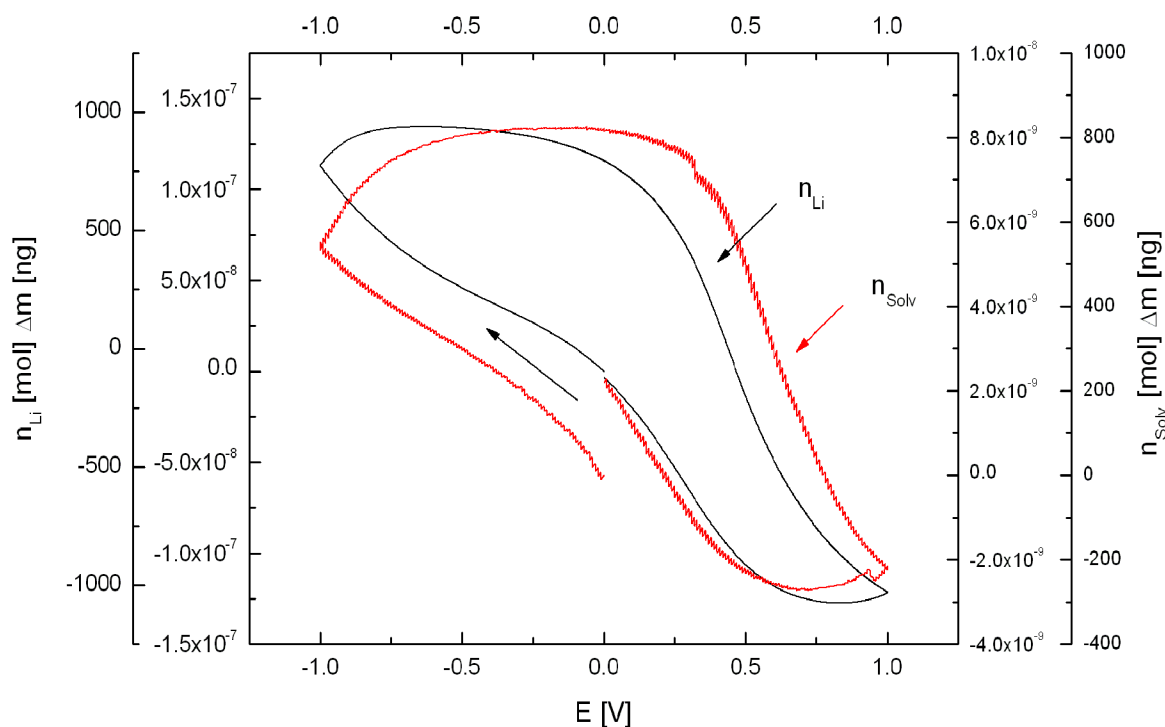
Masogram pro odpovídající cyklickou voltamerii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování. Do vrstvy  $V_2O_5$  byla změřena interkalovaná hmota o hmotnosti 1,75  $\mu\text{g}$ , zatímco výpočtem z Faradayova zákona byla zjištěna hmotnost pouze 1  $\mu\text{g}$ . Což je způsobeno tím, že výpočet hmotnosti uvažuje pouze vnikání iontů lithia a tedy počítá s ideální molekulovou

hmotností lithia  $M_m = 7$ . Neuvažuje tedy různé nečistoty, případně vnikání molekul rozpouštědla, jehož vliv je vysvětlen dále.



Obr. 19 Průběh rezistance  $V_2O_5$  filmu v  $0,5 M LiClO_4$  rozpouštěné v  $50 ml PC$  při rychlosti  $10 mV/s$  a masogram změřené hmotnosti  $\Delta m$ , scan 10.

Obr. 19 vyjadřuje průběh rezistance pro desátý cyklus  $V_2O_5$  filmu, vztažený k interkalované hmotě pro vyjádření faktu, že interkalace iontů lithia je doprovázena nárůstem rezistance a naopak. Změna  $\Delta R$   $10 \Omega$  zde odpovídá změně hmoty  $3 \mu g$ .



Obr. 20 Průběh látkového množství lithia a PC vnikajícího do  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s, scan 10.

Na obr. 20 jsou zobrazeny průběhy látkového množství lithia a propylenkarbonátu (PC) vnikajícího do vrstvy  $V_2O_5$ . Po ponoření krystalu s vrstvou  $V_2O_5$  do  $LiClO_4$  rozpuštěného 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 adsorbčními 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 ku iontovému poloměru lithia a sodíku ( $Z/r_k^2$ ), který je 1,235 respektive 0,743 [14].

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 Å.

Při změně polarity se začíná pásmo 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 Å.

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

Pro výpočet těchto grafů je uvažována pouze účast iontu Li a molekul propylenkarbonátu při interkalaci a deinterkalaci do vrstvy  $\text{V}_2\text{O}_5$ , kde celková změřená hmotnost  $\Delta m$  je vyjádřena vztahem (11):

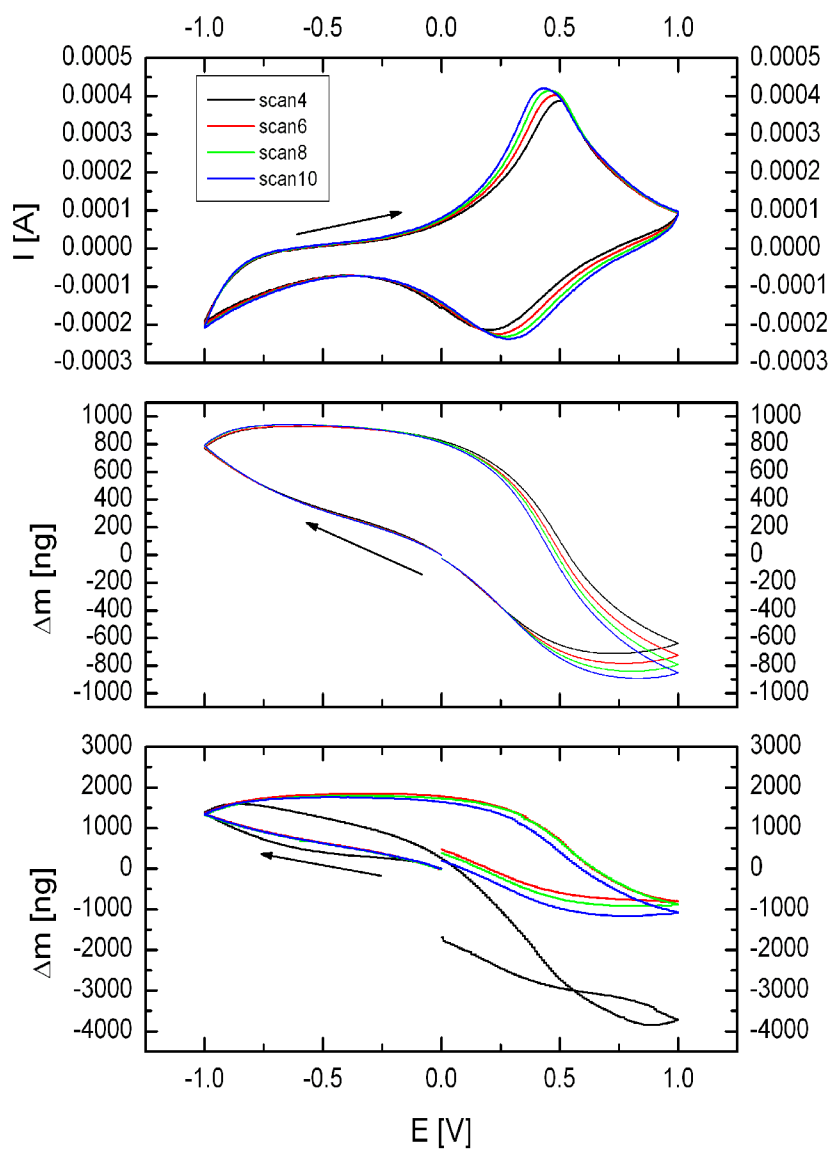
$$\Delta m = (M_{\text{Li}^+} * n_{\text{Li}^+}) + (M_{\text{solv}} * n_{\text{solv}}) \quad (11)$$

, kde  $\Delta m$  vyjadřuje celkovou změřenou interkalovanou hmotnost,  $M_{\text{Li}}$  značí molekulovou hmotnost lithia, která je v ideálním případě rovna 7,  $n_{\text{Li}}$  pak vyjadřuje látkové množství iontů lithia,  $M_{\text{Solv}}$  vyjadřuje molekulovou hmotnost propylenkarbonátu, která je pro  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  rovna 102,  $n_{\text{solv}}$  značí látkové množství propylenkrbonátu. Pro výpočet molekulového množství propylenkarbonátu je nejprve potřeba zjistit látkové množství lithia, které se účastní redoxního děje. Za předpokladu elektroneutralizačních procesů ve vrstvě  $\text{V}_2\text{O}_5$ , kdy se elektroneutralizačního procesu účastní pouze ionty lithia (sodíku), je přenesený náboj při redoxním ději možno vztáhnout na počet molů podle vztahu (12):

$$n_{\text{Li}} = -\frac{q}{F} \quad (12)$$

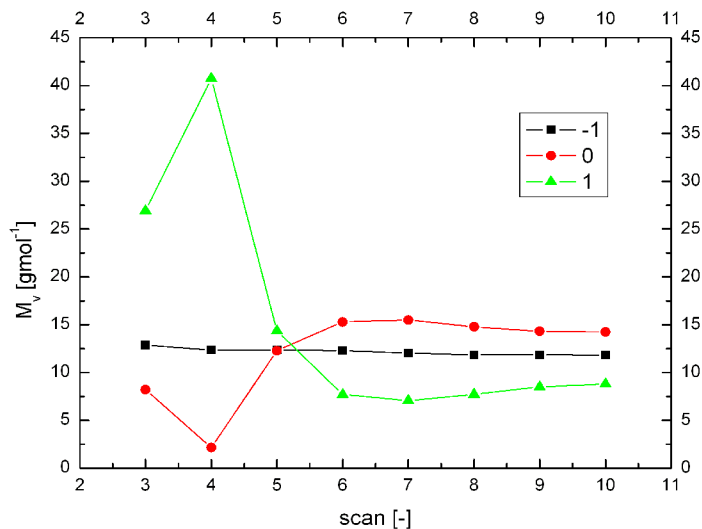
, kde  $q$  vyjadřuje celkový přenesený náboj a  $F$  je Faradyova konstanta. Výsledné látkové množství rozpouštědla (propylenkarbonátu) se pak spočítá dosazením (11) do (12) a dostaneme vztah (13) pro látkové množství propylenkarbonátu:

$$n_{\text{Solv}} = \left(\frac{\Delta m}{M_{\text{Solv}}}\right) + \left(\frac{M_{\text{Li}} + q}{M_{\text{Solv}} F}\right) \quad (13)$$



Obr. 21 Cyklická voltametrie  $V_2O_5$  filmu v  $0,5\text{ M LiClO}_4$  rozpuštěné v  $50\text{ ml PC}$  při rychlosti  $10\text{ mV/s}$ , masogram přepočtený pomocí Faradayova zákona z CV a změřený masogram  $\Delta m$ , scan 4,6,8,10.

Obr. 21 znázorňuje průběh změny cyklické voltametrie a masogramů v průběhu cyklování od cyklu 4 po cyklus 10, první dva cykly nebyly uvažovány, protože u nich dochází k formování hmoty ve struktuře, což je ostatně vidět i u čtvrtého cyklu pro masogram  $\Delta m$ . V průběhu cyklování je vidět posun jednotlivých píků.

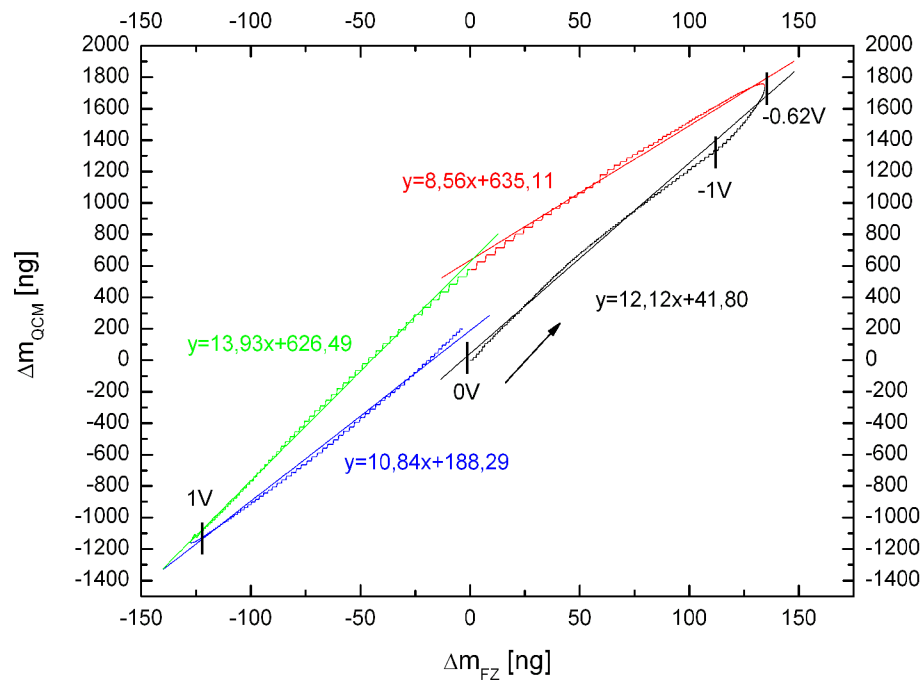


Obr. 22 Průběh změny molekulové hmotnosti pro cykly 3-10  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s

Z důvodů ověření zda do vrstvy  $V_2O_5$  vnikají spolu s lithiem i jiné objekty, zejména nečistoty a rozpouštědlo byly spočítány molekulové hmotnosti pro tři různé určující body, pro zajištění větší vypovídací hodnoty výpočtu. První dva cykly nebyly brány v úvahu, protože u nich dochází k formování struktury a nejsou ustáleny. Z vypočtených výsledků je však zřejmé, že k formování struktury dochází až do pátého cyklu, od tohoto cyklu, je vidět, že se trend ustálil a byl pro všechny tři body stejný, což dokazuje i Tab. 2. Dále bylo zjištěno, že do vrstvy vnikají i jiné objekty, protože molekulová hmotnost byla v rozmezí 8-15, pro různé body, přičemž kladně stanovený body 1,0 V se zdá být nejpřesnější vzhledem k molekulové hmotnosti lithia, která je 7.

Tab. 2 Molekulové hmotnosti  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s pro různé body

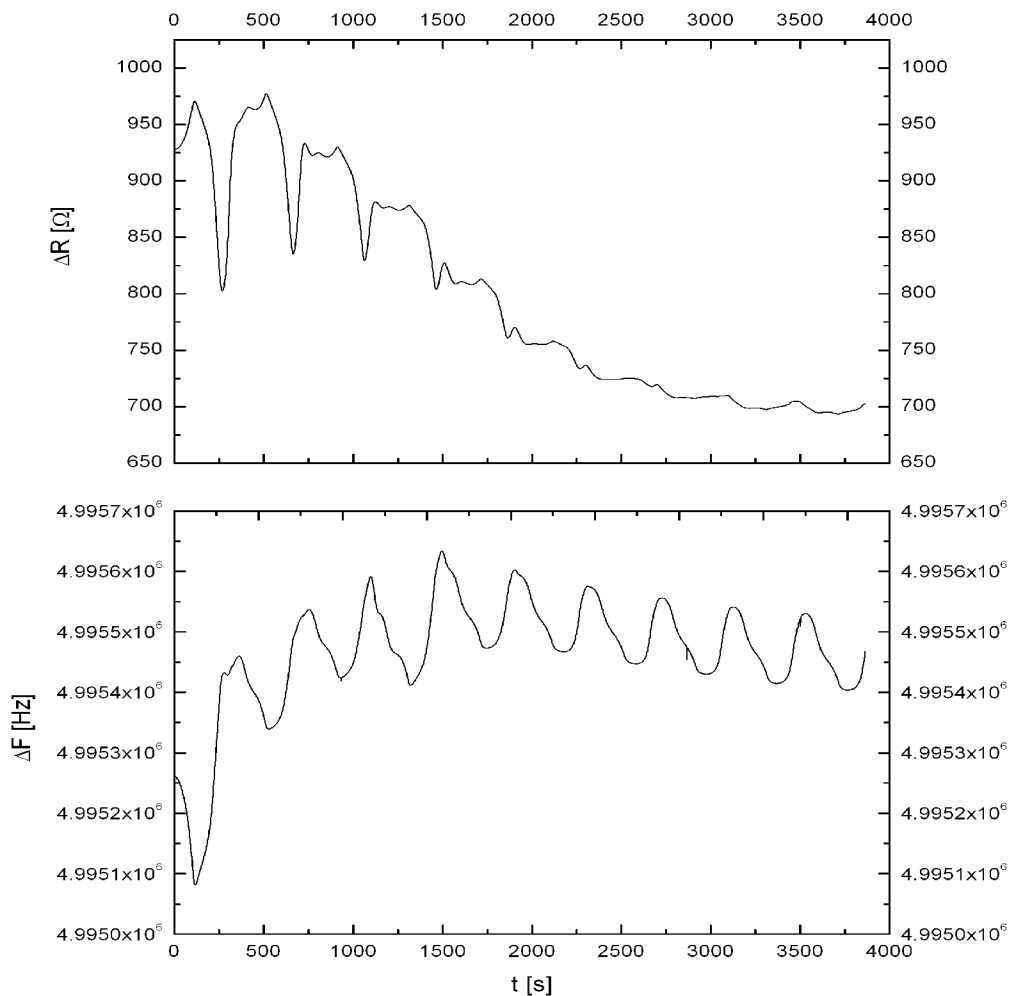
Stanovený bod	-1,0 V	0,0 V	1,0 V
Číslo cyklu	Mm [gmol <sup>-1</sup> ]	Mm [gmol <sup>-1</sup> ]	Mm [gmol <sup>-1</sup> ]
3	12,87	8,21	26,62
4	12,34	2,15	40,76
5	12,34	12,28	14,36
6	12,28	15,29	7,7
7	12,02	15,49	7,06
8	11,85	14,78	7,71
9	11,85	14,31	8,5
10	11,81	14,23	8,8



Obr. 23 Lineární regrese křivek  $\Delta m_{FZ}/\Delta m_{QCM}(Mm), V_2O_5$  film v  $0,5 M LiClO_4$ , scan 10

Obr.23 znázorňuje lineární regresi křivky  $\Delta m_{FZ}/\Delta m_{QCM}$ , kdy lineární člen vyjadřuje hodnotu molekulové hmotnosti ( $Mm$ ) v průběhu cyklu. Graf byl sestaven, protože prostý průběh molekulové hmotnosti v závislosti na potenciálu vykazuje mnohočetné nespojitosti stejně jako v případě  $WO_3$ . Graf pomáhá lépe zobrazit změny molekulové hmotnosti než prosté počítání hmotnosti z několika bod, viz. tab.2. Do hodnoty  $-1 V$  je molekulová hodnota z lineární regrese shodná s vypočtou hodnotou v tabulce (12,12 a 11,81). Avšak při zvyšování potenciálu se molekulová hodnota snižuje na 8,56, což tabulka nezohledňuje a až v oblasti kolem  $0V$  se molekulová hmotnost zvýší na 13,93 podle lineární regrese, která odpovídá 14,23 z tabulky. Při opětovném snižování potenciálu z  $-1 V$  na  $0 V$  se molekulová hmotnost opět snižuje na 10.84, tato hodnota se mírně odchyľuje od molekulové hmotnosti 8,8 z tabulky.



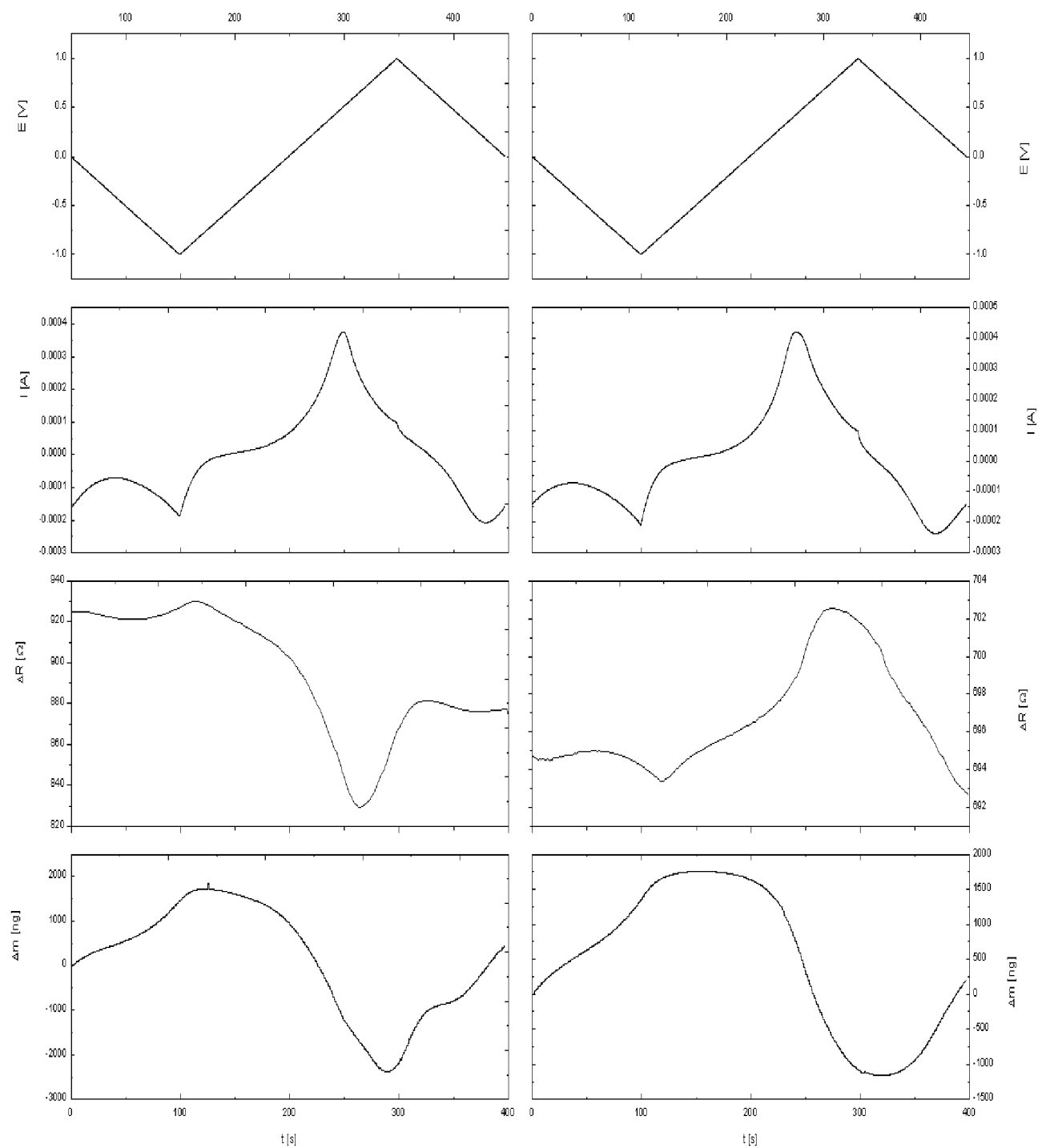


Obr. 24 Průběh  $\Delta R$  a  $\Delta F$   $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s v závislosti na čase, scan 1-10

Z obr. 24, který vyjadřuje průběh změn rezistance a kmitočtu v průběhu sledu všech cyklů je ve srovnání s  $NaClO_4$  vidět, že  $\Delta F$  má opačný tvar připomínající obrácené písmeno U s maximem okolo pátého až šestého cyklu. Průběh rezistance pak není tak periodický jako u  $NaClO_4$  a změny postupně klesají až na hodnotu cca 10  $\Omega$  u cyklu číslo 10 jak už bylo ukázáno dříve na obr. 19. Další anomálií oproti  $NaClO_4$  je velký rozptyl rezistance. 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 rezistance vyvolávají. Po počátečním ustálení je již maximální změna během jediného cyklu rovna hodnotě 10  $\Omega$  pro lithium u desátého cyklu a pro sodík 5  $\Omega$  taktéž u desátého cyklu.

Změna delta R indikuje mechanické změny uvnitř nanosené vrstvy. Jde vlastně o ztrátu mechanické energie při nárůstu rezistance, 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 rezistance by mohl indikovat změnu ve složení nanosené 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. 25 Srovnání CV,  $\Delta R$  a masogramu  $\Delta m$  pro třetí (levý) a desátý (pravý) scan pro  $V_2O_5$  film v 0,5 M  $LiClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/sv závislosti na čase.

Na obr. 25 je zajímavé sledovat, že u třetího cyklu klesá změna rezistance při deinterkalaci iontů, zatímco u desátého cyklu je to naopak a rezistance při deinterkalaci stoupá. Protože  $V_2O_5$  má vrstevnatou strukturu, dochází ke „zpevnění“ dvou kmitajících vrstev díky interkalujícím iontům, které vnikají do mezivrstevných dutin a celá vrstva začíná kmitat. Kmitání však neprobíhá ve fázi s krystalem a je opožděno. To přispívá k tomu, že toto kmitání má zásadní vliv na rezistanci celého krystalu. Při deinterkalaci se pak do celkové rezistance tento efekt nezapojuje a rezistance klesá.

## 8.4 Interkalace sodíku do vrstvy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

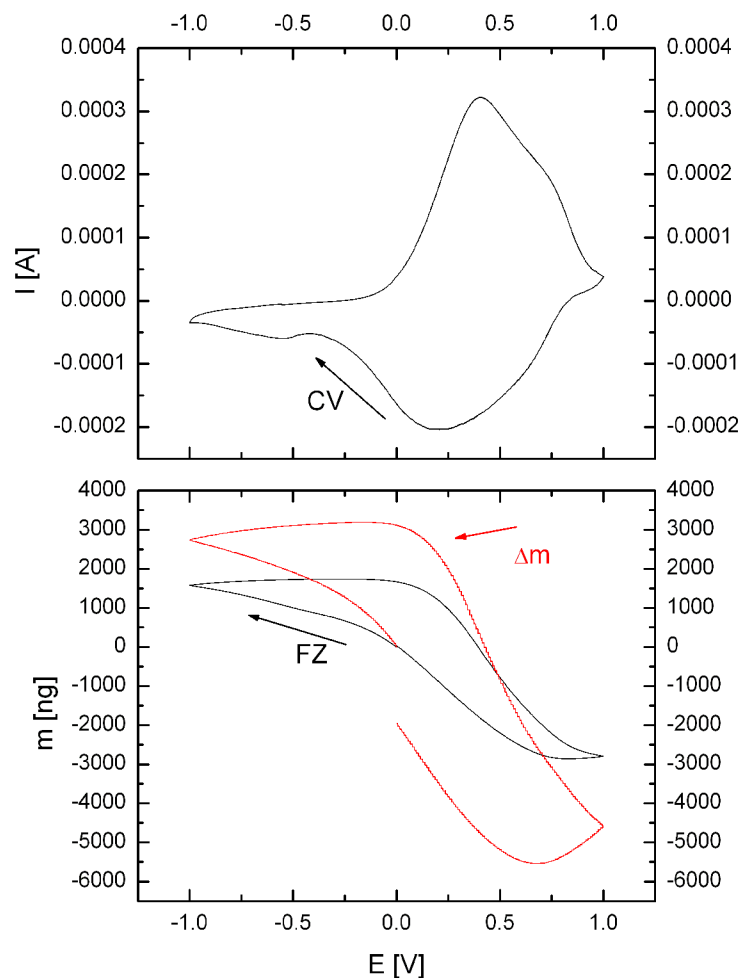
Pro zkoumání interkalace iontů sodíku do vrstvy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byl použit 0,5 molární chloristan sodný NaClO<sub>4</sub>. Tato sodná sůl byla rozpuštěna v 50 ml propylenkarbonátu (PC) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Nejdříve bylo potřeba vypočítat množství chloristanu sodného pro rozpuštění

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

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

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

Protože 122 g je množství k rozpuštění NaClO<sub>4</sub> v 1 M roztoku a byl použit 0,5 M roztok, logicky se uvažuje množství 61 g na 1 litr. Nicméně bylo použito pouze 50ml propylenkarbonátu, takže výsledné množství chloristanu sodného je 3,05g. Jako referentní elektroda byla použita elektroda Ag/AgCl, jako protielektroda pak elektroda platinová. Byla použita stejná vrstva jako v případě LiClO<sub>4</sub>.



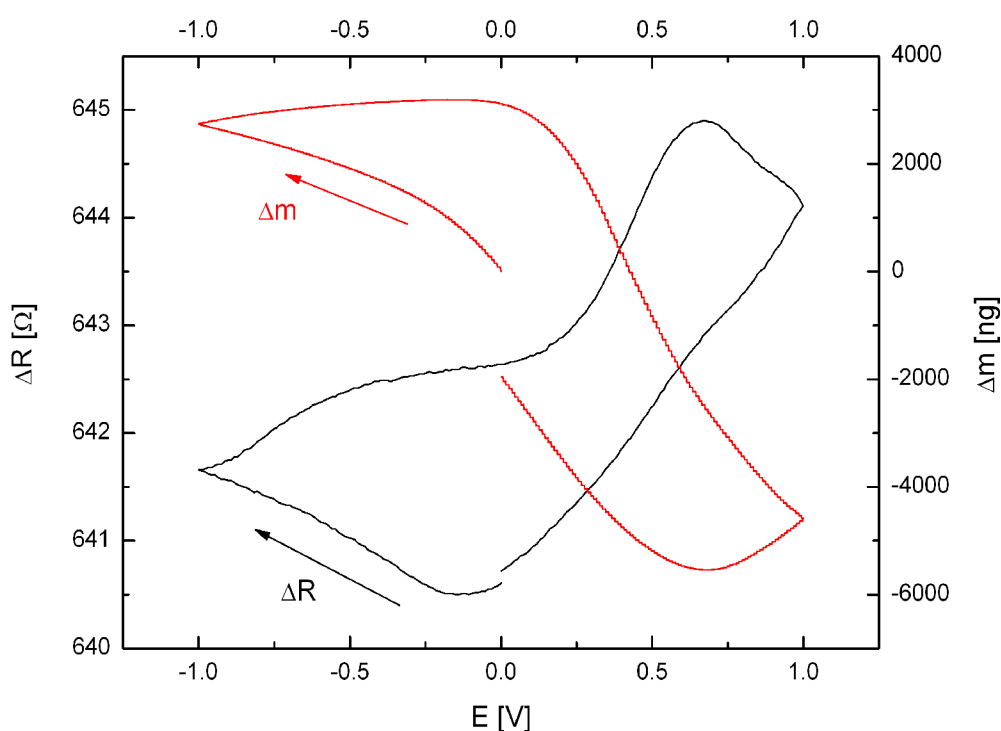
Obr. 26 Cyklická voltametrie  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s, masogram pro změřenou hmotnost  $\Delta m$  a přepočtenou hmotnost pomocí Faradayova zákona, scan 10.

Na napařeném filmu  $V_2O_5$  bylo provedeno 10 cyklických měření, pro ustálení interkalovaných iontů sodíku a zajištění relativní neměnnosti měření, což se, jak je později vysvětleno, ukázalo jako nutnost.

Jak je vidět z obr. 26, jednotlivé cykly byly prováděny v potenciálovém okně, které začínalo na 0 V a pokračovalo do  $-1$  V, dále do  $+1$  a zpátky do 0 V. V cyklické voltametii jsou patrné 4 píky, jejichž přítomnost byla ověřena pomocí časové derivace průběhu. První pík se nachází kolem  $-0,4$  V, druhý pík je v okolí 0,4 V, třetí pík se nachází v oblasti 0,7 V a poslední pík se nachází kolem 0,25 V. Přítomnost více anodických a katodických píků je podle [15] vysvětlena pomocí modifikací ve struktuře, respektive modifikací v elektronových stavech ve vodivostním pásu, což dovoluje interkalaci a deinterkalaci více iontů sodíku do různých oblastí pro kompenzaci náboje.

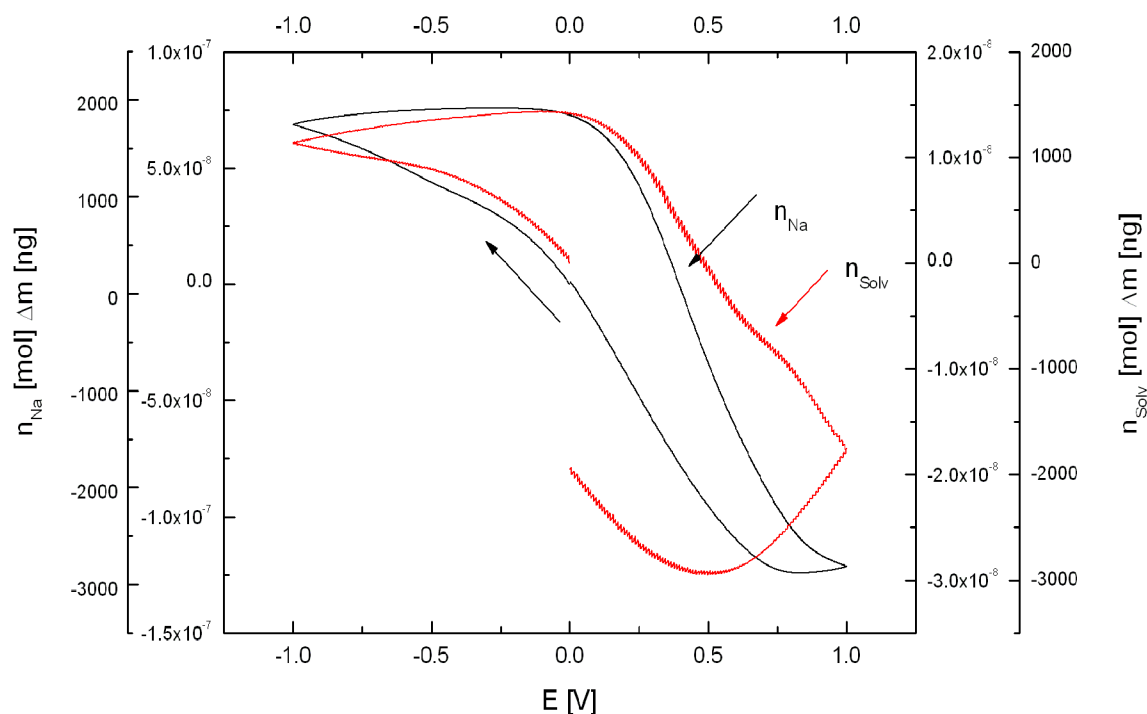
Masogram pro odpovídající cyklickou voltametrii vyjadřuje hmotnostní nárůst při cyklování. Stejně jako v případě chloristanu lithného si křivky vypočtené a změřené hmotnosti neodpovídají, což je způsobeno vnikáním i ostatních látek, nejen iontů sodíku, jako v případě lithia, zejména rozpouštědla. Zároveň je vidět, že hmotnost interkalované hmoty (3,5  $\mu\text{g}$ ) je jednou větší než v případě chloristanu lithného, což je důsledkem vyšší molekulové hmotnosti sodíku, která je u sodíku 23.

Stejně jako při interkalaci lithia do vrstvy  $\text{V}_2\text{O}_5$  ani u sodíku nedochází k barevné změně vrstvy.



Obr. 27 Průběh rezistance  $\text{V}_2\text{O}_5$  filmu v 0,5 M  $\text{NaClO}_4$  rozpuštěné v 5 0ml PC při rychlosti 10 mV/s a masogram změřené hmotnosti  $\Delta m$ , scan 10

Obr. 27 vyjadřuje průběh rezistance pro desátý cyklus  $\text{V}_2\text{O}_5$  filmu, vztažený k interkalované hmotě pro vyjádření faktu, že interkalace iontů lithia je doprovázena nárůstem rezistance a naopak. Změna  $\Delta R$  5  $\Omega$  zde odpovídá změně hmoty 9,5  $\mu\text{g}$ . Dále je vidět, že masogram není zcela reverzibilní (graf se neuzavírá) a dochází ke ztrátě hmotnosti. Tomuto trendu odpovídá i průběh rezistance.

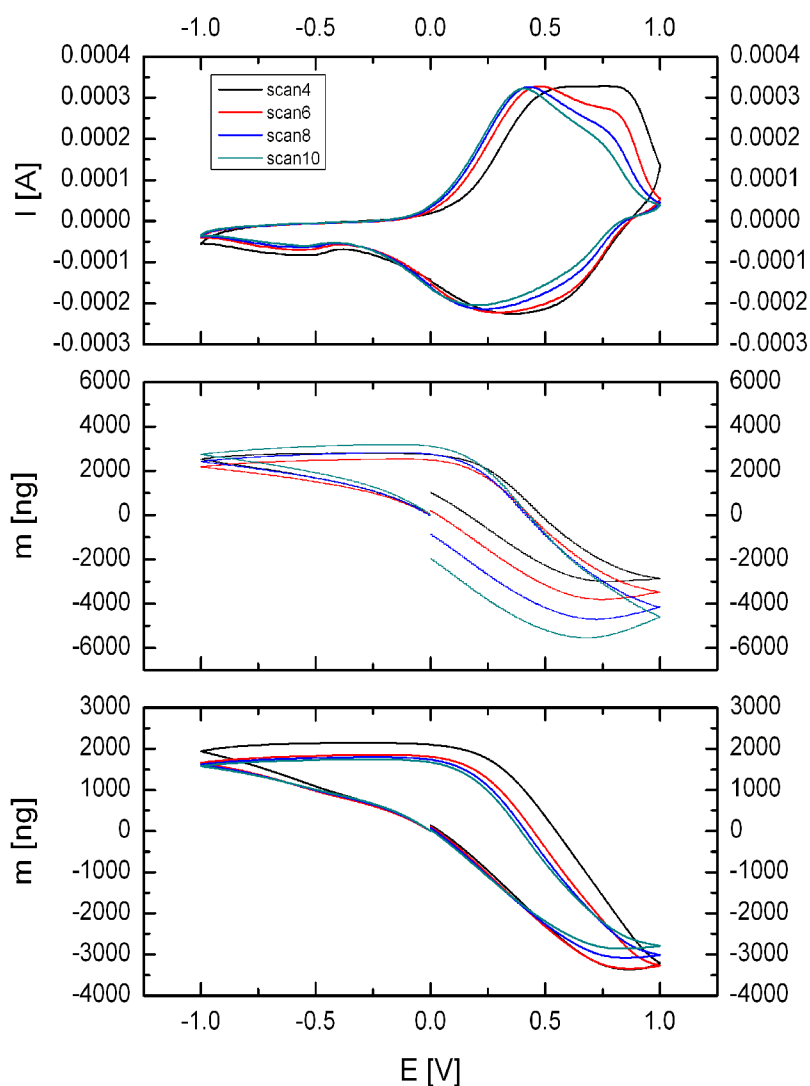


Obr. 28 Průběh látkového množství lithia a PC vnikajícího do  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s, scan 10

Na obr. 28 jsou zobrazeny průběhy látkového množství lithia a propylenkarbonátu (PC) vnikajícího do vrstvy  $V_2O_5$ . Reakce probíhající na povrchu krystalu a uvnitř jsou totožně jako v případě  $LiClO_4$ . 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 vázány na sodík. Množství vnikajícího propylenkarbonátu je pak závislé na velikosti iontového poloměru, který je pro sodík 0,98 Å.

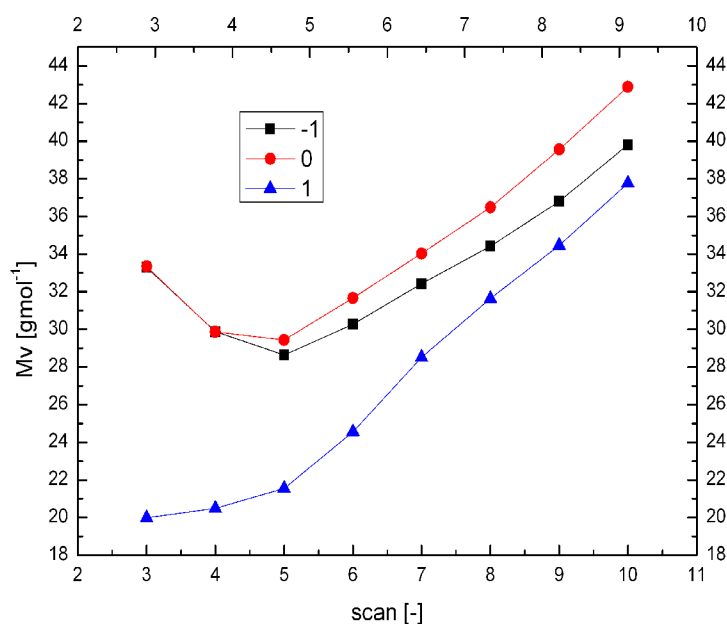
Na rozdíl od lithia však propylenkarbonát zůstává v dutinách krystalu, což je patrné z toho, že se graf pro rozpouštědlo neuzavírá. Toto může být způsobeno strukturálními změnami v krystalu, kdy dochází v krystalu k roztahování rovin a vlivem interkalace pak ke změně valence vanadu z pětimocného na čtyřmocný a dochází k vnikání většího množství propylenkarbonátu, což je v souvislosti s molekulovou hmotností znázorněno v tab. 3. Grafy byly spočteny pomocí stejných rovnic jako v případě lithia (11),(12),(13).





Obr. 29 Cyklická voltametrie  $V_2O_5$  filmu v  $0,5\text{ M NaClO}_4$  rozpuštěné v  $50\text{ ml PC}$  při rychlosti  $10\text{ mV/s}$ , změřený masogram  $\Delta m$  a masogram přepočtený pomocí Faradayova zákona z CV, scan 4,6,8,10

Obr. 29 znázorňuje průběh změny cyklické voltametrie a masogramů v průběhu cyklování od cyklu 4 po cyklus 10, první dva cykly nebyly uvažovány, protože u nich dochází k formování hmoty ve struktuře. V průběhu cyklování je vidět posun jednotlivých píků. Dále je také patrné, že hmota není zcela reverzibilní (graf se neuzavírá) a dochází ke ztrátě hmotnosti, což při přepočtu z CV není patrné. Tato změna nastává v oblasti kladných potenciálů, kdy dochází k deinterkalaci iontu Na ven z vrstvy.

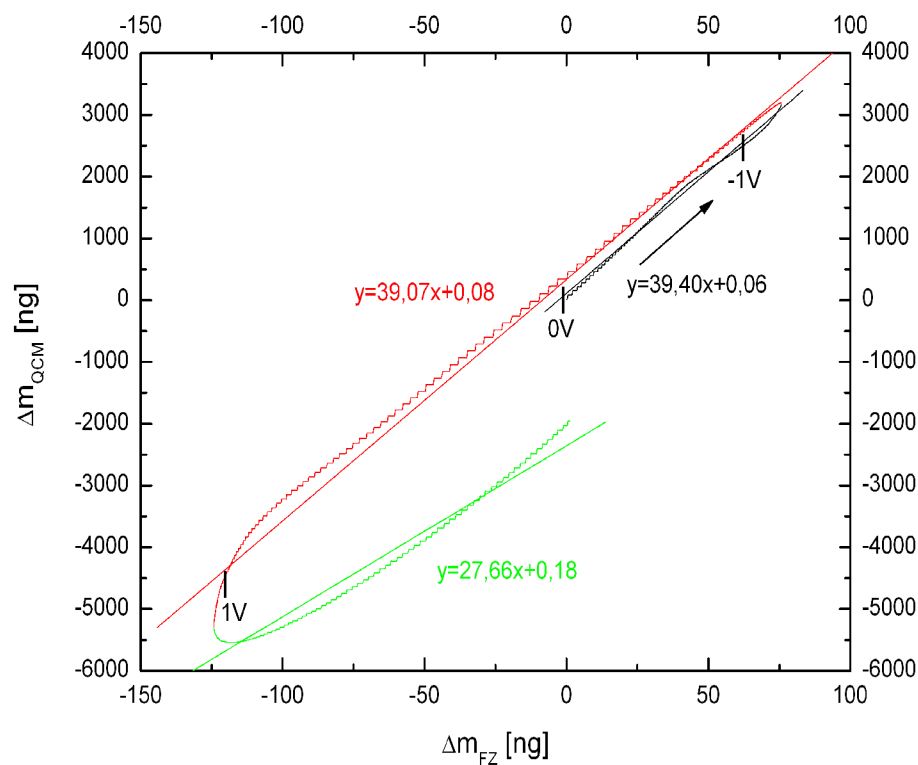


Obr. 30 Průběh změny molekulové hmotnosti pro cykly 3-10  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 5 0ml PC při rychlosti 10 mV/s

Stejně jako u chloristanu lithného i u sodíku byl zjišťován trend změny molekulové hmotnosti vnikajících látek pro tři různé potenciály, při kterých byl proveden přepočítaný CV na hmotnostní změny pomocí Faradayova zákona. První dva cykly nebyly brány v úvahu, protože u nich dochází k formování struktury a nejsou ustáleny. Z vypočtených výsledků je vidět, že s přibývajícím cykly se molekulová hmotnost zvětšuje od ideálního čísla 23 a nedochází tak k ustálení jako v případě chloristanu lithného, což dokazuje i Tab. 3, přesto, že trend se zdá být stabilní s postupným nárůstem. Toto může být způsobeno nárůstem velikosti dutin ve struktuře krystalu z přibývajícím cykly, tedy strukturálními změnami. Ve srovnání se stejným grafem pro lithium je patrná větší spoluúčast solventu, kdy se pro desátý cyklus u lithia liší hodnota od ideální (7) o 25-100% pro 10. cyklus a o 65-85% pro sodík (23).

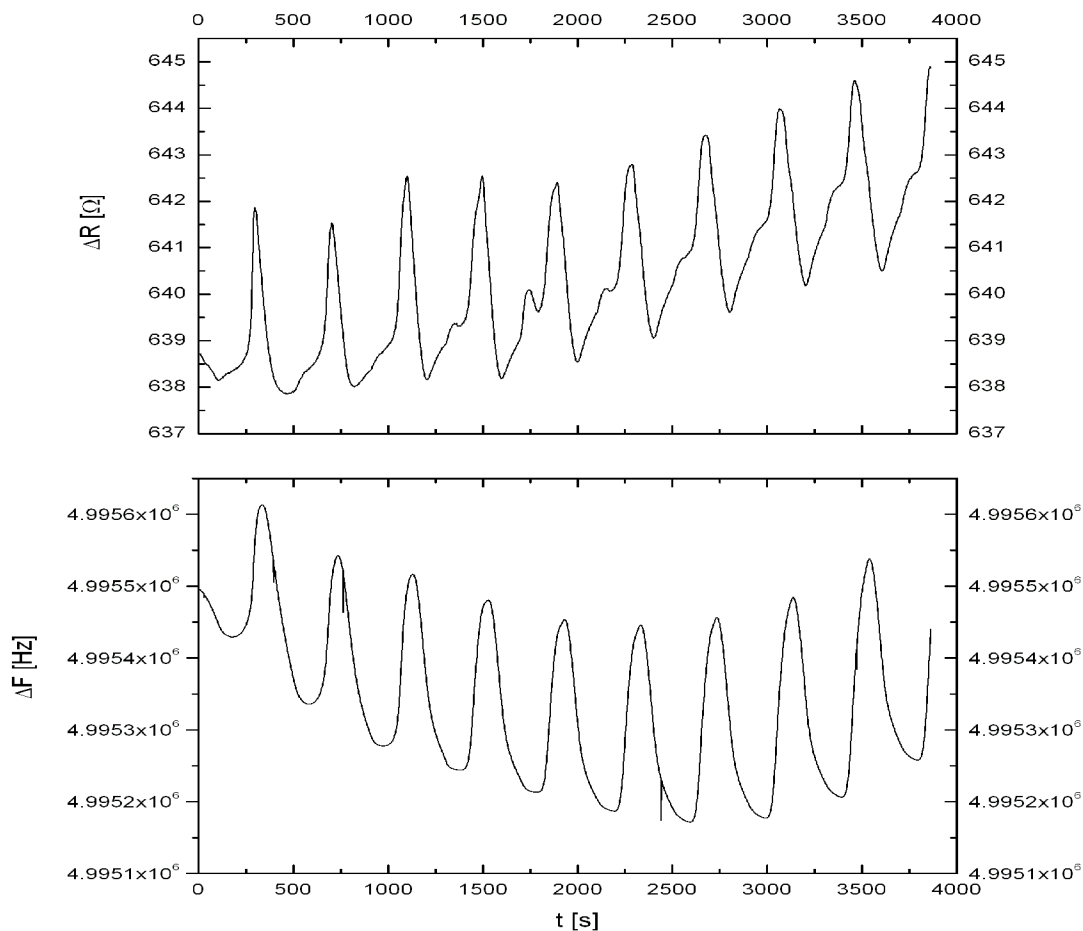
Tab. 3 Molekulové hmotnosti  $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 5 0ml PC při rychlosti 10 mV/s pro různé body

Stanovený bod	-1,0 V	0,0 V	1,0 V
Číslo cyklu	Mm [gmol <sup>-1</sup> ]	Mm [gmol <sup>-1</sup> ]	Mm [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. 31 Lineární regrese křivek  $\Delta m_{FZ}/\Delta m_{QCM}$  (Mm),  $V_2O_5$  filmu v  $0,5M NaClO_4$ , scan 10

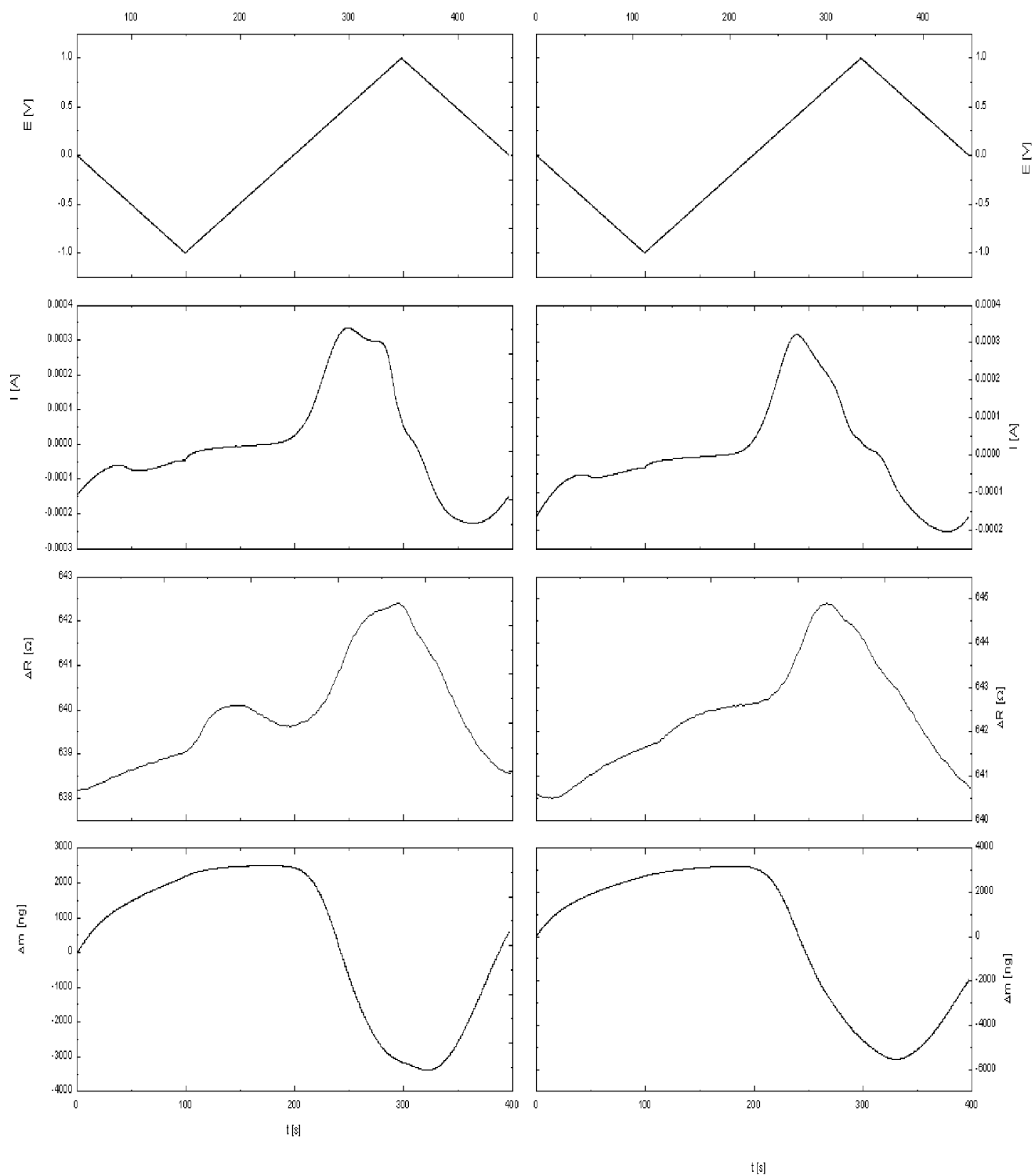
Obr. 31 stejně jako v případě lithia doplňuje tab.3 a dává možnost aproximovat průběh molekulové hmotnosti na celý průběh měřených potenciálů, jejichž hodnoty jsou orientačně uvedeny v grafu. Je vidět, že z počátku do hodnoty  $-1$  V odpovídá lineární člen vypočtené hodnotě z tabulky (39,40 a 39,81). Následné hodnoty jsou už od sebe mírně vzdáleny (39,07 a 42,89), což je hlavně způsobeno nesymetrickým rozmístěním napěťových bodů v závislosti na lineární regresi. Toto, však potvrzuje fakt, že od hodnoty 0 V se molekulová hmotnost snižuje. Odchylna v případě 1 V (27,66 a 37,77) je pak způsobena parabolickým průběhem křivky kolem 1 V a lineární regrese tak jen dále potvrzuje snižování molekulové hmotnosti směrem od 1 do 0 V. V kladném rozsahu potenciálu, kde je sklon 27 se tak hodnota blíží tabulkové hodnotě 23, takže v této oblasti interkaluje téměř jen samotný sodík.



Obr. 32 Průběh  $\Delta R$  a  $\Delta F$   $V_2O_5$  filmu v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s v závislosti na čase, scan 1-10.

Z průběhu změny frekvence na obr.32 je patrné, že křivka vykresluje tvar připomínající písmeno U s minimem okolo 6-7 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. Krystal je čím dál víc tlumený a postupně dochází k nárůstu malého píku, jehož maximum je v pátém cyklu.



Obr. 33 Srovnání CV,  $\Delta R$  a masogramu  $\Delta m$  pro pátý (levý) a desátý (pravý) scan pro  $V_2O_5$  film v 0,5 M  $NaClO_4$  rozpuštěné v 50 ml PC při rychlosti 10 mV/s v závislosti na čase.

Z obr. 33 je zajímavé sledovat, mění se dvojici píků u grafů CV a  $\Delta R$  okolo 270 s. U pátého cyklu jsou tyto píky výrazné a s postupným cyklováním mizí až u desátého cyklu nejsou téměř znatelné. Vzhledem k tomu, že delta R je konstantní v průběhu celého cyklování, nezdá se, že by docházelo ke změnám struktury z krystalografického hlediska. Spíše se zdá, že ke změnám struktury dochází kvůli interkalujícím látkám, které ve vrstvě zůstávají. Absolutní hodnoty R se během všech deseti cyklů mění pouze o  $3\Omega$ .

## 9. Závěr

Studiem interkalace lithia a sodíku bylo prokázáno, že oba alkalické kovy resp. jejich ionty do elektrochromní vrstvy  $V_2O_5$  interkalují. Při interkalaci však vykazují odlišné chování zejména ve spoluúčasti propylenkarbonátu a dále při strukturních změnách aktivní vrstvy. Hlavním cílem bylo prozkoumat závislost molekulové hmotnosti na použitém elektrolytu a objasnit, jaký vliv má tento elektrolyt při elektrochemickém cyklování na rezistanci krystalového rezonátoru. Změny rezistance QCM krystalu pak odpovídají jeho tlumení a lze je použít jako další hodnotící parametr pro analýzu elektrochromních aplikací.

Z masogramů interkalace lithia do vrstvy  $V_2O_5$  je zřejmé, že spolu s  $Li^+$  dochází ke vnikání rozpouštědla, tedy propylenkarbonátu. Tento jev je prokázán měřeními, která udávají i množství, kdy v desátém cyklu bylo změřeno, že na interkalaci se podílí až 1  $\mu g$  propylenkarbonátu. Protože se graf masogramu uzavírá, lze říci, že většina interkalovaného propylenkarbonátu také deinterkaluje. Hodnoty molekulové hmotnosti jsou od šestého cyklu téměř konstantní. V prvních pěti cyklech pravděpodobně dochází k formování hmoty, proto se tu molekulová hmotnost chová skokově a neustáleně s velkými rozdíly.

Další zajímavou věc odhalilo měření rezistance (útlumu rezonátoru). Při prvním cyklu je rovna 975  $\Omega$  a postupně se snižuje až na hodnotu kolem 700  $\Omega$ . Tato změna je způsobena změnou krystalografické struktury vrstvy, která se postupným cyklováním stává více amorfni. K největším změnám ve struktuře patrně dochází v několika prvních cyklech, kde je relativní změna rezistance  $\Delta R$  několikanásobně větší, než u desátého cyklu kde je rovna 10  $\Omega$ . Tyto velké změny rezistance v prvních cyklech měření jsou v přímé korelaci se skokovými změnami molekulové hmotnosti v těchto prvních pěti cyklech.

V případě interkalace sodíku bylo zjištěno, že ionty tohoto alkalického kovu neinterkalují do vrstvy  $V_2O_5$  s tak dobrými výsledky. Zejména pak vliv interkalujícího propylenkarbonátu je větší. Jak je totiž vidět z grafu, který sleduje množství vnikajícího rozpouštědla (až 4  $\mu g$ ), zůstávají ve vrstvě molekuly propylenkarbonátu, které nedeinterkalují – graf se neuzavírá. Tím dochází ke znehodnocování vrstev, což z dlouhodobého hlediska není vhodné.

Tento fakt také potvrzuje průběh molekulové hmotnosti, která s postupným cyklováním stoupá až o 20 oproti teoretické hodnotě 23. Naproti tomu graf rezistance nepotvrdil krystalografické změny struktury, protože rezistance 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 relativní změna rezistance  $\Delta R$  na konkrétním cyklu zůstává konstantní

na hodnotě 10  $\Omega$ . Lze tak říci, že u sodíku dochází k reverzibilním změnám struktury díky vnikání  $\text{Na}^+$ , ten díky své větší molekulové hmotnosti (23) a většímu iontovému poloměru (nesolvatovaný, tedy bez rozpouštědla) roztahuje roviny ve vrstevnaté struktuře oxidu vanadu.

Studium interkalace  $\text{Li}^+$  do vrstvy  $\text{WO}_3$  ukázalo, že k interkalaci majoritního množství iontů lithia dochází až při záporných potenciálech větších jak 1 V, a že větší potenciálové okno na sebe váže menší množství vnikajícího propylenkarbonátu. Jak je vidět z tabulky, která ukazuje, že při nejnižším potenciálovém okně  $-1$  až  $0,5\text{V}$  je molekulová hmotnost až 19 oproti teoretické hodnotě 7. Při nejvyšším potenciálovém okně  $-2,5$  až  $0,6$  V je pak tato hodnota 9. Takto velké potenciálové okno už však ničí elektrochromní vrstvu.

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.



## 10. Použitá literatura

- [1] GRANQVIST, C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. 1995. ISBN 0-444-89990-8
- [2] VIKOVÁ, M. *Textilní senzory*, Technická univerzita v Liberci, 2004.
- [3] MACALÍK, M. *Elektrody pro elektrochromní prvky*, Ústav elektrotechnologie VUT, 2006.
- [4] SVOBODA, V. *Sledování koroze a interkalace iontů pomocí mikrovah*, Ústav elektrotechnologie VUT, 2006.
- [5] GELLINGS, P.J., BOUWMEESTER, H.J.M. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. 1997. ISBN 0-8493-8958-9
- [6] OHRING, M. *Materials Science of Thin Films*. 2001. ISBN 13-978-0125249751
- [7] Fortiming Corporation *Basic Technology of Crystal Resonators* [cit 2009-02-15]. Dostupný z <[www.4timing.com/techcrystal.htm](http://www.4timing.com/techcrystal.htm)>
- [8] Wikipedia. *Quartz Crystal Microbalance* [cit 2009-04-03]. Dostupný z <[http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz\\_crystal\\_microbalance](http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz_crystal_microbalance)>
- [9] BUTTRY, D.A., WARD, D.M. *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surface with the EQCM*. Department of Chemistry, University of Wyoming. 1992.
- [10] SNOOK, G.A. *Investigation of Solid-State Reactions by Electrochemical and Quartz Crystal Microbalance Measurements*, Department of Chemistry Monash University, 2000
- [11] Standford Research Systems. *Quartz Crystal Microbalance Analog Controller*. Sunnyvale, 2002.
- [12] OPEKÁR, F., JELÍNEK, I. *Základní analytická chemie*, Univerzita Karlova, 2007.
- [13] ZANELLO, P. *Inorganic Electrochemistry*. 2003. ISBN 0-85404-661-5
- [14] BOHNKE, O., VUILLEMIN, B. *An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study Of Lithium Insertion Into Thin Films of Tungsten Trioxide*, 1995.
- [15] HUGUENIN, F., TORRESI, R. *Electrochemichal Behavior and Structural Changes of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel*, Universidade de Sao Paulo, 2003.

## 11. Seznam použitých zkratek a symbolů

$5\text{H}_2\text{O}$	- destilovaná voda
A	- plocha elektrod, elektrochemický ekvivalent
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	- propylenkarbonát
$C_F$	- Sauerbreyho konstanta
CSD	- chemická metoda nanášení tenké vrstvy z roztoku (Chemical Solution Deposition)
$\text{CuSO}_4$	- skalice modrá
CVD	- chemická metoda nanášení tenké vrstvy (Chemical Vapour Deposition)
EQCM	- elektrochemické krystalové mikrováhy (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
$f_0$	- rezonanční frekvence krystalu
F	- Faradayova konstanta
$\text{H}_2\text{SO}_4$	- kyselina sírová
$L_u$	- induktivita rezonátoru v klidovém stavu
$\text{LiBF}_4$	- tetrafluorboritan lithný
$\text{LiClO}_4$	- chloristan lithný
$\text{LiPF}_6$	- hexafluorofosforečnan lithný
n	- počet stran krystalu v kontaktu s elektrolytem
$N_A$	- Avogadrova konstanta
$\text{NaClO}_4$	- chloristan sodný
NHE	- normální vodíková elektroda (Normal Hydrogen Electrode)
$M_m$	- molekulová hmotnost
OCP	- počáteční potenciál (Open Circuit Potential)
PVD	- fyzické metoda nanášení tenké vrstvy (Physical Vapour Deposition)
PC	- propylenkarbonát
Q	- náboj procházející elektrolytem
QCM	- krystalové křemenné mikrováhy (Quartz Crystal Microbalance)
SCE	- nasycená kalomelová elektroda (Saturated Calomel Electrode)
$\text{V}_2\text{O}_5$	- oxid vanadičitý
$\text{WO}_3$	- oxid wolframový
$\Delta F$	- změna frekvence krystalu

$\Delta m$	- změna hmotnosti hmoty v krystalu
$\Delta R$	- změna rezistance krystalu
$\eta_L$	- viskozita elektrolytu
$\mu_q$	- modul pružnosti ve smyku
$\rho_L$	- hustota kapaliny
$\rho_q$	- hustota křemenného krystalu
$\omega_s$	- úhlová frekvence oscilujícího krystalu