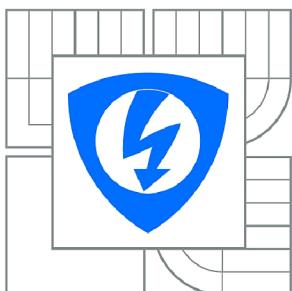




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

## ELEKTROCHEMICKÁ DEPOZICE KŘEMÍKU Z ORGANICKÝCH SLOUČENIN

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF SILICONE FROM ORGANIC SOLVENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

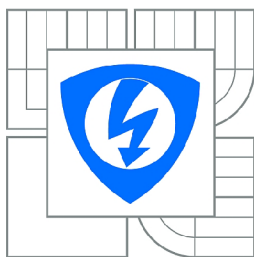
Bc. ONDŘEJ KAVÁLEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Ondřej Kaválek

**ID:** 78576

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2009/2010

## NÁZEV TÉMATU:

**Elektrochemická depozice křemíku z organických sloučenin**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte dostupnou literaturu týkající se elektrodepozice křemíku a podobných prvků z organických rozpouštědel.

Touto metodou připravte vrstvu křemíku na kovové podložce a zjistěte její fyzikální a elektrochemické vlastnosti.

Zjistěte možnost dopování takto připraveného křemíku jinými prvky.

Studujte možnost využití pro lithno-iontové akumulátory.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2010

**Termín odevzdání:** 27.5.2010

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

# OBSAH:

<b>1. Teoretický úvod</b> .....	<b>6.</b>
1.1 Historie elektrochemických zdrojů proudu.....	6.
1.2 Současnost elektrochemických zdrojů proudu.....	6.
1.2.1 NiCd akumulátory.....	6.
1.2.2 NiMH akumulátory.....	7.
1.2.3 Li-Ion akumulátory.....	7.
<b>2. Křemík</b> .....	<b>8.</b>
2.1 Základní vlastnosti.....	8.
2.2 Výroba.....	9.
2.3 Základní sloučeniny.....	10.
2.4 Příprava nanostrukturovaného Si.....	11.
2.5 Nanostrukturované Si vrstvy.....	11.
2.6 Křemík v elektrochemických zdrojích proudu.....	11.
2.7 Elektrolytické vylučování křemíku.....	14.
<b>3. Měřicí a vyhrnovací metody</b> .....	<b>16.</b>
3.1 Cyklická voltametrie.....	16.
3.2 RTG Difrakce.....	17.
<b>4. Použití <math>\text{SiCl}_4</math> v roztoku LiCl a PC</b> .....	<b>24.</b>
4.1 Příprava roztoku LiCl v PC.....	24.
4.2 Příprava roztoku s $\text{SiCl}_4$ .....	24.
4.3 Měření elektrochemické aktivity.....	24.
4.4 Výsledky měření.....	24.
<b>5. Elektrolytická příprava tenkých vrstev Si</b> .....	<b>26.</b>
5.1 Úvod.....	26.
5.2 Příprava měření.....	26.
5.3 Výsledky měření.....	27.
5.3.1 Zhodnocení měření (vzorek č. 1).....	28.
5.3.2 Zhodnocení měření (vzorek č. 2).....	30.
5.3.3 Zhodnocení měření (vzorek č. 3).....	32.
5.3.4 Zhodnocení měření (vzorek č. 4).....	36.
<b>6. Tvorba vrstev Si v rukavicovém boxu</b> .....	<b>37.</b>
6.1 Úvod.....	37.
6.2 Příprava měření.....	38.
6.3 Výsledky měření.....	41.
6.4 Zhodnocení měření.....	54.
<b>7. RTG difrakční analýza</b> .....	<b>55.</b>
7.1 Úvod.....	55.
7.2 Příprava měření.....	55.
7.3 Výsledky měření.....	55.
7.4 Zhodnocení měření.....	59.
<b>8. Závěr</b> .....	<b>60.</b>
<b>Použité zdroje</b> .....	<b>61.</b>
<b>Přílohy</b>	

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 Teoretický úvod

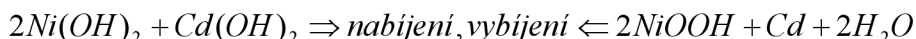
### 1.1 Historie elektrochemických zdrojů proudu

Historie elektrochemických zdrojů proudu sahá do roku 1800, kdy Ital Alessandro Volta sestavil první chemický zdroj proudu, tzv. Voltův sloup, což byl první prototyp primárního článku. Alessandro Volta byl následován Francouzem Gastonem Planté, který v roce 1859 sestavil článek ze dvou olovených desek, oddělených plátěným separátorem a vložil je do roztoku kyseliny sírové. Tento článek již šlo i nabít a proto se jednalo o první tzv. sekundární článek. První Nikl-Kadmiový (NiCd) akumulátor patentoval Švéd Waldemar Jungner v roce 1899. Niklo-železový (NiFe) akumulátor byl patentován v roce 1901 Američanem Thomasem Alva Edisonem.

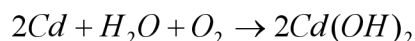
### 1.2 Současnost elektrochemických zdrojů proudu

#### 1.2.1 NiCd akumulátory

Elektrochemicky aktivní složkou kladné elektrody je ve vybitém stavu hydroxid nikelnatý, záporné elektrody hydroxid kademnatý. Rovnice průběhu nabíjení a vybití:



Elektrolytem je ve většině případů hydroxid draselný (KOH) rozpouštěný ve vodě. Mezi elektrody jsou vloženy separátory, které oddělují kladný a záporný elektrodový systém a současně slouží jako nosič elektrolytu. Při nabíjení se aktivní složka kladné elektrody, hydroxid nikelnatý, mění na oxihydroxid draselný (dvojmocný nikl přechází na trojmocný) a hydroxid kademnatý na kovové kadmium. Tyto děje však mohou probíhat pouze do plného nabití elektrod. Pokud nabíjení pokračuje i po plném nabití elektrod, dochází k přebíjení, při kterém se začne rozkládat elektrolyt, dochází k elektrolyze vody, jejímž důsledkem je vývoj kyslíku na kladné a vodíku na záporné elektrodě. V hermetických akumulátorech se využívá schopnosti záporné elektrody vázat kyslík uvolňující se na kladné elektrodě při přebíjení. Tento děj se nazývá rekombinace. Kapacita elektrod musí být nastavena tak, aby při dosažení plného nabití kladné elektrody existovala v záporné elektrodě část aktivní hmoty v nenabitém stavu. To znamená, že záporná elektroda musí mít vůči kladné elektrodě větší kapacitu. Chemické děje probíhající při přebíjení hermetických NiCd akumulátorů je možné velmi zjednodušeně popsat celkovou rovnicí:



Výsledným dějem je to, že kyslík uvolněný při přebíjení na kladné elektrodě je vázán na elektrodě záporné. Přitom je kovové kadmium, vznikající jako produkt nabíjení záporné elektrody, oxidován na  $Cd(OH)_2$ , čímž je zabráněno jejímu plnému nabití s následujícím přebíjením a nežádoucím vývojem vodíku. Tento pochod se nazývá rekombinace. Z vnějšího

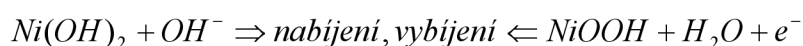
pohledu se proces přebíjení hermetických akumulátorů jeví tak, že článku je dodávána elektrická energie, která se přeměňuje v teplo – článek se zahřívá. [1.]

K hlavním přednostem patří vysoká spolehlivost, možnost odběru velmi vysokých proudů, schopnost rychlého a velmi rychlého nabíjení, velký rozsah pracovních teplot pro vybíjení (-40 až + 70 °C), výborné mechanické vlastnosti, univerzálnost a relativně malá změna napětí v průběhu vybíjení. [1.]

K nevýhodám patří menší měrná energie vztažená na hmotnost nebo objem, náhlý pokles napětí na konci vybíjení a obsah kadmia. [1.]

### 1.2.2 NiMH akumulátory

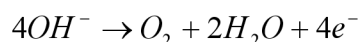
Kladná elektroda NiMH akumulátorů má stejnou konstrukci a stejné složení aktivní hmoty jako kladná elektroda NiCd akumulátorů. Rovnice principu [1.]:



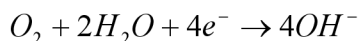
Záporná elektroda obsahuje jako elektrochemicky aktivní látku kovovou slitinu, která je schopná během nabíjení a vybíjení vázat a uvolňovat vodík podle následující rovnice [1.]:



V průběhu přebíjení se na kladné elektrodě uvolňuje kyslík dle rovnice [1.]:



Akumulátor musí být zhotoven tak, aby po dosažení plného nabití kladné elektrody zůstala část aktivní hmoty záporné elektrody nenabitá. Kyslík vznikající při přebíjení na kladné elektrodě prochází porézním separátorem na zápornou elektrodu, kde je redukován dle rovnice [1.]:



Plynný kyslík je takto vázán a současně je oxidována aktivní hmota záporné elektrody. Ta pak nemůže být plně nabitá a nedochází tak na ní k vývinu vodíku v průběhu přebíjení. Tento děj se nazývá rekombinace a umožňuje hermetizaci NiMH akumulátorů. [1.]

Ve srovnání s NiCd jsou hlavními přednostmi NiMH akumulátorů větší kapacita získaná z článků shodných rozměrů a menší zátěž pro životní prostředí. Proto našly uplatnění hlavně tam, kde byly dříve používány NiCd akumulátory s vekou měrnou energií. [1.]

K nevýhodám NiMH akumulátorů patří menší rozsah klimatických a mechanických odolností, větší samovybíjení, větší vnitřní impedance, vybíjecí proudy, vyšší cena ve srovnání s NiCd. [1.]

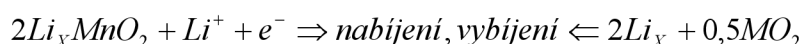
### 1.2.3 Li-ion akumulátory

Li-ion akumulátory byly vynalezeny již v polovině šedesátých let minulého století. V polovině sedmdesátých let začaly pokusy, při kterých se za kladnou elektrodou použily sulfidy kovů a za zápornou elektrodou kovové lithium. Výsledky však nebyly uspokojivé, protože docházelo ke korozi a pasivaci elektrod. Další komplikace nastávaly při nabíjení malým proudem. Lithium tvořilo jehličky, které pak perforovaly separátor a docházelo k vnitřním zkratům akumulátoru, nebo tvořilo vysoce reaktivní houbovitou hmotu o velkém povrchu, která spouštěla nepředvídatelné teplotní pochody. Na začátku osmdesátých let docházelo k pokusům s články, kde zápornou elektrodou byly sloučeniny  $\text{LiWO}_2$ ,  $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{Li}_9\text{MoSe}_6$  jako zdroj lithiových iontů  $\text{Li}^+$  a kladnou elektrodou sloučeniny titanu,

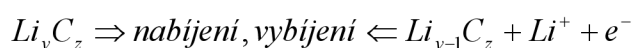
wolframu, niobu, vanadia nebo molybdenu. Výsledky však kvůli nízkému napětí, kapacitě a komplikované výrobě nebyly uspokojivé. Další pokrok zaznamenala až firma SONY, která využila jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu směsi grafitu (uhlíku) obohaceného lithiem a polyolefinů. Název Li-Ion zavedl výkonný ředitel firmy SONY Enerytec pan K. Tozawa. První aplikace s Li-Ion technologií byla v roce 1991 mobilním telefonem SONY Handyphone HP-211. O rok později přišla na trh první videokamera. V roce 1997 se již vyrobilo 193 milionů Li-Iontových článků, z čehož 98% na území Japonska v osmi továrnách. [1.]

Aktivní hmota kladné elektrody je v současné době nejčastěji  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  a další.

Rovnice probíhajícího procesu [1.]:



Rovnice dějů na záporné elektrodě [1.]:



Nejčastějším elektrolytem je  $\text{LiPF}_6$  rozpouštěný v nepolárním rozpouštědle.

K hlavním přednostem patří vysoké napětí, vysoká energie, nízká hmotnost a nízké samovybíjení. [1.]

**Tab. č. 1:** Srovnání základních vlastností elektrochemických zdrojů proudu [1.]

	<b>NiCd</b>	<b>NiMH</b>	<b>Li-Ion</b>
<b>Jmenovité napětí (V)</b>	1,2	1,2	3,6
<b>Energie (Wh/kg)</b>	40 ÷ 60	30 ÷ 80	160
<b>Samovybíjení při +20°C (%)</b>	20	20	5 ÷ 10

Další výhodou Li-Iontových akumulátorů je dlouhá životnost, absence paměťového efektu a nezávadnost vůči životnímu prostředí. [1.]

K nevýhodám patří nabíjecí proud, který je ve většině případů omezen na  $1,5 I_t$  a nabíjí se konstantním napětím. Plně je akumulátor nabit až za 2 až 3 hodiny což je oproti jiným typům velmi dlouho. Maximální vybíjecí proud je do  $2 I_t$ . V průběhu vybíjení dochází k poklesu napětí, je zde nízká teplota a velký vnitřní odpor. [1.]

## **2 Křemík**

### **2.1 Základní vlastnosti**

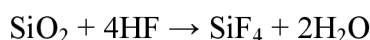
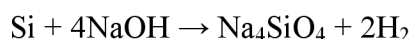
Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Vyskytuje se však pouze ve sloučeninách jako jsou například křemičitany či hlinitokřemičitany. Křemík je také obsažen v živých organizmech. [15.]

**Tab. č. 2: Základní vlastnosti křemíku [15]**

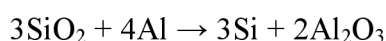
Značka	Si
Atomové číslo	14
Rel. at. hmotnost	28,0855 amu
Hustota	2,330 g.cm <sup>-3</sup>
Tvrdost	6,5
Elektronová konfigurace	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Teplota tání	1414°C
Teplota varu	2900°C

## 2. 2 Výroba

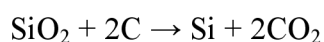
Křemík je modrošedý a krystalický polokov, který má částečně kovový lesk a jehož struktura je velmi podobná diamantu. Základem molekuly křemíku je čtyřstěn SiO<sub>4</sub>, který se může spojovat do řetězců, cyklů, vrstev a do trojrozměrné struktury. Vazba křemík - kyslík je velmi pevná, a proto jsou jeho kyslíkaté sloučeniny hodně stálé a tudíž hodně rozšířené. Tvrdý a křehký křemík je za normálních podmínek velmi málo reaktivní a odolává působení vzdušného kyslíku i vody, protože se jeho povrch pokrývá velmi tenkou vrstvičkou oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>). Velmi dobře také odolává roztokům kyselin (kromě HNO<sub>3</sub> a HF), ale snadno se rozpouští v horkých vodných roztocích alkalických hydroxidů: [15.]



Je to velice dobrý polovodič a s ostatními prvky se slučuje až za vysokých teplot. V laboratoři se křemík připravuje reakcí křemene a hliníku - tzv. aluminotermií. [15.]



V průmyslu dochází k výrobě v elektrické obloukové peci redukcí křemene velmi čistým koksem za přítomnosti železa jako katalyzátoru: [15.]



Samotný křemík se využívá k výrobě polovodičových součástek (diody, tranzistory). Dále se také přidává do různých slitin. Ve sloučeninách (křemen) se potom používá hlavně ve stavebnictví jako písek a při výrobě skla a porcelánu. [15.]

## 2.3 Základní sloučeniny

### 1. bezkyslíkaté sloučeniny [15.]

SiC - karbid křemíku

- velmi tvrdá látka, která se používá jako brusný materiál

SiCl<sub>4</sub> - chlorid křemičitý

- meziproduct při výrobě polovodičového křemíku

silicidy- např. Mg<sub>2</sub>Si

silany - např. monosilan (SiH<sub>4</sub>), disilan (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

- obecný vzorec Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>; bezbarvé plyny nebo kapaliny, jejichž stálost klesá s délkou řetězce

### 2. kyslíkaté sloučeniny [15.]

#### a) oxidy

SiO - sloučeniny dvojmocného křemíku

SiO<sub>2</sub> - oxid křemičitý

- velmi pevná látka, která má vysoký bod tání; v přírodě se vyskytuje jako křemen

- barevné odrůdy: ametyst (fialový), záhněda (hnědá), citrín (žlutý), růženín (růžový), křišťál (bezbarvý), opál (amorfní - SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O)

#### b) kyseliny

H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - kyselina dihydrogenkřemičitá

- málo stálá

H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> - kyselina tetrahydrogenkřemičitá

- málo stálá



Obr. č. 1: Polykrystalický křemík [17.]



## 2.4 Příprava nanostrukturovaného Si

Při výzkumu cyklické stability křemíku se používá nanostrukturovaný křemík rozptýlený do porézní vrstvy vodivého oxidu v uhlíkové matici. Celkový kompozit byl vyvinut pro anody lithno-iontových akumulátorů. Příprava kompozitu probíhá reakcí SiO s Li za použití kulového mlýnu a polyvinylchloridu-co-vinylacetatu. Po 100 cyklech lze u tohoto materiálu sledovat stabilní kapacitu 620 mAhg<sup>-1</sup>. [16.]

Křemík je často používaným prvkem, vzhledem k tomu, že se značí velkou kapacitou pro přijímání Lithia. Největší problém tohoto materiálu je však velký pokles kapacity během cyklování. Řešením tohoto problému by mohlo být vytvoření kompozitní mikrostruktury zahrnující aktivní křemík rovnoměrně rozptýlený v inertní matici. Důležité je také snížení velikosti Si částic do velikosti řádu nanometrů. Nanostrukturovaný křemík se tvoří v kulovém mlýnu technikou částicového frézování grafitu a prášku SiO<sub>2</sub> za stálého žihání po dobu deseti dní. Tímto způsobem se nanostrukturované Si částice zakotví v matici amorfního Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>. Poměrně nový způsob přípravy nanostrukturovaného křemíku je reakcí mezi SiBr<sub>4</sub> a granulemi Mg opět v kulovém mlýnu. Oproti SiBr<sub>4</sub> je SiO<sub>2</sub> lepší pro tvorbu křemíku z důvodu nižší energetické vazby mezi Si a O. Výzkum přípravy Si se také ubíral směrem použití SiO a Li s příměsí grafitu jako disperze. Další možností je cluster SiO<sub>x</sub>-C kompozitu ze směsi SiO a grafitu, kde uhlík pomocí polymerizovaného furfurylalkoholu vytváří pyrolyzní povlak. Tento kompozit má kapacitu přes 700 mAhg<sup>-1</sup> a velmi dlouhý cyklus života. [16.]

## 2.5 Nanostrukturované Si vrstvy

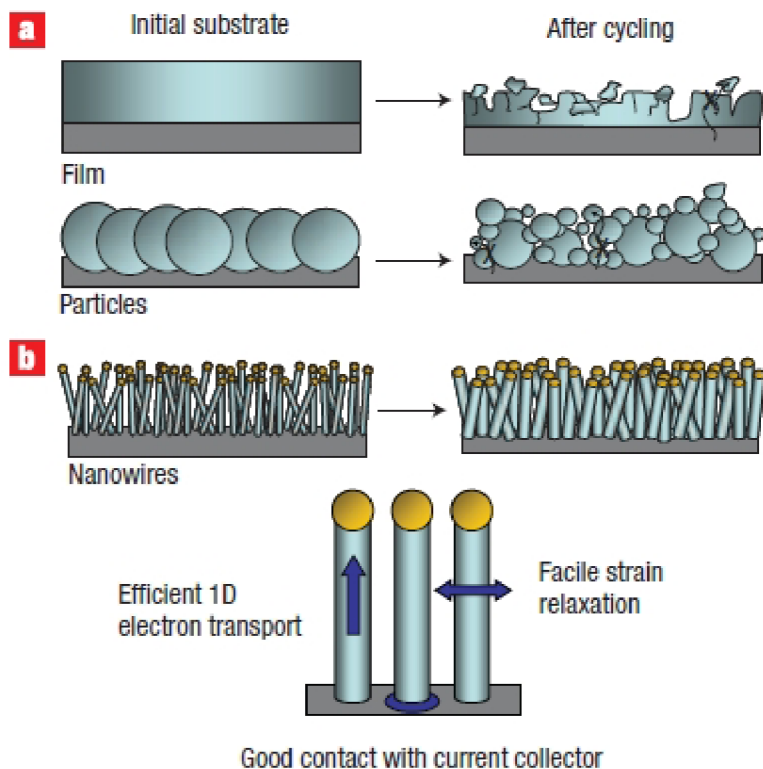
Nanostrukturované křemíkové vrstvy jsou tvořeny technikou chemického napařování PECVD (plasma engancement chemical vapour deposition). Tato technika se široce používá k tvoření vrstev amorfního křemíku například pro optoelektrická zařízení a solární panely. [20.]

Celkový proces je závislý jak na dynamice přenosu energie, tak na použití plynů a rozsahu tlaku. Princip je založen na tvorbě slabě vázaných polymerních řetězců. Za použití tepelného vodiče pro chemickou depozici par, dochází k růstu velmi tenkých nanostrukturovaných porézních křemíků. V závislosti na tomto procesu dochází také přechodu H<sub>2</sub> do plazmy. Celková nanostrukturovaná vrstva křemíkového filmu bývá uložena na nerezové oceli. [20.]

## 2.6 Křemík v elektrochemických zdrojích proudu

Využitím křemíku by se mělo dosáhnout desetinásobku kapacity klasických lithium - iontových baterií. Zásahu na tom má mít náhrada současné době převážně používaných uhlíkových anod křemíkem. U klasických lithno-iontových baterií se využívá uhlíkových plátek oddělených izolátorem. Křemík má v současnosti největší známou teoretickou kapacitu, která je více než desetkrát vyšší, než v případě uhlíku. Doposud jej ale nebylo možné využívat proto, že se při absorpci lithných iontů jeho objem přibližně čtyřikrát zvětší. V případě tenkých filmů křemíku to znamenalo, že po několika nabíjecích a vybíjecích cyklech došlo k drobení kompaktní křemíkové vrstvy a výraznému úbytku kapacity. Ani

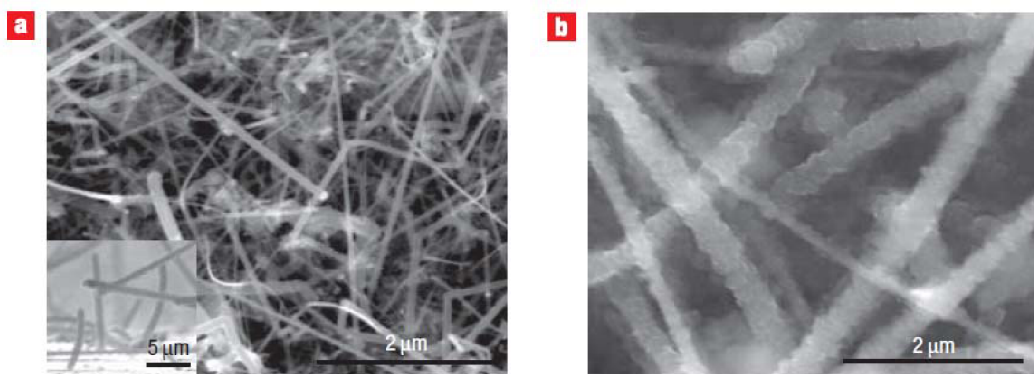
záměna filmu za menší částice křemíku příliš nepomohla – rozpadající se částice ztrácely kontakt s kolektorem. [14.]



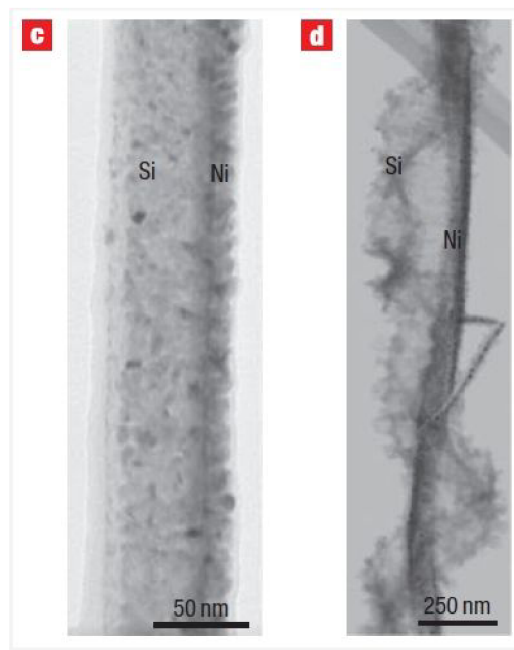
Obr. č. 2: Polykrystalický křemík před a po cyklování [14.]

Za použití poznatků z xperimentů s jednorozměrnými nanotrubičkami z uhlíku a dalších oxidů, došlo k tvorběnanodrátků z křemíku. Pro jejich výrobu lze dnes použít proces napřování křemíku na kolektory z nerezové oeli v argonové atmosféře s vyuitím dvou lithiových folií jako elektrod. [14.]

Malý průměr drátků a jejich rozmístění jim umožňuje změnu objemu, při které nedochází k poškození materiálů podobně jako u spojitě vrstvy křemíku či u částic o rozměrech v řádech mikronů. Díky propojení každého drátku s kolektorem, lze všechny využít pro ukládání energie. [14.]



Obr. č. 3: TEM, nanotrubičky před a po nabití [14.]

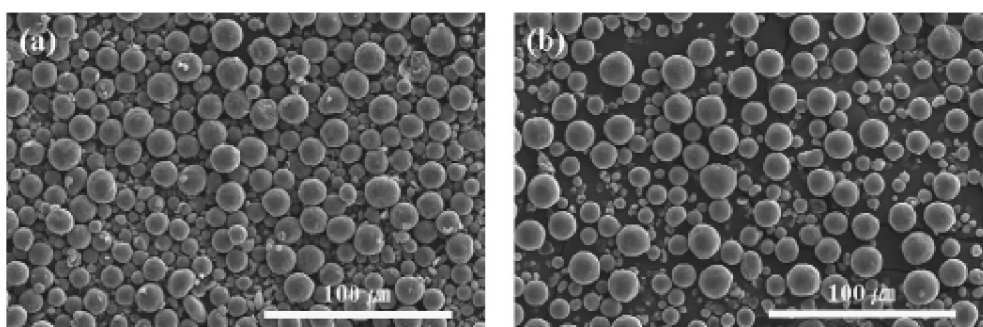


**Obr. č. 4:** Nanotrubičky s vrstvou niklu před nabitím a po nabití [14.]

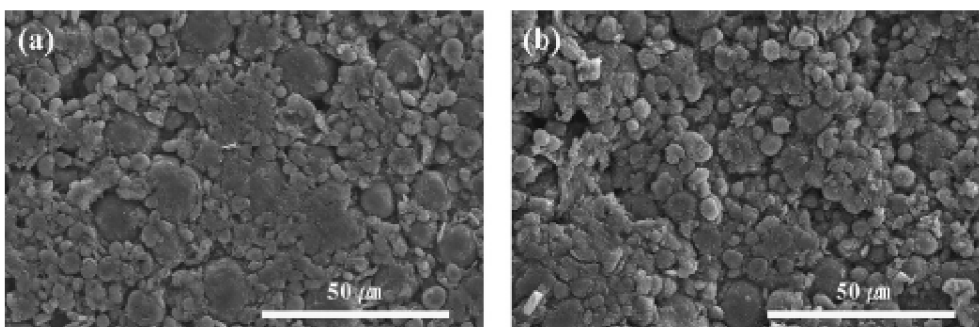
Při prvním nabíjecím a vybíjecím cyklu dochází k nevratné ztrátě asi čtvrtiny teoretické maximální kapacity křemíkových anod. V druhém nabíjecím cyklu už je činnost těchto baterií kolem devadesáti procent a s dalšími cykly už jen mírně degradují. [14.]

S ohledem na to, že lze k výrobě křemíkových nanodrátků využívat současné technologie, neměl by být velký problém uvést tuto technologii rychle do praxe. [14.]

Kulovitá směs nanostrukturovaného Si/uhlíku/karbonské bývá vytvořena sbalováním směsi nano-Si/uhlíku/petroleje ve formě prachu při teplotách 1000 °C v argonové atmosféře. Struktura kompozitních částí bývá prozkoumávána pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a spektrální elektronové mikroskopie (SEM) a X-ray analýzou (EDAX). Výsledný komposit se skládá z nanostrukturovaného silikonu a vločkového grafitu začleněného do uhlíkové matice rozštěpené teplem z petrolejového dehtu, ve kterém jsou rovnoměrně rozloženy uhlíkové vločky v paralelní orientaci. Kompozitní materiál vykazuje dobré elektrochemické vlastnosti a vysokou reverzibilitu kapacity, vysokou efektivitu během prvního cyklu a stabilní orientaci kapacity. Zvýšený elektrochemický výkon je připisován strukturální stabilitě kompozitní oblasti během nabíjecího a vybíjecího cyklu. [10.]



**Obr. č. 5:** SEM fotografie kompozitu [10.]



**Obr. č. 6:** Morfologie kompositu před cyklováním a po padesáti cyklech [10.]

Další výzkum směřuje směrem nano-siliconu, připraveného s nebo bez napařené vrstvy grafitu. Lithiová reakce se vyšetřuje pomocí Ramanovy spektroskopie, dilatometrie a diferenční elektrochemické spektroskopie (DEMS). Směs Si a grafitu vykazuje relativně vysokou kinetiku v průběhu vybíjení. Nízká velikost změny materiálu a nízký vznik plynu v nano-siliconem dopované elektrodě, jsou velmi pozitivní vlastnosti. Zmíněné parametry jsou velmi důležité pro možnou budoucnost použití v reálných bateriích. [12.]

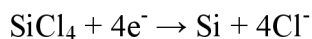
Pro vylepšení vodivostních vlastností se využívá také dopování anody z Si pomocí carbonu. Důležité pro Li-ion baterie je přidávání vodivých částic dvou typů a to částic Si nebo grafitu. Za pomoci cyklické voltametrie, nabíjecích a vybíjecích testů, scanovací mikroskopie a X-ray difrakce byl zjištěn nevratnost kapacity Si anody. [12.]

Velkou míru využití nachází lithium-iontové akumulátory v biomedicínských zařízeních. Přímo v kardiostimulátorech to bylo dokonce jedno z prvních použití. Použitelnost kardiostimulátoru za použití li-ion baterií by měla překračovat 10 let. Důležitá je také hermetická zavřenost a netoxičita. První lithiová anoda byla použita již v roce 1970. Nejčastěji používané systémy jsou dnes lithium/stříbrno chromové, lithium/měďnato sulfidový a lithium/thionyl chloridový. Často používaným je též systém, zkoumaný panem Sneiderem Moserem lithium/jod-polyvinylpyridin (PVP). [19.]

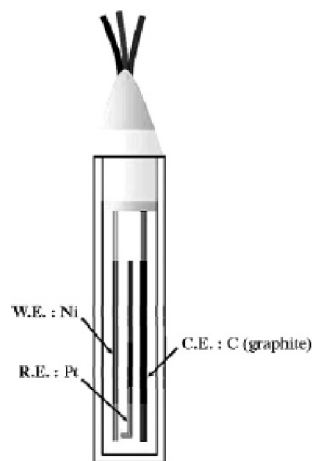
## 2.7 Elektrolytické vylučování křemíku

Pro elektrodepozici křemíku je využíváno propylen karbonátu obsahující  $\text{SiCl}_4$  a tetrabutylammonium chlorid. Dle známých cyklických volumetrií je vidět možnost elektrodepozice křemíku na  $-3,6$  V vůči platinové elektrodě. Některé výzkumy se zbývaly elektrodepozicí křemíku v organických bezvodných rozpouštědlech jako například propylene karbonát, tetrahydrofuran a acetonitril. [32.]

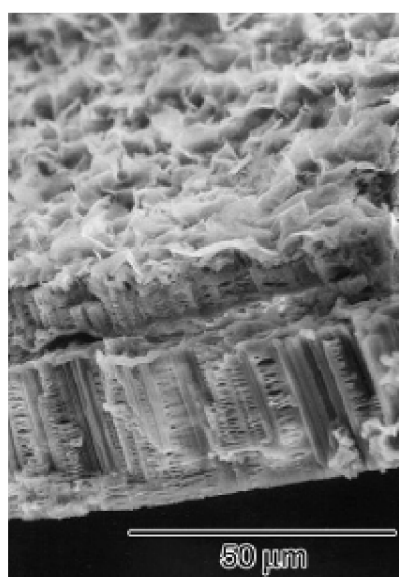
Jako příklad elektrodepozice lze uvést elektrochemickou redukci křemíku za pomoci následující reakce [32.]:



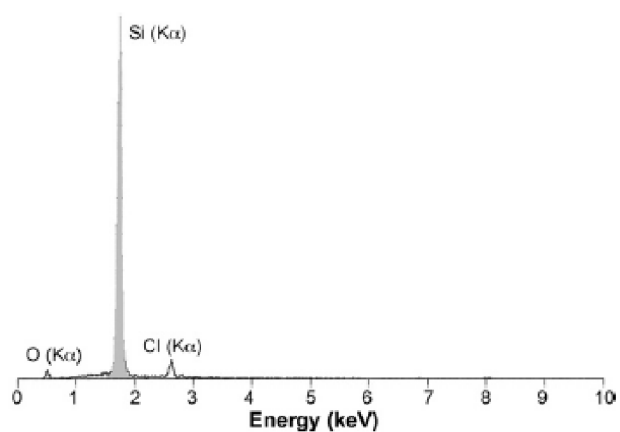
Pro tuto reakci byl použit roztok  $0,5$  M  $\text{SiCl}_4$  a  $0,1\text{M}$  TBACl a potenciostat nastaven na  $-3,6\text{V}$  na 1 hodinu. Tímto způsobem je možné nanést vrstvu křemíku na nikl. [32.]



**Obr. č. 7:** Ilustrační schéma elektrochemické cely [32.]



**Obr. č. 8:** Výsledek elektrodepozice po dobu 1 h a napětí -3,6 V (SEM) [32.]

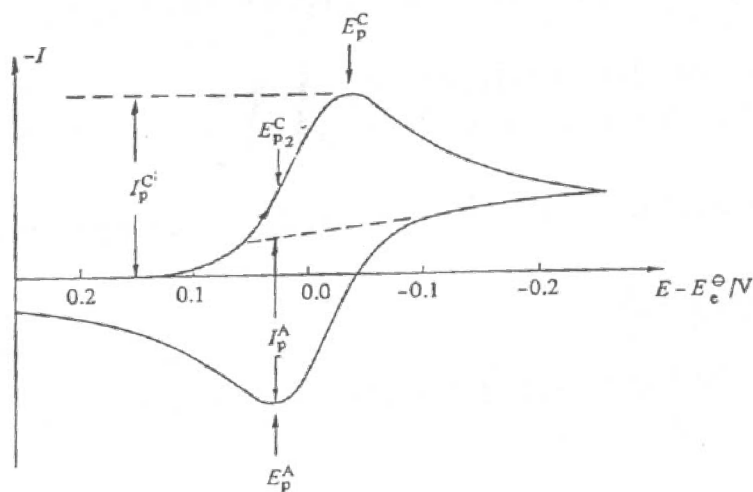


**Obr č. 9:** Výsledek EDX spektra pro elektrodepozici po dobu 1 h a napětí -3,6 V [32.]

### 3. Měřicí a vyhodnocovací metody

#### 3.1 Cyklická voltametrie

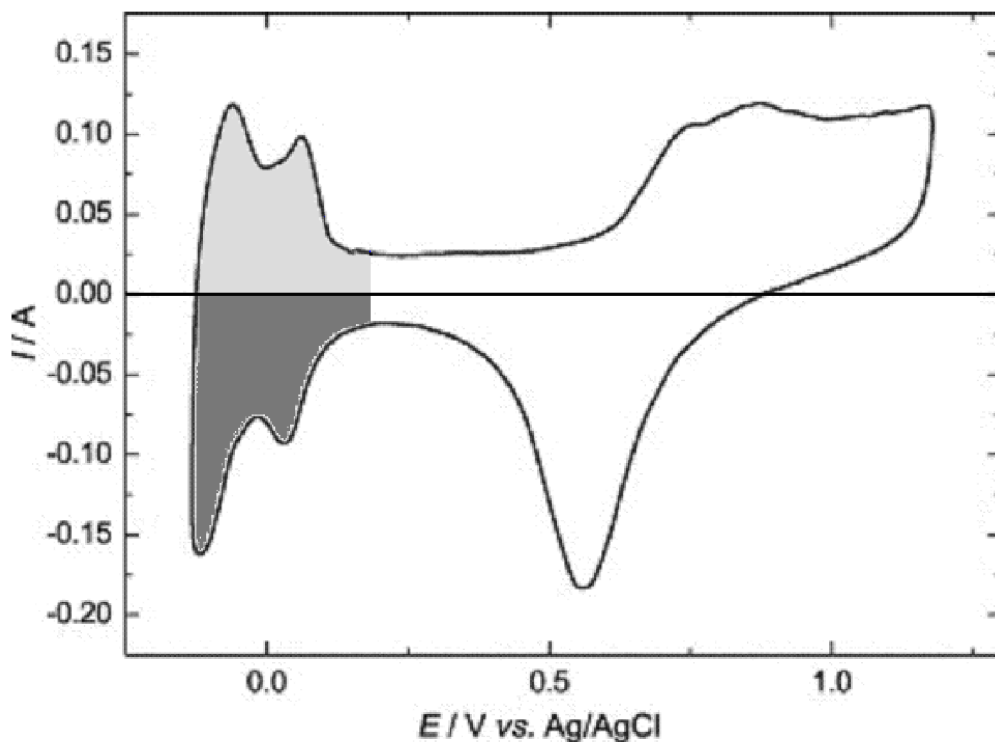
Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Cyklická voltametrie je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Z toho vyplývá, že základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost posuvu potenciálu. Při vratné elektrodové reakci odpovídá na potenciodynamické polarizační křivce jeden proudový pík každé elektrodové reakci. Každý pík je charakterizován několika základními údaji. Ty jsou znázorněny na obrázku 10. Mezi základní charakteristiky patří: potenciál ( $E_p$ ) a proud ( $I_p$ ) píku, půlvlnný potenciál ( $E_{1/2}$ ) a potenciál v polovině píku ( $E_{p/2}$ ). Způsob odečítání proudových hustot píků ukazuje obrázek č. 10. [33.]



Obr. č. 10: Způsob odečítání proudových hustot píků [33.]

V případě nevratné elektrodové reakce je okrajová podmínka na povrchu elektrody dána namísto Nernstovou rovnováhou kinetikou elektrodové reakce. Proudová hustota píku je i v případě nevratné reakce přímo úměrná druhé odmocnině z rychlosti posuvu potenciálu. Významnou odlišností od reverzibilního děje však představuje skutečnost, že rovněž potenciál píku je funkcí rychlosti posuvu potenciálu, konkrétně je přímo úměrný rovněž jeho druhé odmocnině. Počet píků obecně charakterizuje počet kroků v reakčním mechanismu. Jejich vzájemná provázanost pak umožňuje pomocí variace mezí posuvu potenciálu určit, které reakce si vzájemně odpovídají. Díky snadné kontrole experimentální aparatury osobním počítačem je pak snadné získat o systému v krátkém čase řadu základních informací. [33.]

Elektrochemicky aktivní povrch elektrody (ECA) je klíčovým faktorem pro její efektivní fungování. U platiny lze jeho hodnotu vypočítat z hodnoty náboje odpovídajícímu adsorpci/desorpci atomů vodíku na/z elektroaktivní povrch elektrody získané metodou cyklické voltametrie v roztoku  $H_2SO_4$ . Na obrázku 11 je na příkladu cyklovoltametrické křivky platiny v roztoku  $H_2SO_4$  vyznačena oblast adsorpčních (tmavě) a desorpčních (světle) píků. [33.]

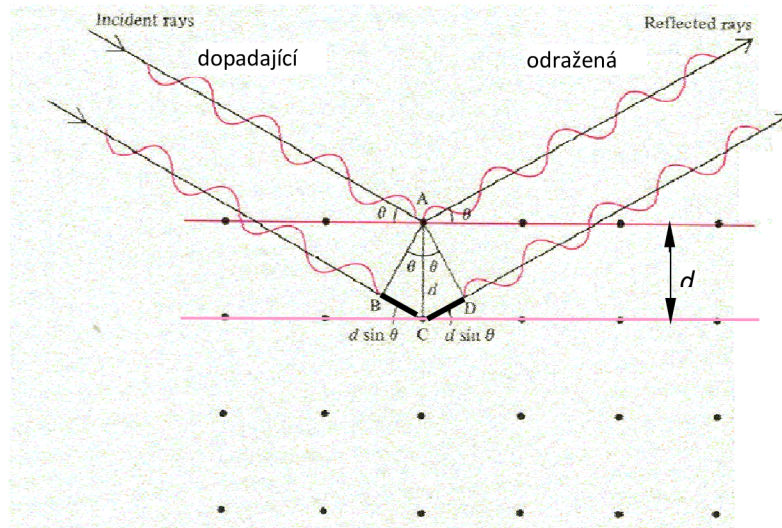


**Obr. č. 11:** Cyklovoltamogram platiny v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s vyznačenými adsorpčními (tmavě) a desorpčními (světle) píky [33.]

### 3.2 RTG Difrakce

Prochází-li elektromagnetické záření (primární) látkami, dostávají se atomy, ionty či molekuly do proměnného elektrického pole. To v nich indukuje proměnný dipólový moment, který vysílá do všech směrů prostoru sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci, jakou má záření primární. V opticky homogenním prostředí (atomy, ionty, či molekuly, které jsou zdroji sekundárního záření, jsou v prostředí rozloženy zcela pravidelně) se sekundární interferencí (skládáním) vyruší ve všech směrech kromě původního směru šíření. Záření prochází nerozptýleno. Není-li prostředí opticky homogenní, není sekundární záření interferencí zcela vyrušeno a vedle záření ve směru původního paprsku se objeví záření rozptýlené všech ostatních směrů. Tento jev se nazývá rozptyl (difrakce) záření. Intenzita rozptýleného záření roste s klesající vlnovou délkou záření. K rozptylu záření (látka je opticky nehomogenní) dochází v případech kdy vlnová délka záření se blíží velikosti částic látky, se kterou záření interaguje. [21.]

Vlnová délka rentgenového záření je srovnatelná s meziatomovými (meziiontovými) vzdálenostmi v krystalech ( $10^{-10}$  až  $10^{-9}$  m). (prostředí krystalů je pro rtg. záření opticky nehomogenní). To umožňuje použít k charakterizaci krystalových struktur difrakci rentgenového záření na přirozených krystalových rovinách. (W. L. a W. H. Bragg - 1913) [21.]



**Obr. č. 12:** Znáornění dopadající a odražené vlny [21.]

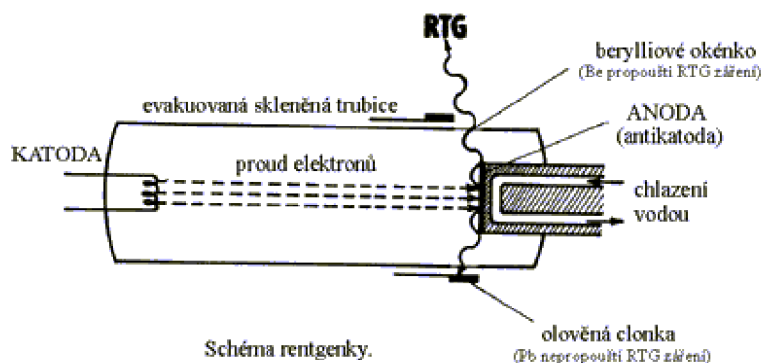
Dvě rovnoběžné roviny krystalů a na ně dopadá rtg záření. Dopadající paprsky jsou ve fázi. Na první rovinu dopadne horní paprsek, je rozptýlen (odražen). Dolní paprsek je rozptýlen na druhé rovině. Aby i po odražení (rozptylu) byly oba paprsky ve fázi, musí být vzdálenost, kterou urazí dolní paprsek navíc oproti hornímu (BC + CD), rovna celistvému násobku  $n$  vlnové délky  $\lambda$  dopadajícího záření: [21.]

$$\text{Braggova rovnice: } BC + CD = n\lambda = 2d \sin \Theta$$

kde  $\Theta$  je úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu a  $d$  je vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu. Jsou-li oba paprsky ve fázi, pak spolu interferují (sčítají se) => zesilují se. [21.]

Pro rtg-difrakci se nejčastěji používá monochromatické záření o vlnové délce 0,05 – 0,25 nm. Takové záření vzniká při dopadu vysoce urychlených elektronů na atomy hmoty. Na tomto principu pracují rentgenové lampy, tzv. rentgenky. Jsou to evakuované skleněné trubice se dvěma zatavenými elektrodami, mezi nimiž je vysoké napětí 20 - 60 kV. Jako katoda slouží wolframové vlákno rozžhavené na velmi vysokou teplotu. Katoda produkuje elektrony, které jsou urychlovány v elektrickém poli a s velkou energií dopadají na anodu, tzv. antikatodu. Kinetická energie elektronů se při dopadu mění z větší části na teplo (takže rentgenku je nutno intenzivně chladit vodou) a pouze asi 1 % jejich energie se využije na emisi rentgenového záření - nárazy do elektronů obalu atomů antikatody => excitace elektronů obalu, při návratu do neexcitovaných stavů vyzařují tyto původně excitované elektrony antikatody příslušné rtg-záření. [21.]

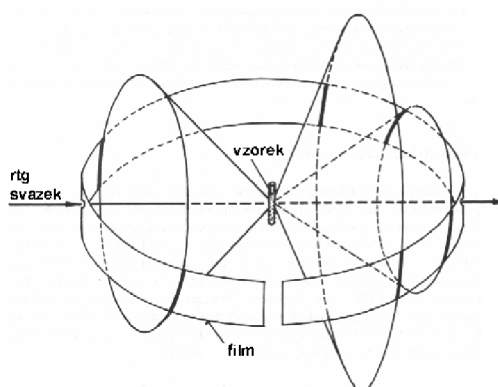




**Obr. č. 13:** Schematické znázornění rentgenky [21.]

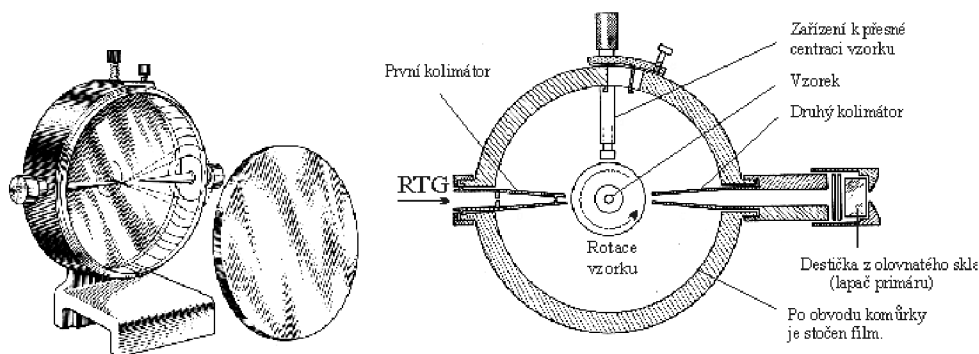
Princip, na jehož základě se analyzují vzorky se nazývá Debyeova-Scherrerova metoda. Jedná se o jednoduchou a názornou metodu pro práškové nebo polykrystalické vzorky. Práškové metody slouží ke zkoumání materiálu ve formě prášku. Prášek krystalického materiálu je složen z velkého množství různě orientovaných malých krystalků (krystalitů). Tyto krystality zauímají různé polohy vzhledem k dopadajícímu záření a v každém okamžiku jsou některé z nich orientovány tak, že je pro některou osnovu mřížkových rovin splněna Braggova rovnice. Pravděpodobnost splnění Braggovy rovnice se může dále zvyšovat otáčením vzorku. K difrakci dojde vždy, když nějaká osnova mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. Různě orientované krystality budou difraktovat do různých směrů, paprsky záření difraktovaného od jedné osnovy rovin se tedy budou šířit po povrchu kužele. Práškové vzorky se připravují tak, že se prášek zkoumané krystalické látky nanese na skleněné vlákno o průměru zhruba 0,3 mm pomocí amorfního lepidla (nosič ani lepidlo nesmí dávat vlastní difrakční spektrum), nebo nasype do skleněné kapiláry a upěchuje (sklo rovněž nemá vlastní difrakční spektrum - je amorfní) [21.]

Difraktované záření vytváří soustavu souosých kuželových ploch s vrcholem ve středu komůrky. Na filmu se tyto kuželové plochy zobrazí jako křivky - části kružnic. [21.]



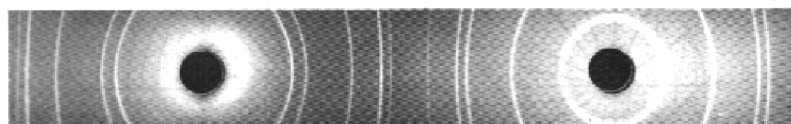
**Obr. č. 14:** Difraktované záření [21.]

Difrakční komora pro Debyeovu-Scherrerovu metodu (komora chrání film před osvětlením denním světlem), vlevo -celkový pohled, vpravo řez komorou [21.]



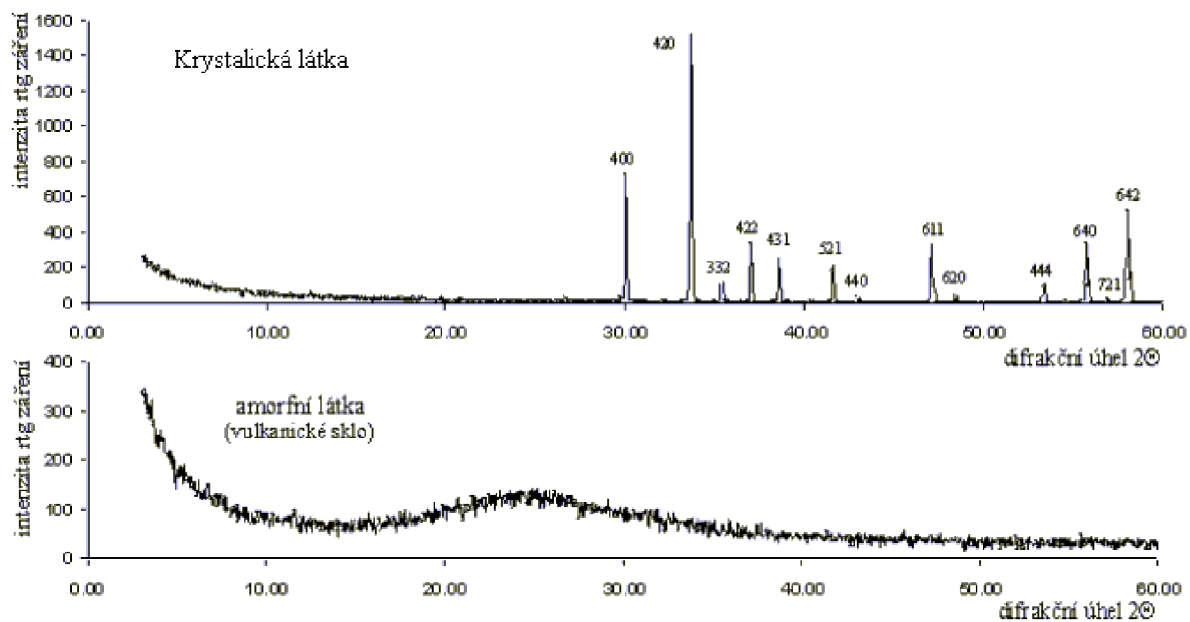
**Obr. č. 15:** Difrakční komora [21.]

Výsledkem rtg-difrakce je vyvolaný filmový pásek (z komory) - Debyeogram se zaznamenanými difrakčními liniemi. Difrakční linie jsou rozloženy symetricky kolem otvorů pro primární záření a lapač primárního záření Tyto pásy se velmi pečlivě proměřují - vzdálenost linií a optické zčernání nebo naopak průsvitnost - odpovídá intenzitě reflektovaného záření [21.]



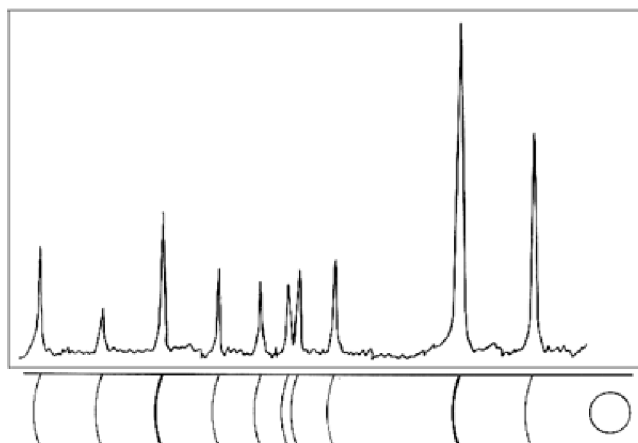
**Obr. č. 16:** Filmový pásek [21.]

V poslední době se prosazuje snímání reflektovaného rtg-záření pomocí soustav detektorů. Tyto systémy jsou výhodnou alternativou k záznamu na film, neboť mají kratší expoziční dobu, větší rozlišení intenzit a záznam z nich je automaticky převáděn do digitální podoby. Nevýhodou je jejich nesrovnatelně vyšší cena. Digitální údaje o poloze (na jakém úhlu) a intenzitě linie se přímo zpracovávají počítačem a pro názornost se z nich vyhotovují difraktogramy. Difraktogram je graf, na jehož horizontální (vodorovné) ose je vynesena difrakční úhel  $\Theta$  (resp. jeho dvojnásobek  $2\Theta$ ) a na vertikální (svislé) ose intenzita registrovaného rentgenového záření. Píky (špice) na jednotlivých úhlech difraktogramu samozřejmě odpovídají rozložení linií na filmovém pásku, viz obr 21. U moderních přístrojů (difraktometry) je zcela běžný digitální záznam. Numericky se zaznamenává přímo intenzita difraktovaného záření v jednotlivých bodech. Výhodou digitálního záznamu je, že jej lze bez zdlouhavého proměřování zpracovávat pomocí programů na počítačích. Hlavní výhodou difraktometrů je zjednodušení, zrychlení a především zpřesnění vlastního rentgenometrického měření i vyhodnocení záznamu. Nevýhodou je naopak větší množství zkoumaného práškového materiálu [21.]



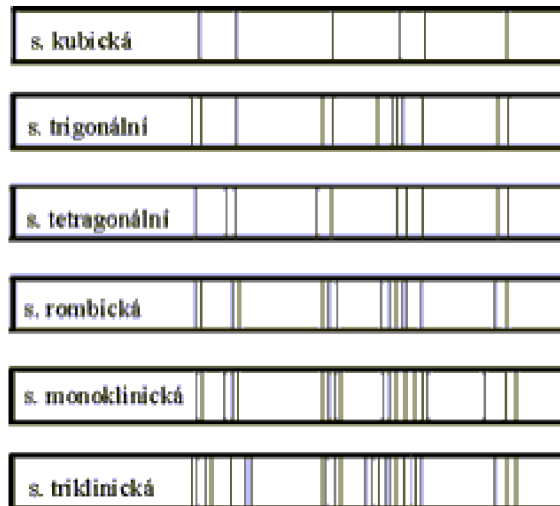
Obr. č. 17: Difraktogramy [X.]

Píky (špice, reflexe- odrazy) na difraktogramu odpovídají polohou i intenzitou čarám na debyeogramu téže látky. [21.]



Obr. č. 18: Zobrazení píků [21.]

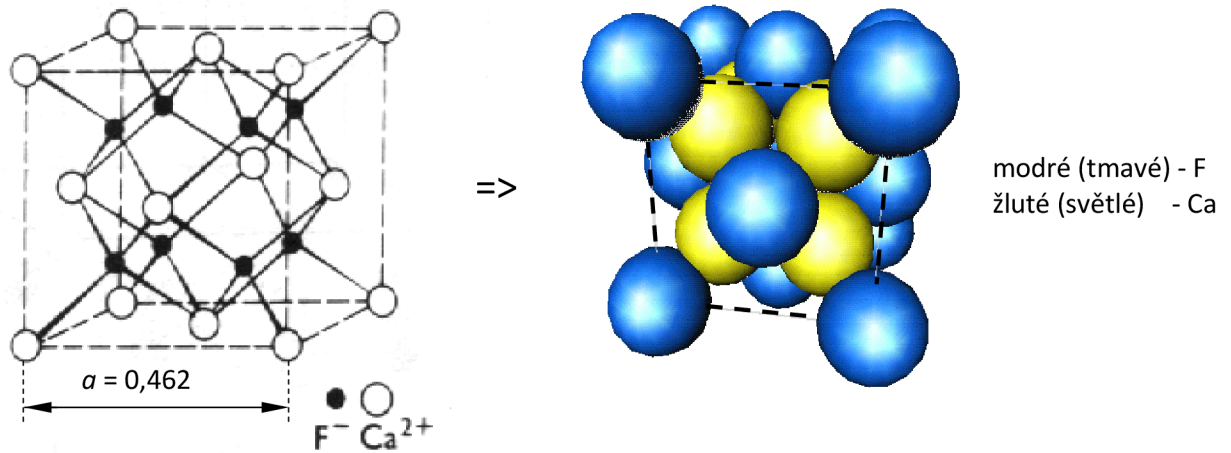
Obecně platí: kubické látky vykazují nejmenší počet reflexí, naopak látky triklinické vykazují největší počty reflexí a je zapotřebí určit všech šest mřížových parametrů. [21.]



**Obr. č. 19:** Zobrazení počtu reflexí pro kubické látky [21.]

Difrakční čáry na filmovém pásku nebo difrakční píky difraktogramu se indexují pomocí Millerových indexů. Indexování difrakčních čar spočívá v určení difrakčních indexů osnov rovin přispívajících k jedné čáře. Vzhledem k tomu, že do jedné difrakční čáry přispívají všechny osnovy rovin se stejnou mezirovinnou vzdáleností, je každá čára superpozicí reflexí od všech symetricky ekvivalentních rovin a od všech dalších osnov rovin, které mají buď systematicky či náhodně stejné nebo přibližně stejné mezirovinné vzdálenosti. V případě dosud neznámé struktury látky, provádí se indexování čar současně s hledáním vhodné krystalové soustavy (resp. prostorové grupy) podle úhlového rozložení čar (píků) a současně se hledají přibližné hodnoty mřížových parametrů na základě vzdáleností mezi vytypovanými čarami (píky) - propočítávají se mezirovinné vzdálenosti. Tento proces se několikrát opakuje - optimalizuje se, až se dospěje k vyhovujícímu souladu mezi určenou krystalovou soustavou (prostorovou grupou), včetně vyhovujících hodnot mřížových parametrů s rozložením a intenzitou jednotlivých čar na filmu (resp. jednotlivých píků - reflexí- na difraktogramu). Obecně platí, že čím je vyšší symetrie krystalové mříže, tím méně čar se vyskytuje na difrakčním snímku a tím méně mřížových parametrů je zapotřebí určit. Např. kubická soustava vyžaduje pouze jeden mřížový parametr  $a$  - hranu krychle. Určením prostorové grupy je jednoznačně určen i soubor ekvivalentních poloh, z mezirovinných vzdáleností (na základě vypočtených mřížových parametrů) lze určit souřadnice, v nichž se mohou atomy (ionty) nacházet, tj. atomové parametry. Chemický vzorec látky udává kolik jednotlivých atomů (iontů) "molekula" látky obsahuje. Hmotná báze je obvykle složena z jedné nebo i více těchto "molekul" (celistvý násobek), tím je zaručeno, že všechny uzlové body jsou zcela identické. Jednotlivé typy ekvivalentních poloh a zejména jejich počet v tom kterém typu, včetně jejich přesných souřadnic umožňuje naskládat daný počet atomů (iontů) hmotné báze do příslušné elementární buňky tak, aby jejich uspořádání vyhovovalo všem požadavkům symetrie příslušné prostorové grupy, včetně správných rozměrů (každý atom - iont má svůj průměr - řádově cm), musí se mezi ostatní do elementární buňky vejít. Takto se

určuje krystalografická struktura zkoumané látky - přesné rozložení jednotlivých atomů (iontů) v elementární buňce, takto se vytváří trojrozměrné modely elementárních buněk. [21.]



**Obr. č. 20:** Rozložení atomů

Znalost přesného rozložení atomů (iontů) v elementární buňce umožňuje určit důležité vlastnosti krystalu

1. výpočet energetických pásů => koncentrace nosičů náboje (elektrony, děr), vliv příměsí
  2. vibrační spektra mříže, módy kmitů
- tepelné vlastnosti pevné látky - měrné teplo, tepelná vodivost (závisí na kmitech mříže)
  - rozptylové mechanismy => pohyblivost => vodivost (rozptyl elektronů na kmitech mříže)
  - optické vlastnosti látek - průchozí, absorbované elmag. vlny

# PRAKTICKÁ ČÁST

## **4 Použití $\text{SiCl}_4$ v roztoku $\text{LiCl}$ a PC**

### **4.1 Příprava roztoku $\text{LiCl}$ v PC**

Pro přípravu roztoku byl použit  $\text{LiCl}$ , který byl získán vysoušením při  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{LiCl}$  byl v první řadě rozdrcen na prášek (viz. obr. č. 21). Po odměření  $0,425\text{ g}$   $\text{LiCl}$  a došlo k vložení do  $100\text{ ml}$  propylen karbonátu (viz. obr. č. 22). Výsledný roztok byl následně po dobu přibližně 2 hodin promícháván za použití magnetické míchačky.

### **4.2 Příprava roztoku s $\text{SiCl}_4$**

Po rozpuštění  $\text{LiCl}$  v PC byl roztok přesunut do skříně s digestoří, kde byl připraven  $\text{SiCl}_4$ . Digestoř byla použita z důvodu použití  $\text{SiCl}_4$ , který je po vdechnutí nebezpečný.  $\text{SiCl}_4$  při kontaktu se vzduchem vytváří  $\text{SiO}_2$ , který způsobuje silikózu. Silikóza je onemocnění, při kterém dochází ukládání  $\text{SiO}_2$  do plic a následně tvorbě vaziva, což má za následek selhání dýchacího ústrojí.

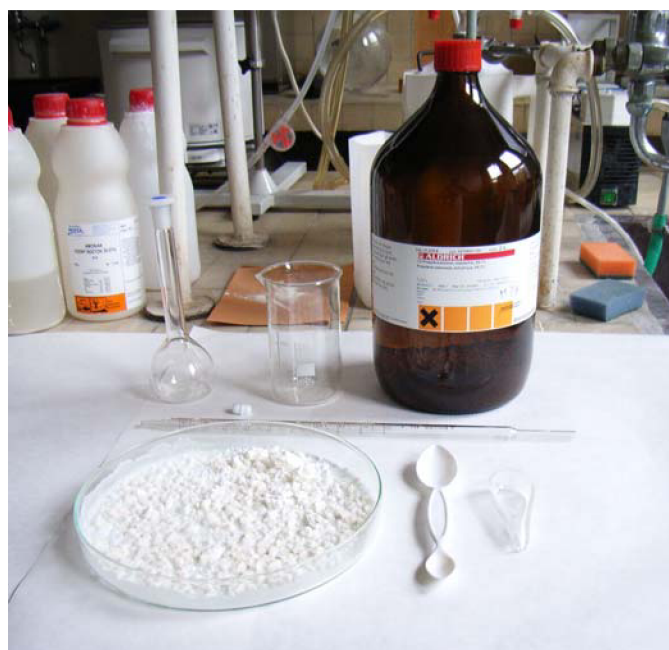
Po otevření nádoby s  $\text{SiCl}_4$ , bylo za pomoci injekční stříkačky (z důvodu co nejmenšího úniku  $\text{SiCl}_4$ ) odměřeno množství  $3\text{ ml}$  a přidáno do roztoku  $\text{LiCl}$ . Výsledný roztok  $0,1\text{M}$   $\text{LiCl}$  v PC s  $3\text{ ml}$   $\text{SiCl}_4$  lze vidět na obr. č. 23.

### **4.3 Měření elektrochemické aktivity**

Pro měření elektrochemické aktivity jsme zvolili skleněnou nádobu simulující elektrochemický článek. Jako první elektroda byl použit uhlík, z důvodu velké poréznosti materiálu. Pro druhou elektrodu byl zvolen proužek mědi. Jako elektrolyt se použil vytvořený roztok  $0,1\text{M}$   $\text{LiCl}$  v PC s  $3\text{ ml}$   $\text{SiCl}_4$ . Na elektrodovou celu bylo připojeno napětí  $60\text{V}$  a to záporným pólem na uhlíkovou a kladným pólem na měděnou elektrodu.

### **4.4 Výsledky měření**

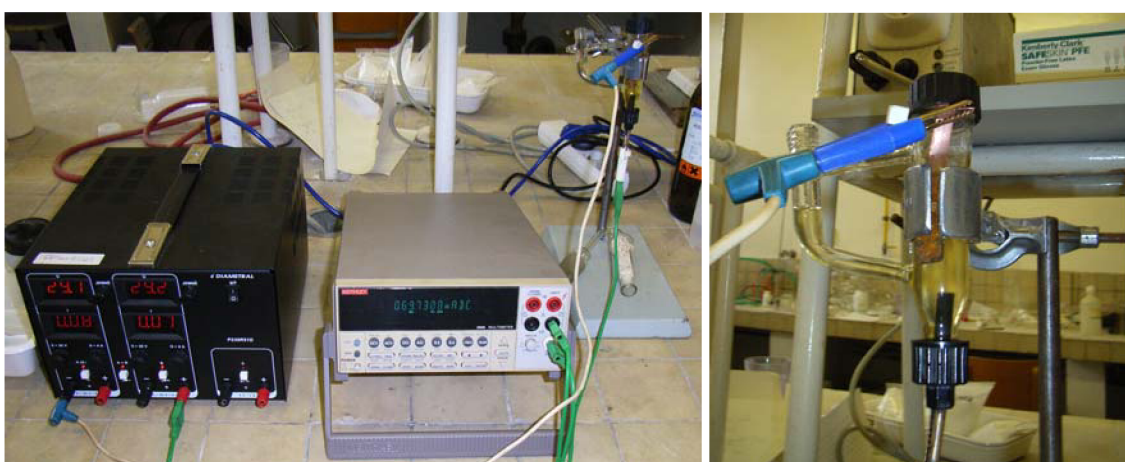
V průběhu orientačního pokusu došlo k vyloučení  $0,1 - 0,2\text{ mm}$  primárního křemíku, z čehož lze usoudit, že použití křemíku pro elektrochemické články se zdá schůdné. Jelikož elektrolyt se jevil nedostatečně vodivý, bude pro další měření použita jiná sůl než  $\text{LiCl}$ . V následujících měřeních budou provedeny také změny v použití protielektrody, čímž by mělo dojít ke zlepšení vlastností.



Obr. č. 21: Použité náčiní při přípravě 0,1M roztoku LiCl v PC



Obr. č. 22: Rozdrcený LiCl, LiCl v PC



Obr. č. 23: Zapojení měřicích přístrojů a elektrochemický článek

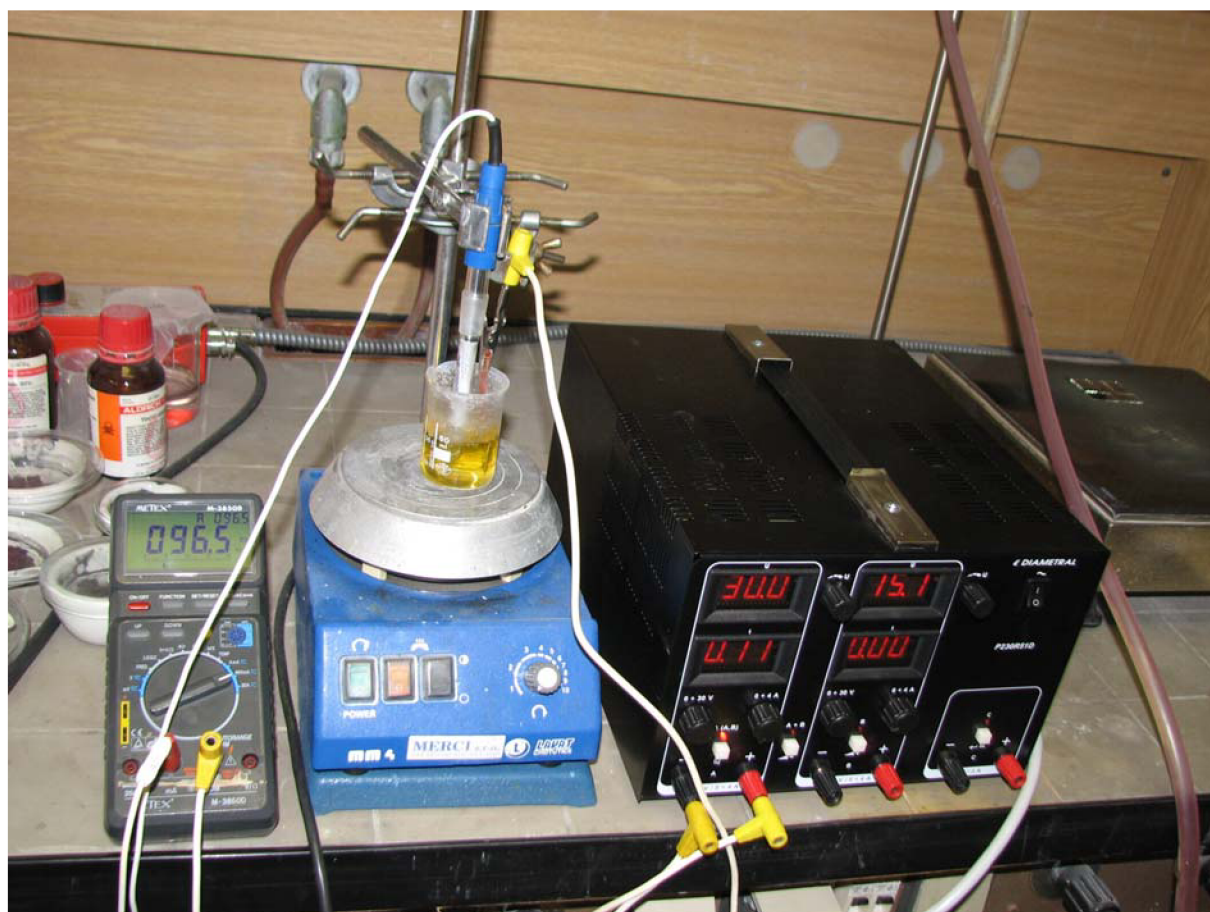
## 5 Elektrolytická příprava tenkých vrstev Si

### 5.1 Úvod

Podstatou měření je elektrolyzou roztoků v bezvodých rozpouštědlech, které obsahují inertní vodivostní sůl a chlorid křemičitý, připravit vrstvy křemíku, a to amorfního nebo mikrokrytalického. Při přípravě je možnost modifikovat vlastnosti působením příměsí v elektrolytu. Pro tento účel dopování na vodivost P nebo N mohou být použity halogenidy hliníku nebo antimonu, popřípadě lithium či germanium.

### 5.2 Příprava měření

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



Obr. č. 24: Sestavené měřicí systém

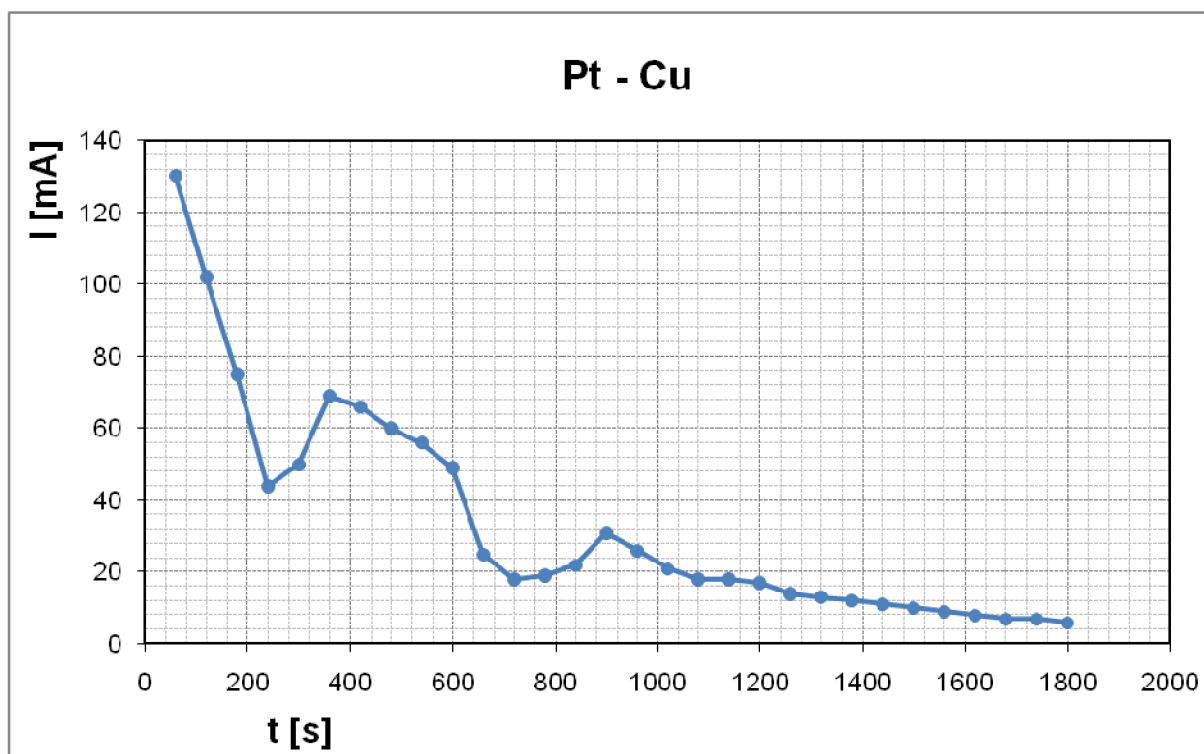


### 5.3 Výsledky měření

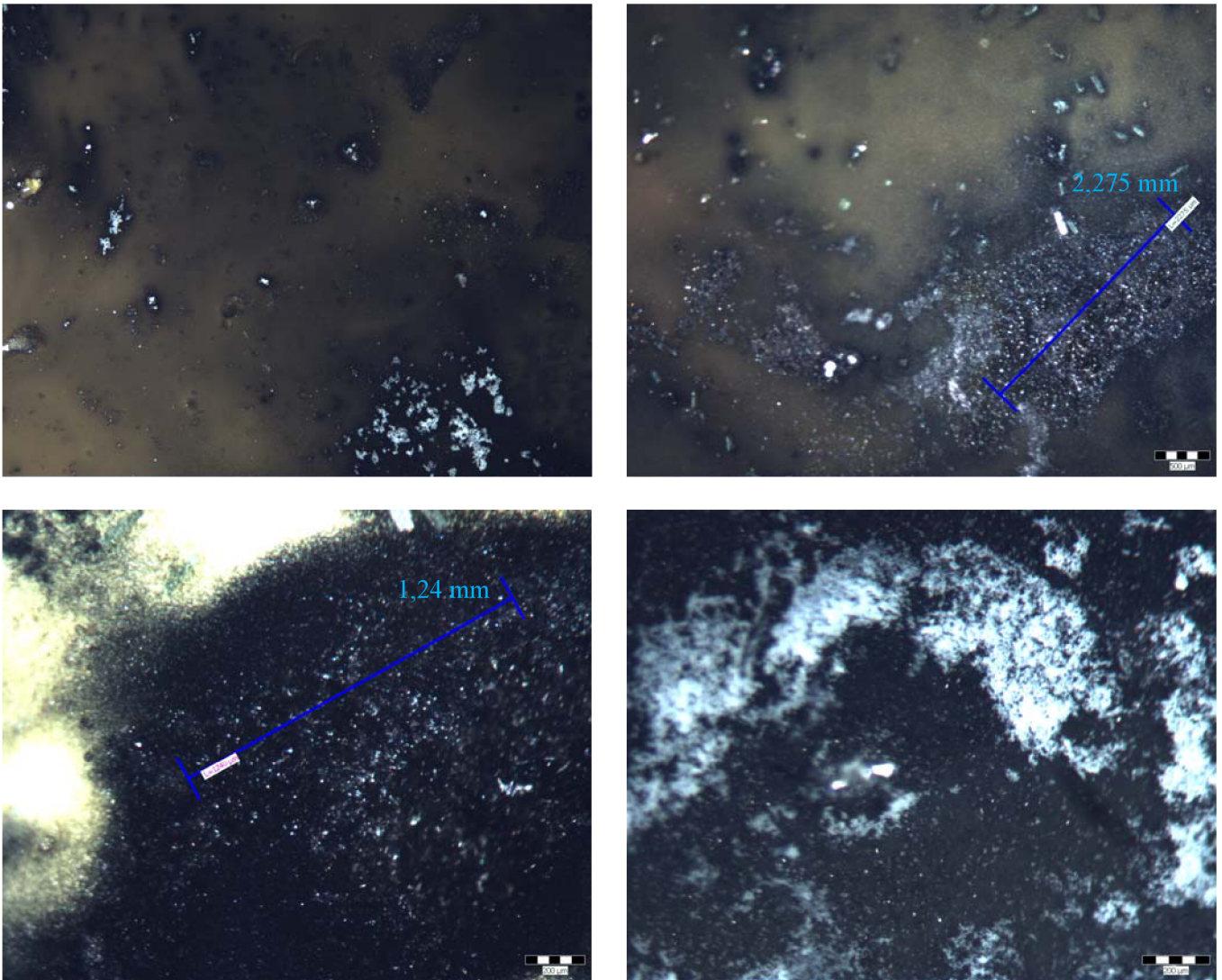
#### VZOREK Č. 1

Tab. č. 3: Parametry měření

Elektroda (-)	Cu	
Elektroda (+)	Pt	
Molarita	1	mol/dm <sup>3</sup>
Elektrolyt	SiCl <sub>4</sub>	5 ml
	LiClO <sub>4</sub>	106,09 g
	PC	50
U [V]	30	



Graf. č. 1: Naměřené hodnoty proudu pro elektrolytické nanášení Si



Obr. č. 25: Nanesená vrstva Si na Cu elektrodě

Zvětšení:  $\begin{pmatrix} 20x & 30x \\ 80x & 90x \end{pmatrix}$

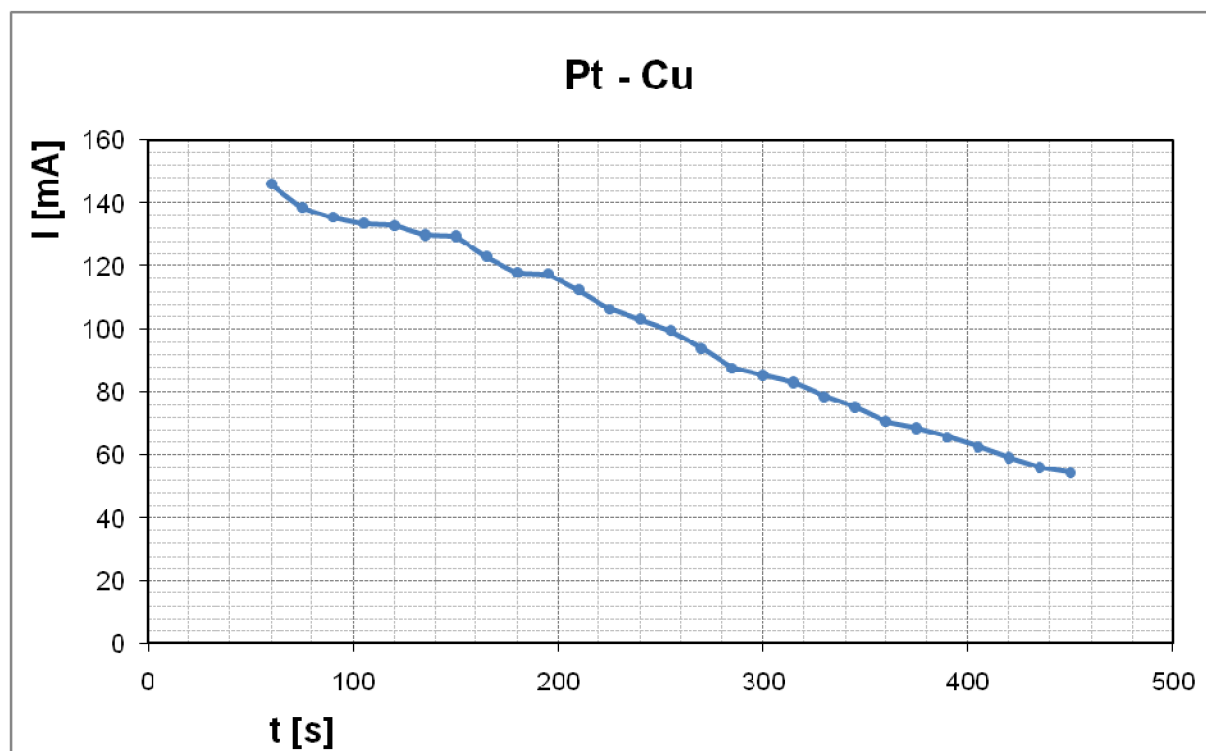
### 5.3.1 Zhodnocení měření (vzorek č. 1)

Na mikroskopických fotkách lze pozorovat nanesenou křemičitou vrstvu jakožto stříbrný povlak pod vrstvou gelu, který je způsoben použitím - organického rozpouštědla – propylenkarbonátu, jenž tyto gelové povlaky vytváří při procesu elektrodepozice Si z roztoku.

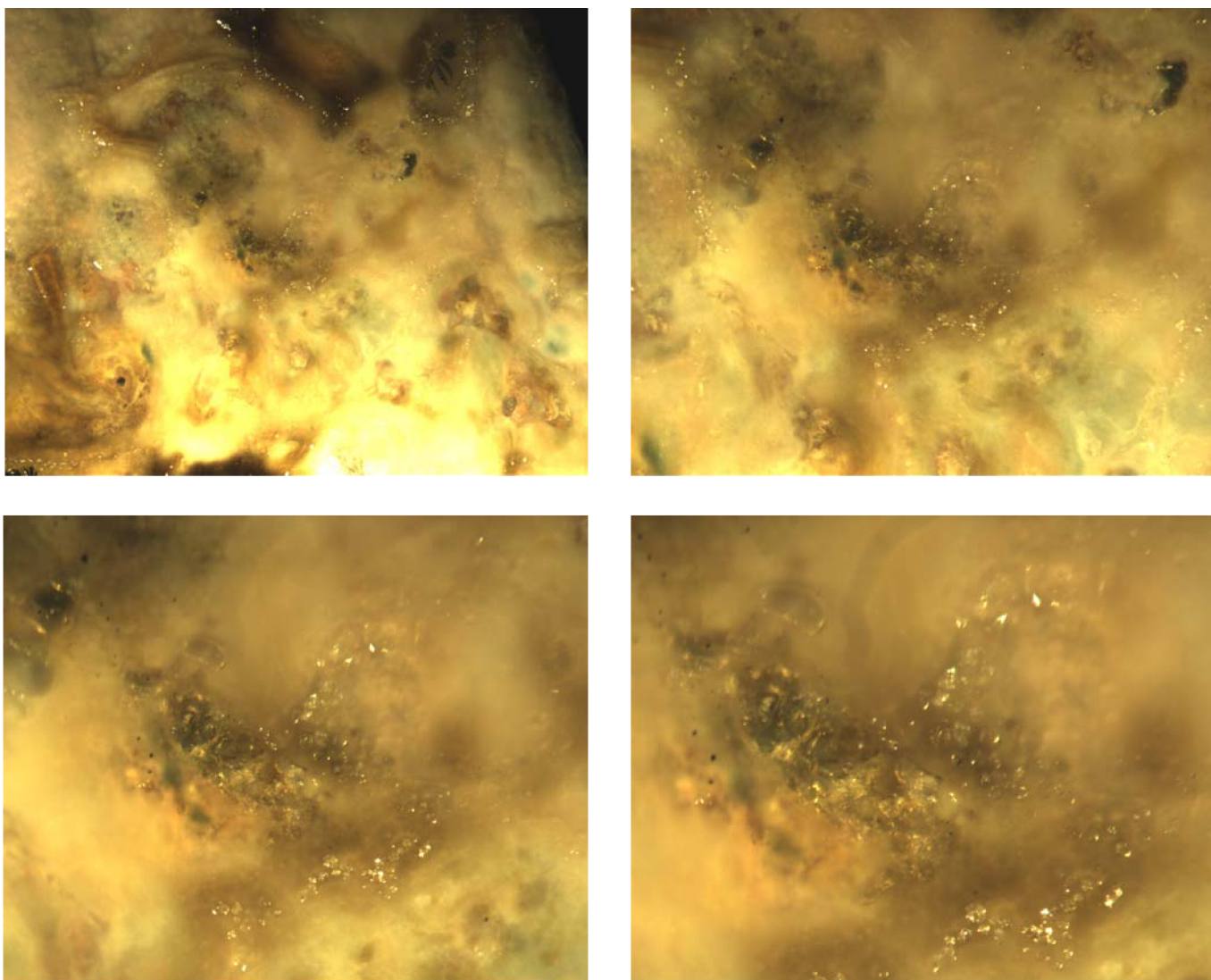
## VZOREK Č. 2

Tab. č. 4: Parametry měření

Elektroda (-)	Cu	
Elektroda (+)	Pt	
Molarita	0,5	mol/dm <sup>3</sup>
Elektrolyt	SiCl <sub>4</sub>	5 ml
	DMC	12,5 ml
	EC	12,5 ml
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	2,71 g
U [V]	30	



Graf. č. 2: Naměřené hodnoty proudu pro elektrolytické nanášení Si



**Obr. č. 26:** Nanesená vrstva Si na Cu elektrodě

Zvětšení:  $\begin{pmatrix} 20x & 40x \\ 60x & 90x \end{pmatrix}$

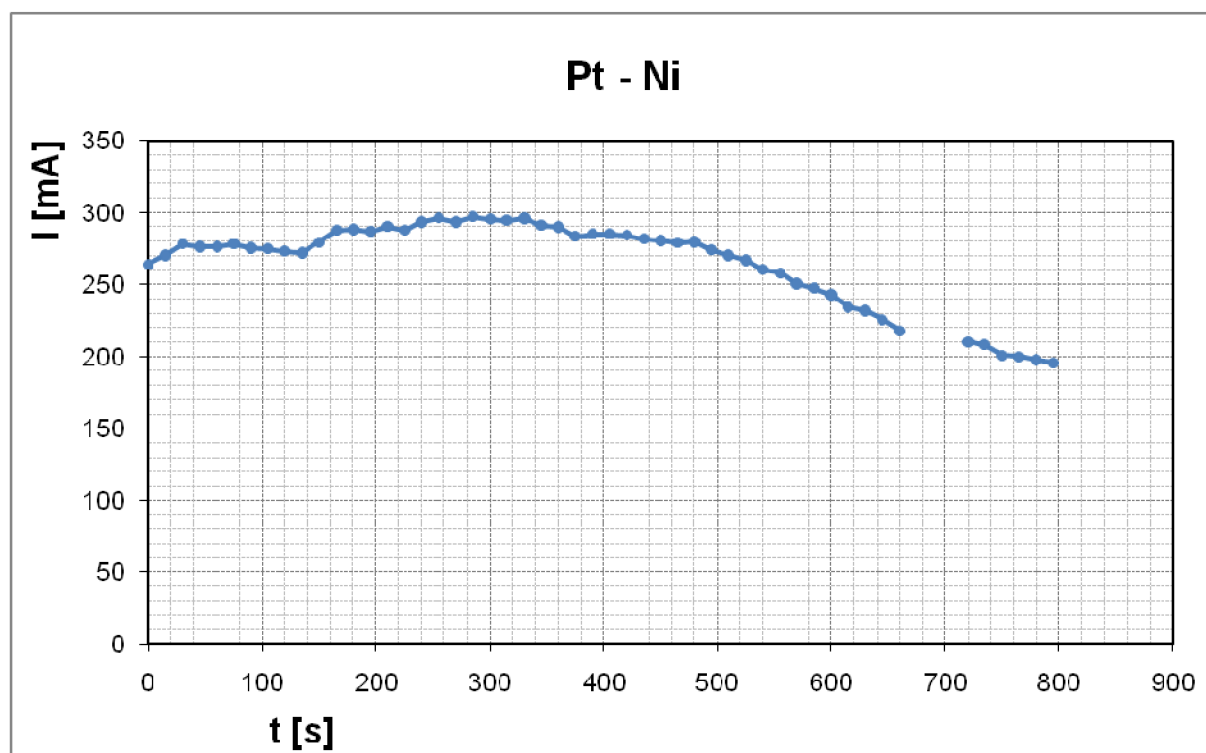
### 5.3.2 Zhodnocení měření (vzorek č. 2)

Přítomnost soli  $(C_2H_5)_4NBF_4$  nahrazující  $LiClO_4$  z předchozího měření rapidně navýšila vodivost roztoku. Pro další měření byl změněn druh substrátu na odleptaný niklový plech s schopností lepší implementace Si iontů na povrch substrátu.

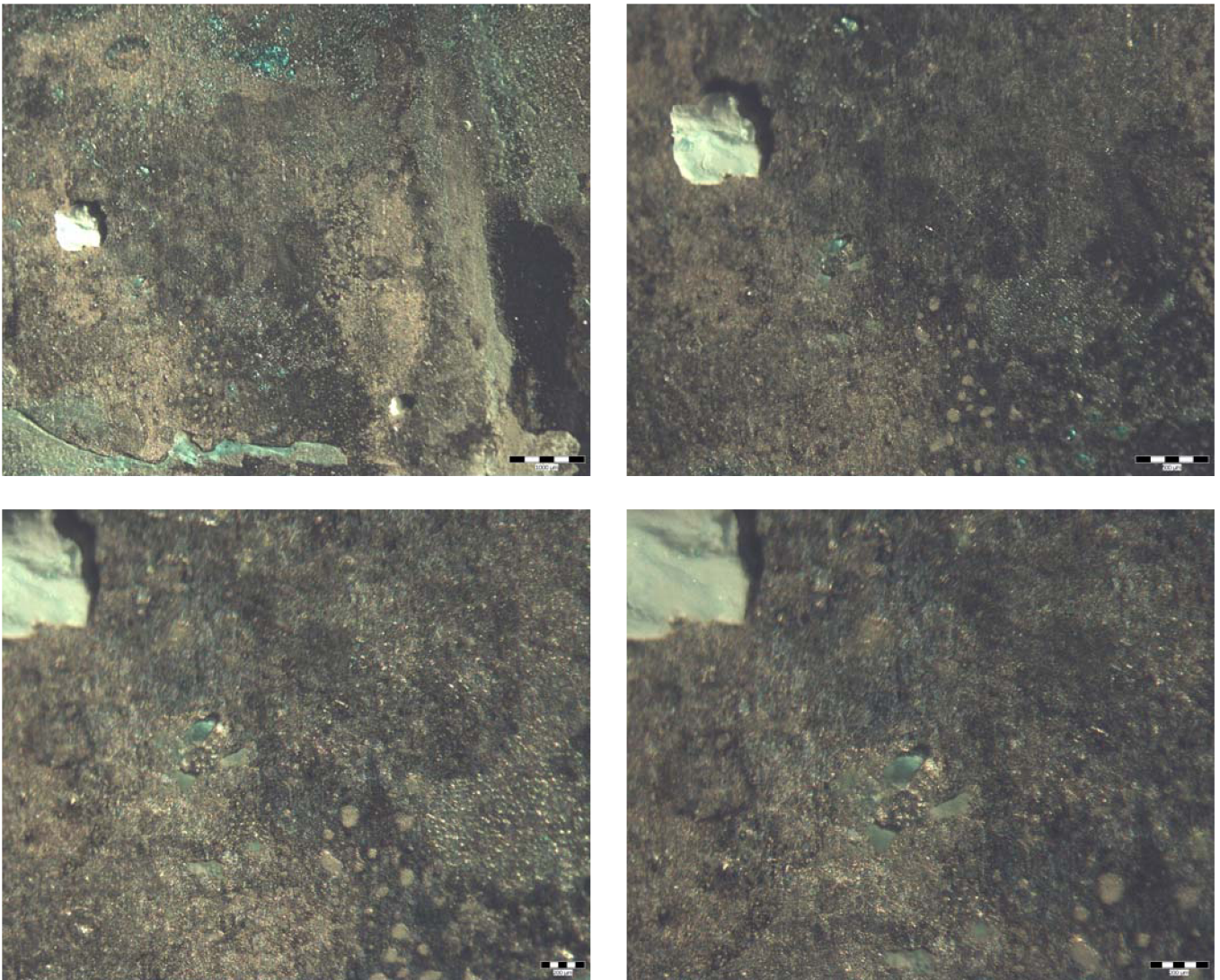
### VZOREK Č. 3

Tab. č. 5: Parametry měření

Elektroda (-)	Cu	
Elektroda (+)	Pt	
Molarita	1	mol/dm <sup>3</sup>
Elektrolyt	SiCl <sub>4</sub>	5 ml
	DMC	2,5 ml
	EC	2,5 ml
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1,08g
U [V]	30	



Graf. č. 3: Naměřené hodnoty proudu pro elektrolytické nanášení Si



**Obr. č. 27:** Nanesená vrstva Si na Ni elektrodě

Zvětšení:  $\begin{pmatrix} 20x & 40x \\ 60x & 80x \end{pmatrix}$

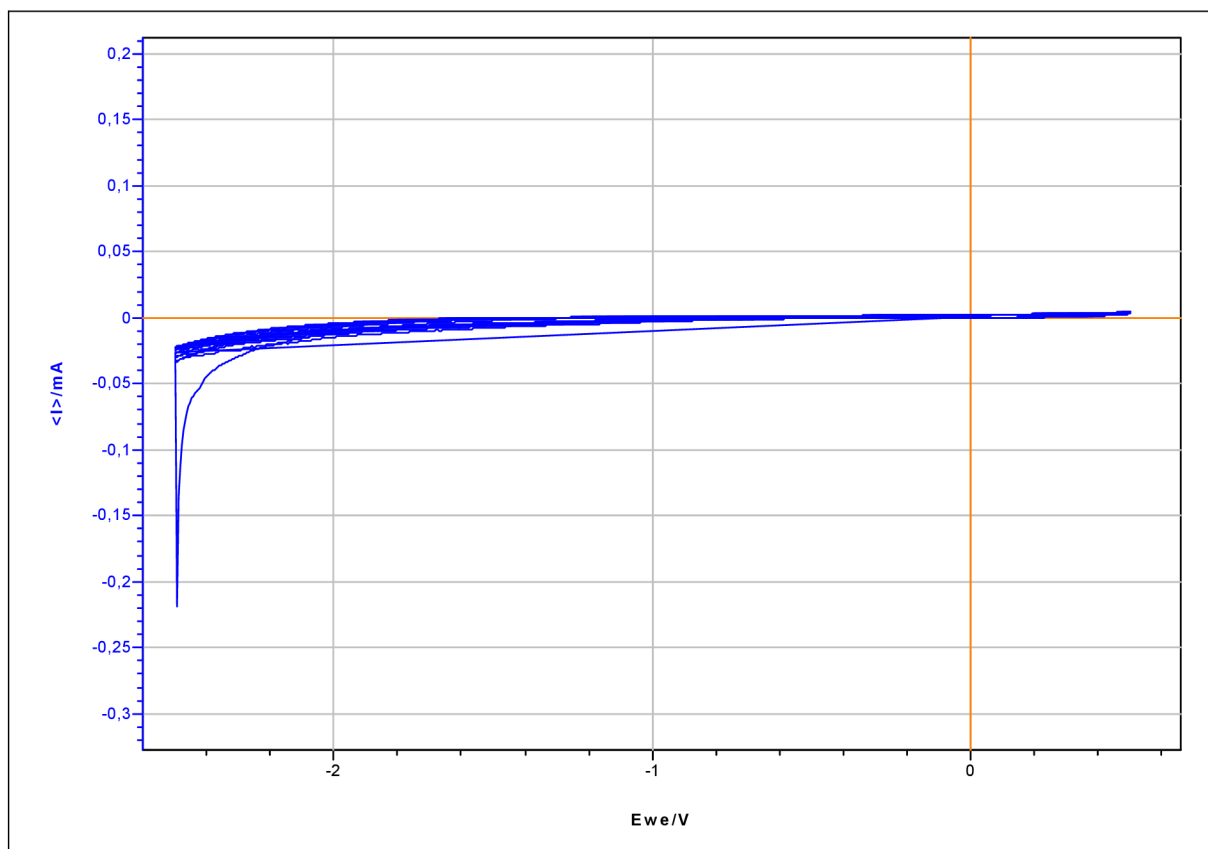
### 5.3.3 Zhodnocení měření (vzorek č. 3)

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

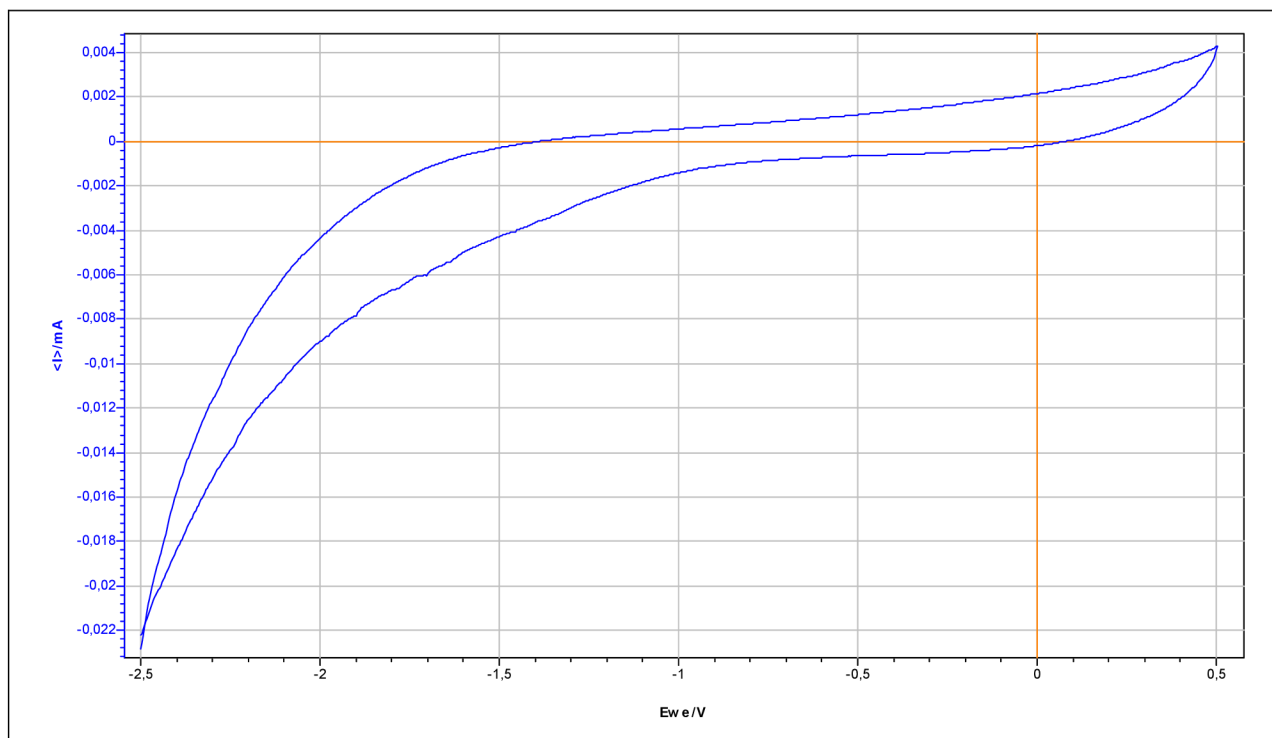
## VZOREK Č. 4

**Tab. č. 6:** Parametry měření

<b>Elektroda (-)</b>	Ni	
<b>Elektroda (+)</b>	Pt	
<b>Molarita</b>	1	mol/dm <sup>3</sup>
<b>Elektrolyt</b>	DMC	2,5 ml
	EC	2,5 ml
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1,08 g
<b>E max [V]</b>	0,5	
<b>E min [V]</b>	-2,5	
<b>n</b>	6	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	10	



**Graf. č. 4:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie

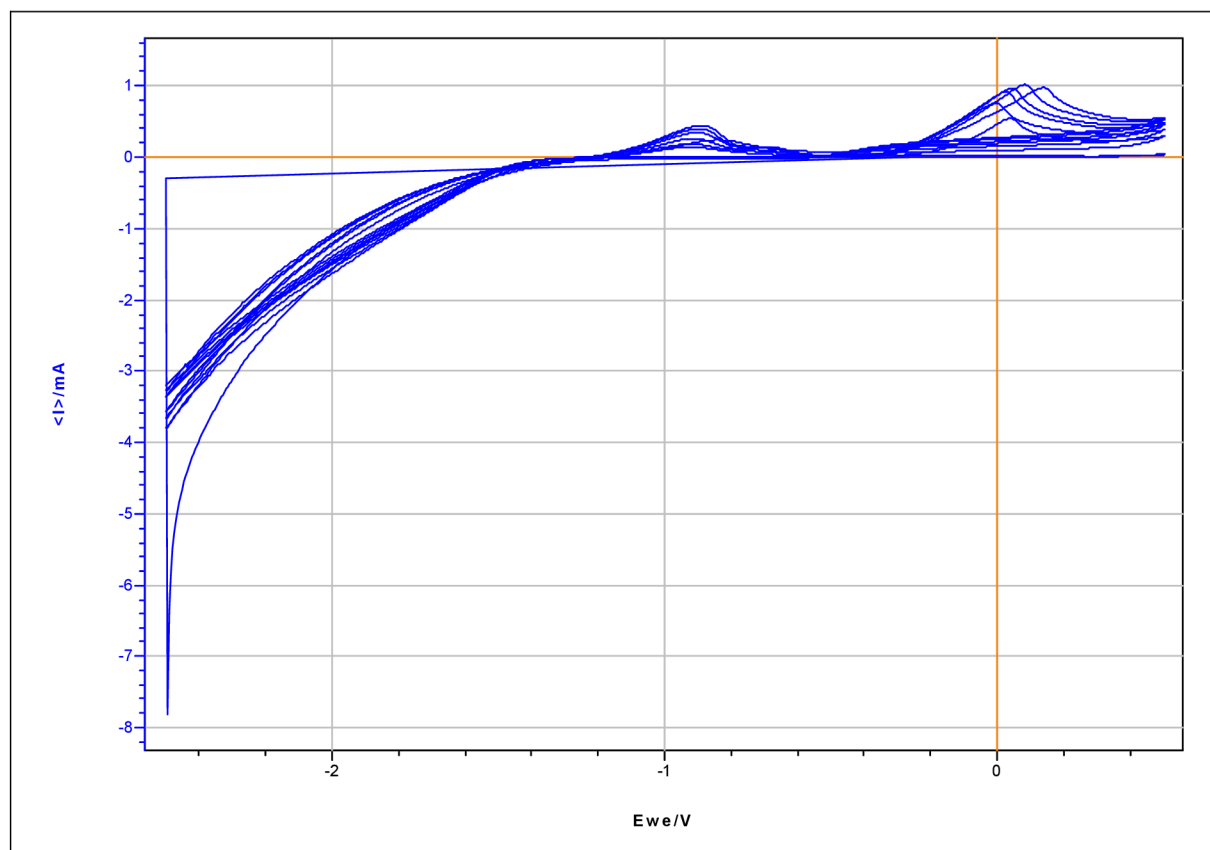


**Graf. č. 5:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 7)

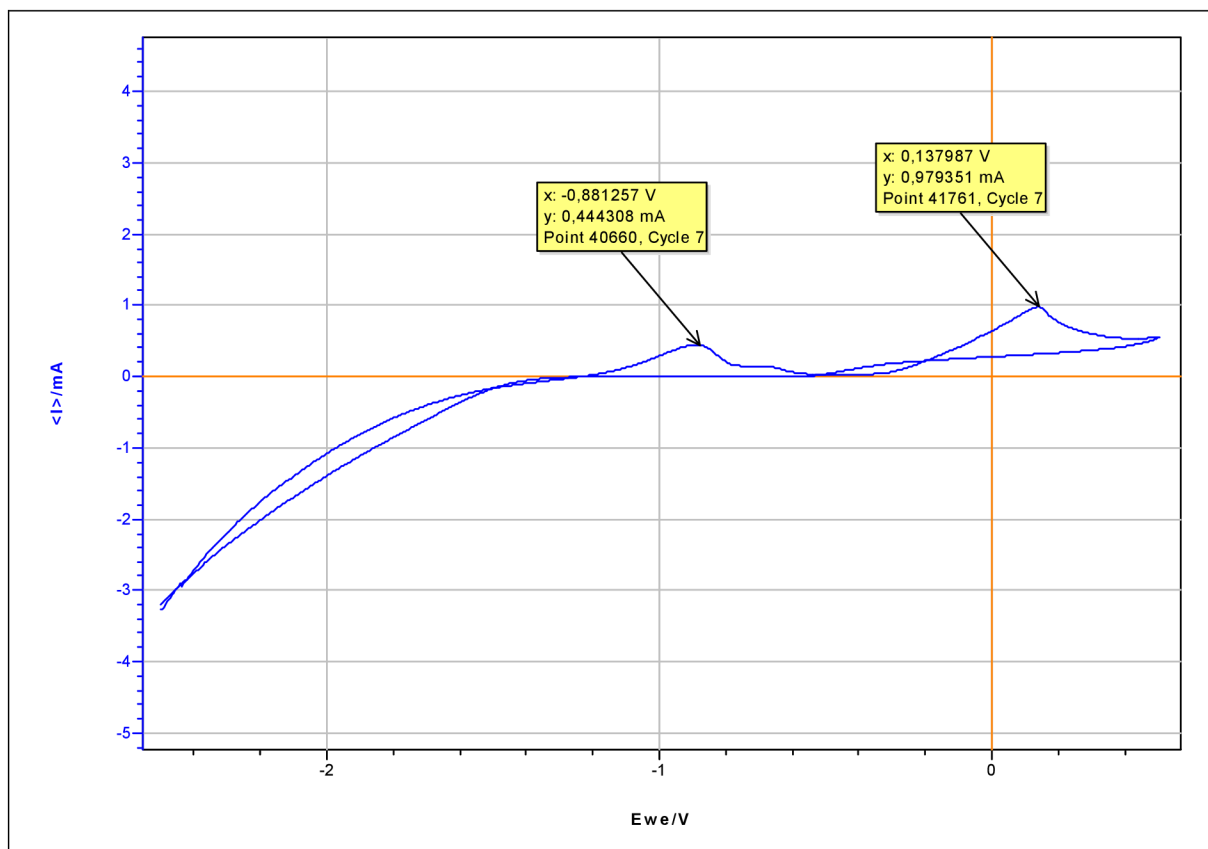


**Tab. č. 7:** Parametry měření

<b>Elektroda (-)</b>	Ni	
<b>Elektroda (+)</b>	Pt	
<b>Molarita</b>	1	mol/dm <sup>3</sup>
<b>Elektrolyt</b>	SiCl <sub>4</sub>	5 ml
	DMC	2,5 ml
	EC	2,5 ml
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1,08 g
<b>E max [V]</b>	0,5	
<b>E min [V]</b>	-2,5	
<b>n</b>	6	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	10	



**Graf. č. 6:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie



**Graf. č. 7:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 7)

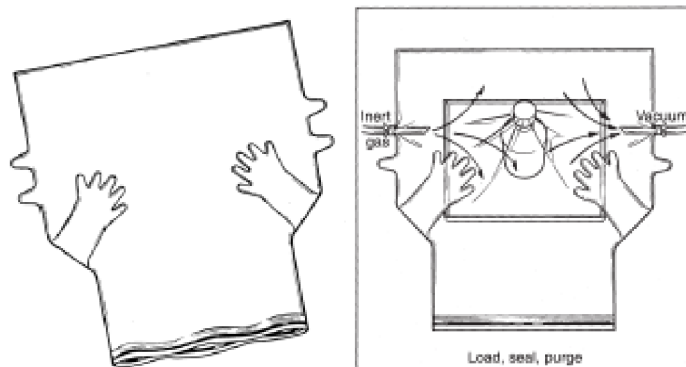
### 5.3.4 Zhodnocení měření (vzorek č. 4)

Graf CV u samotného elektrolytu nevykazuje téměř žádnou elektrochemickou aktivitu – žádné peaky (vrcholy) značící nárůst proudu a tudíž vznikající elektrochemickou reakci, což odpovídá teoretickým poznatkům. Avšak přidáním vodivé složky ( $\text{SiCl}_4$ ) dochází k elektrochemickým reakcím viditelným při potenciálech  $-0,8 \text{ V}$  a  $0,14 \text{ V}$  na grafech CV. Při potenciálu  $-2.2 \text{ V}$  se vytváří vrstva Si na niklovém substrátu (pravděpodobně Si nebo  $\text{SiO}_2$ ), přičemž tato vrstva se odbourává při elektrochemických reakcích probíhajících při potenciálech okolo  $-0.9 \text{ V}$  a  $+0.4 \text{ V}$ .

## 6 Tvorba vrstev Si v rukavicovém boxu

### 6.1 Úvod

Pro zlepšení okolní atmosféry při nanášení tenkých vrstev Si bylo pro další měření použito rukavicového boxu. Tento box je znázorněn schematicky na obr. č. 28 a poté v praktickém použití na obr. č. 29.



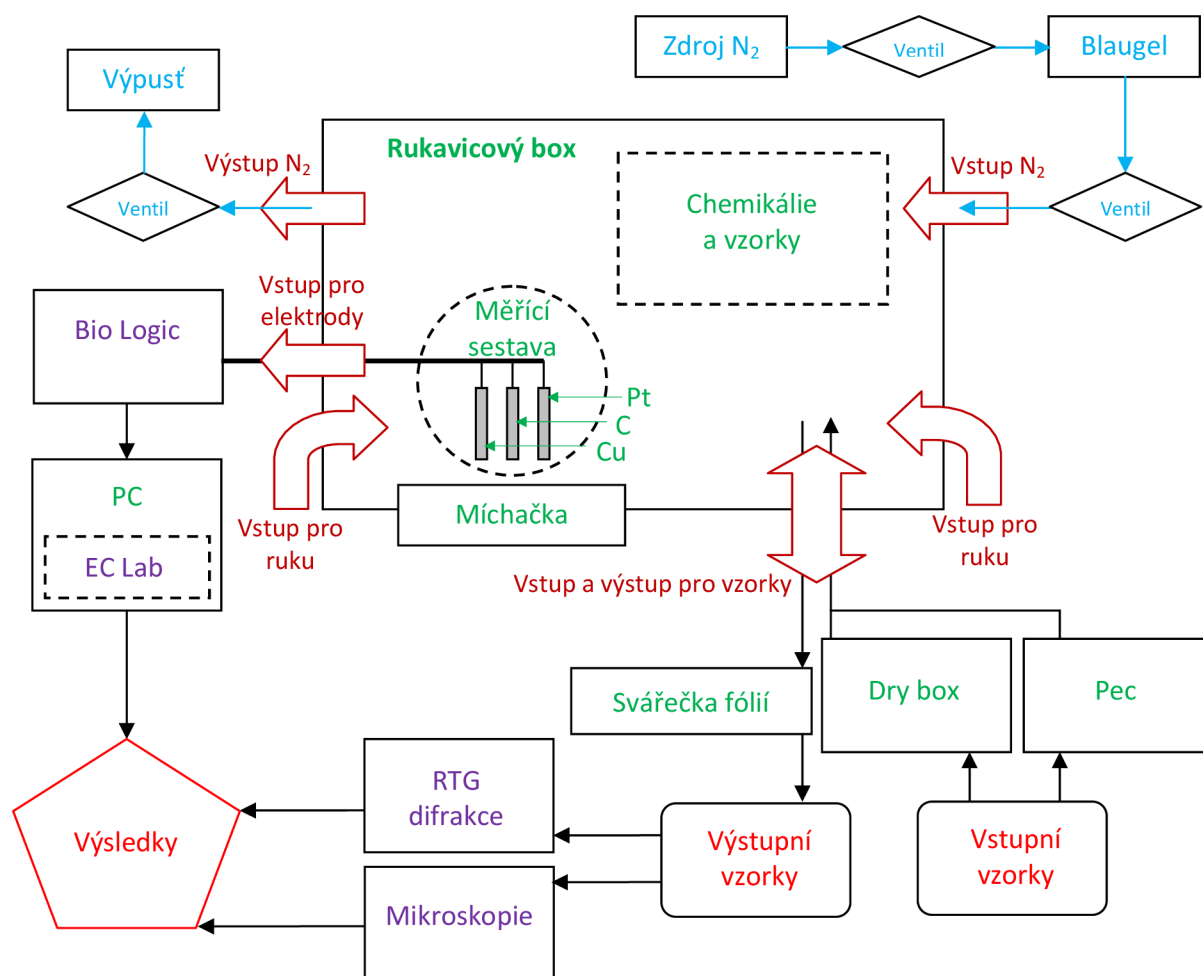
Obr. č. 28: Náčrtek rukavicového boxu [24.]



Obr. č. 29: Rukavicový box v praktickém použití

## 6.2 Příprava měření

Do rukavicového pytle byl napuštěn dusík, který byl vysoušen přes Blaugel. Tato dehydratující směs byla s  $\text{NaHCO}_3$  a molekulárním sítem vložena také přímo do pytle. Všechny tyto úkony měly za účel vytvořit co nejlepší atmosféru pro měření. Jako elektrody byly použity materiály Cu pro pracovní elektrodu, Pt pro referenční elektrodu a C pro protielektrodu. Z elektrolytů bylo využito roztoku  $\text{SiCl}_4$  s  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  nebo  $\text{LiClO}_4$  všechny rozpuštěny v EC-DMC (1:1). K vytvoření homogenního roztoku byla použita magnetická míchačka, která byla vložena zespu pod rukavicový box. Pro zdroj napětí byl použit systém Bio Logic.



Obr. č. 30: Schéma měřícího systému



**Obr. č. 31:** Měděná elektroda  
(Velikost elektrody je ohraničena vrstvou silikonu)



**Obr. č. 32:** Elektroda zatavená v pro vzduch nepropustném obalu



**Obr. č. 33:** Sada dehydratujících preprátů  
Zleva: Blaugel,  $\text{NaHCO}_3$ , molekulární síto



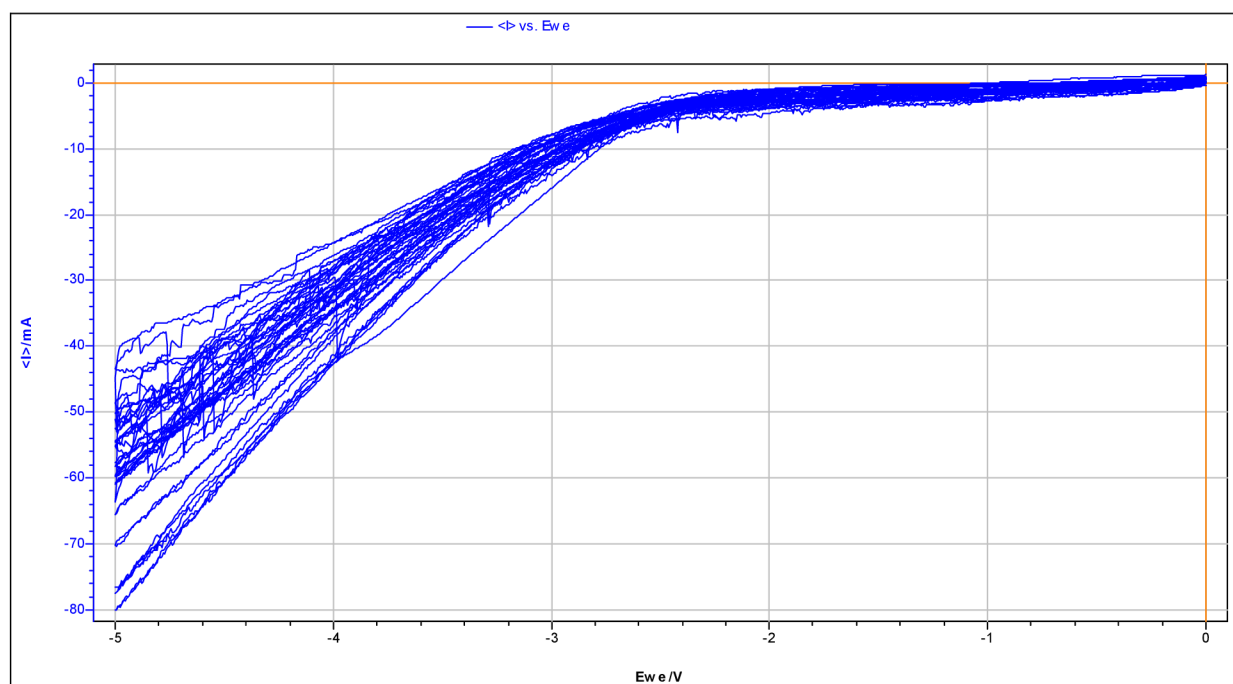
**Obr. č. 34:** Schéma vysoušecí sestavy přes Blaugel

### 6.3 Výsledky měření

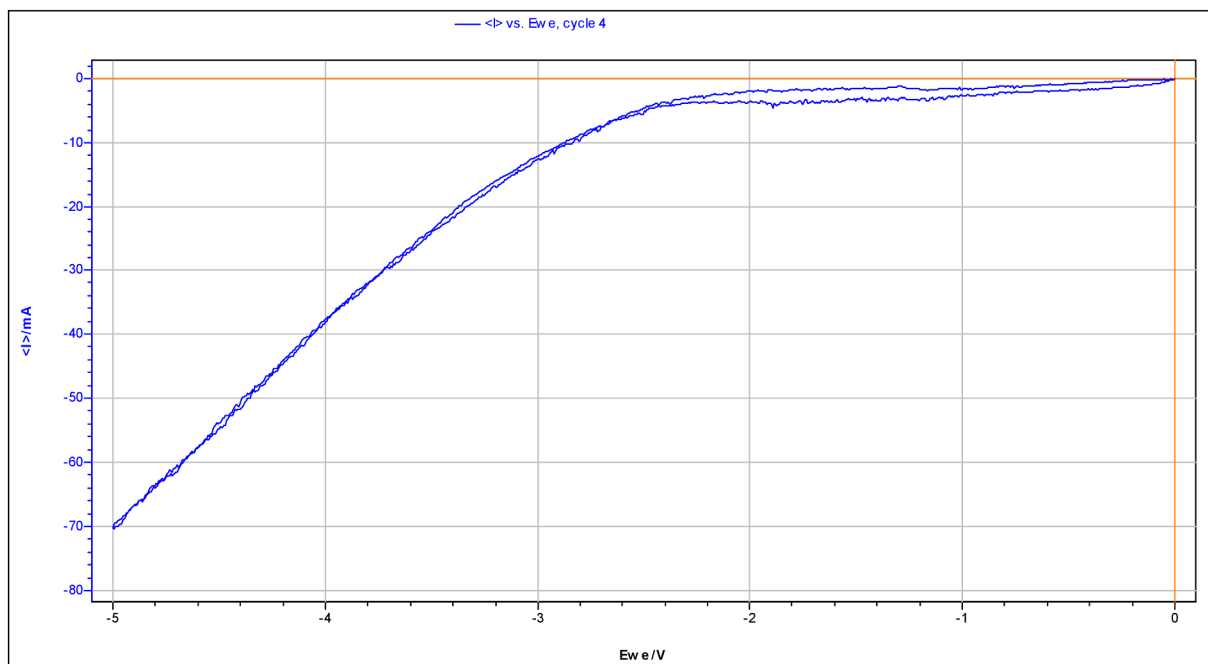
#### VZOREK Č. 5

Tab. č. 8: Parametry měření

Elektroda (+)	Cu	Pracovní el.
Elektroda (-)	Pt	Referenční el.
Elektroda	C	Proti el.
Elektrolyt	1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> EC:DMC (1:1)	10 ml
E max [V]	0	
E min [V]	-5	
n	20	
dE/dt [mV/s]	20	



Graf. č. 8: Naměřené hodnoty cyklické voltametrie



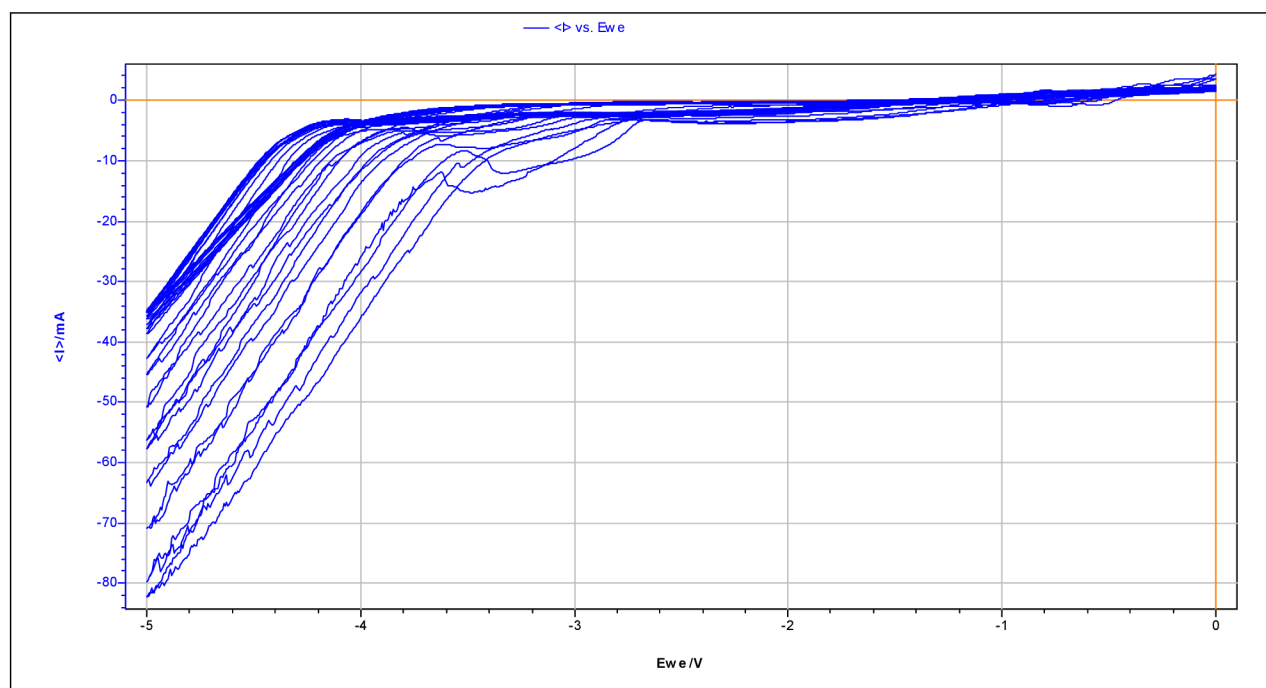
**Graf. č. 9:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)



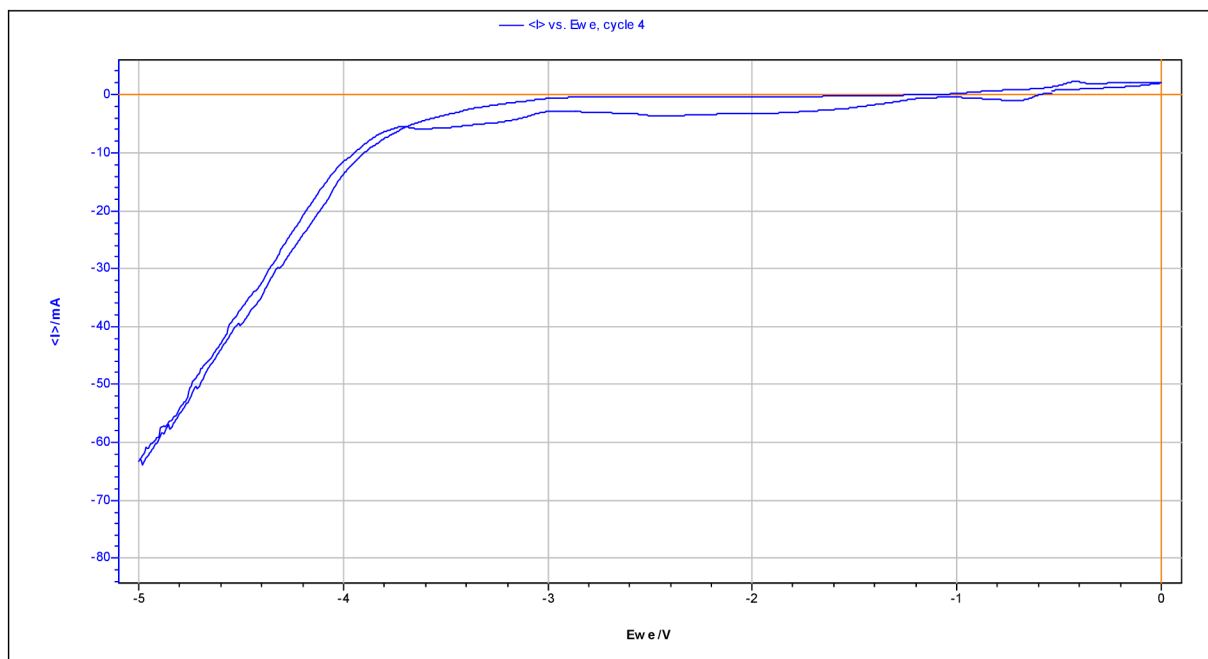
## VZOREK Č. 6

Tab. č. 9: Parametry měření

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M $(C_2H_5)_4NBF_4$ EC:DMC (1:1)	7,5 ml
	$SiCl_4$	2,5 ml
<b>E max [V]</b>	0	
<b>E min [V]</b>	-5	
<b>n</b>	20	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	20	



Graf. č. 10: Naměřené hodnoty cyklické voltametrie

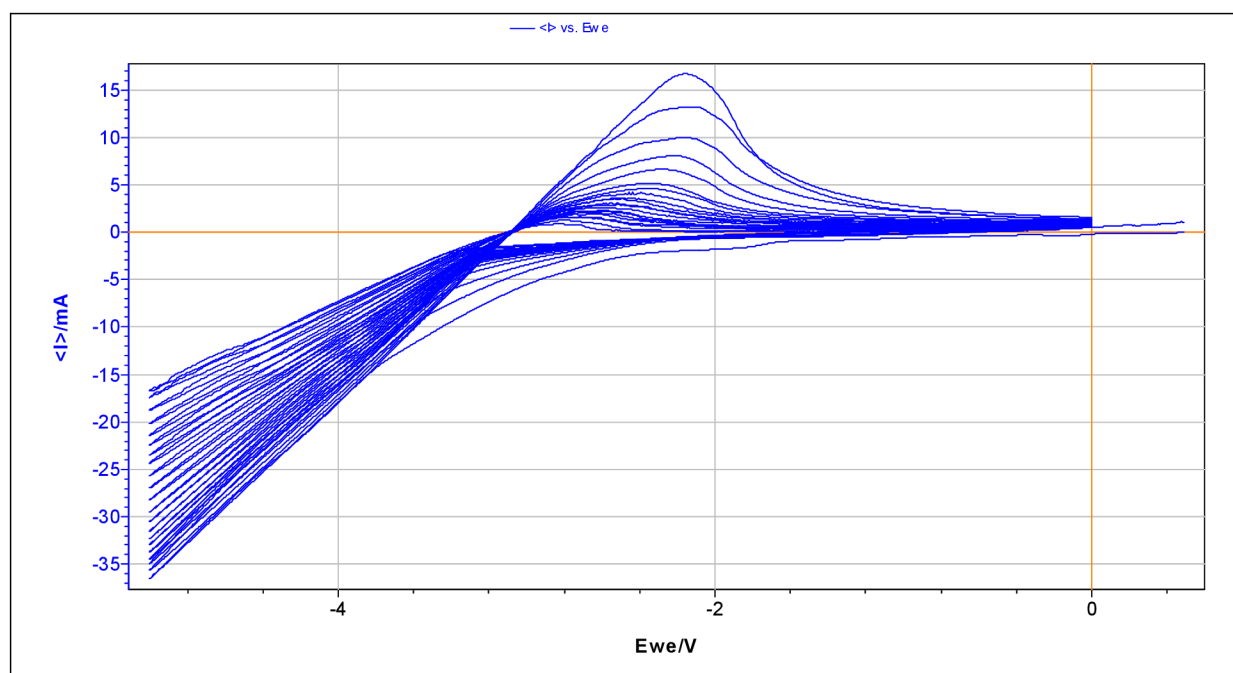


**Graf. č. 11:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)

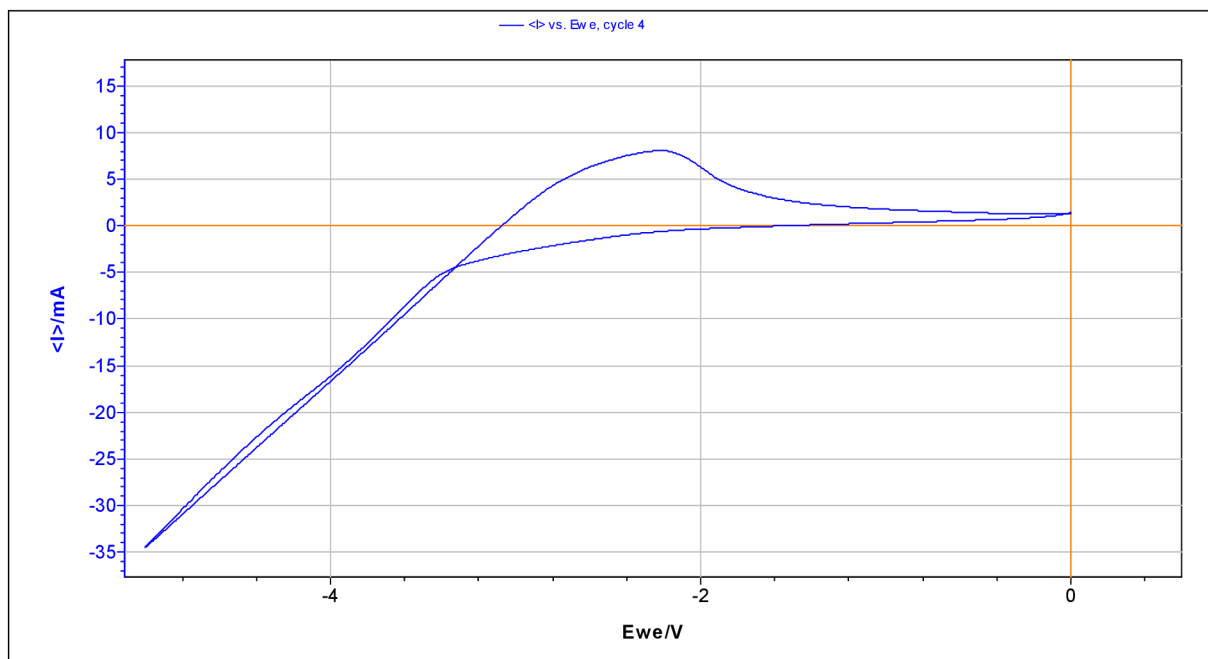
## VZOREK Č. 7

**Tab. č. 10:** Parametry měření

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC (1:1)	10 ml
<b>E max [V]</b>	0	
<b>E min [V]</b>	-5	
<b>n</b>	20	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	20	



**Graf. č. 12:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie

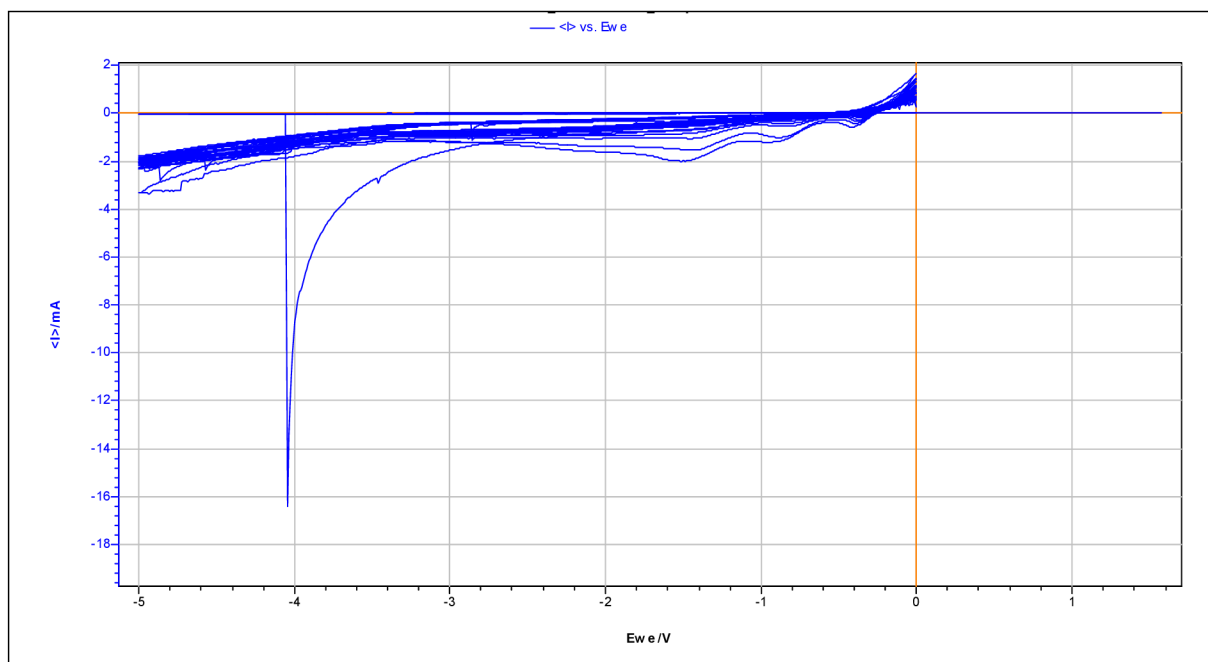


**Graf. č. 13:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)

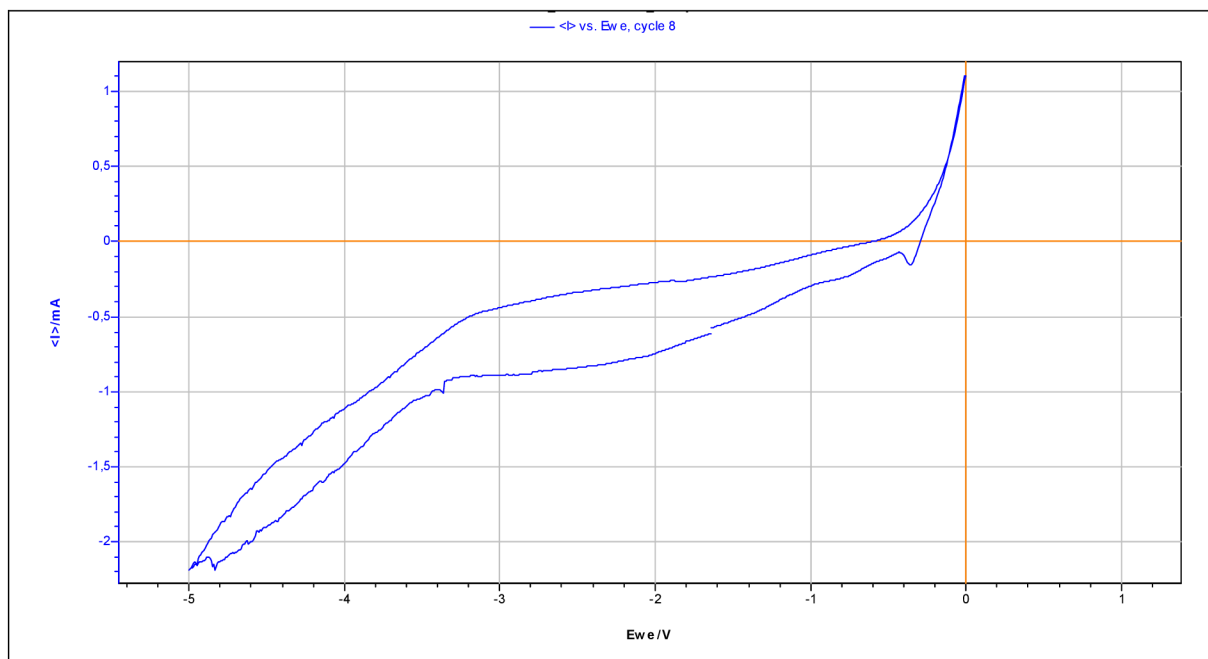
## VZOREK Č. 8

**Tab. č. 11:** Parametry měření

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC (1:1)	7,5 ml
	SiCl <sub>4</sub>	2,5 ml
<b>E max [V]</b>	0	
<b>E min [V]</b>	-5	
<b>n</b>	20	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	20	



**Graf. č. 14:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)

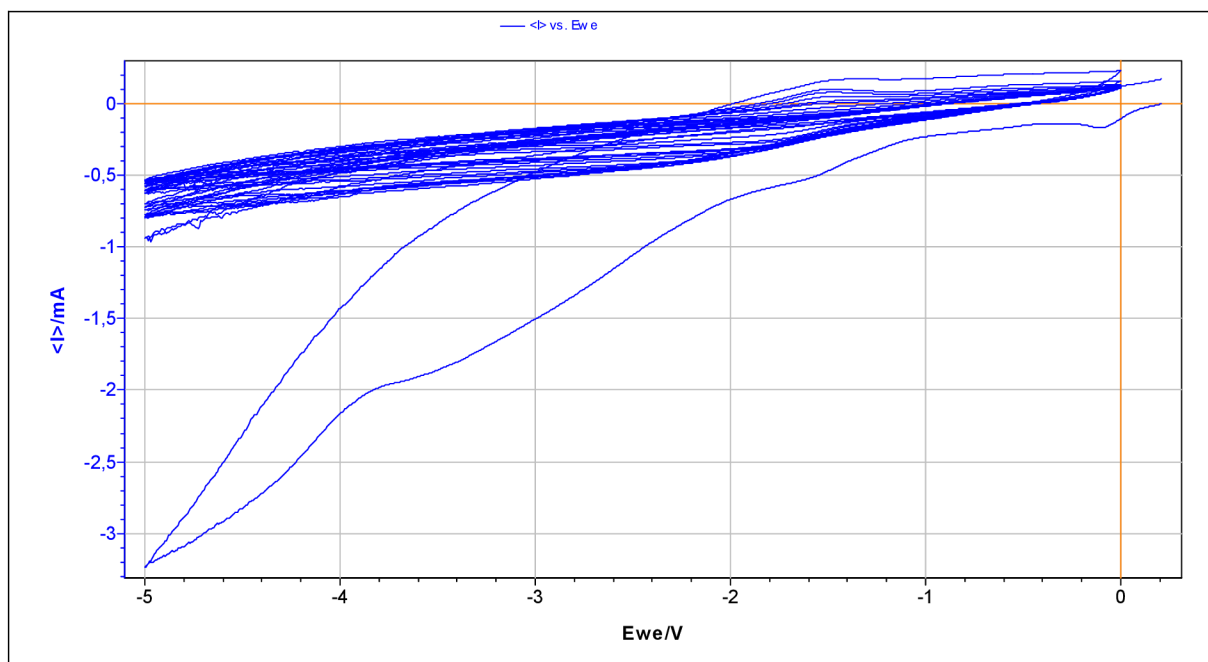


**Graf. č. 15:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 8)

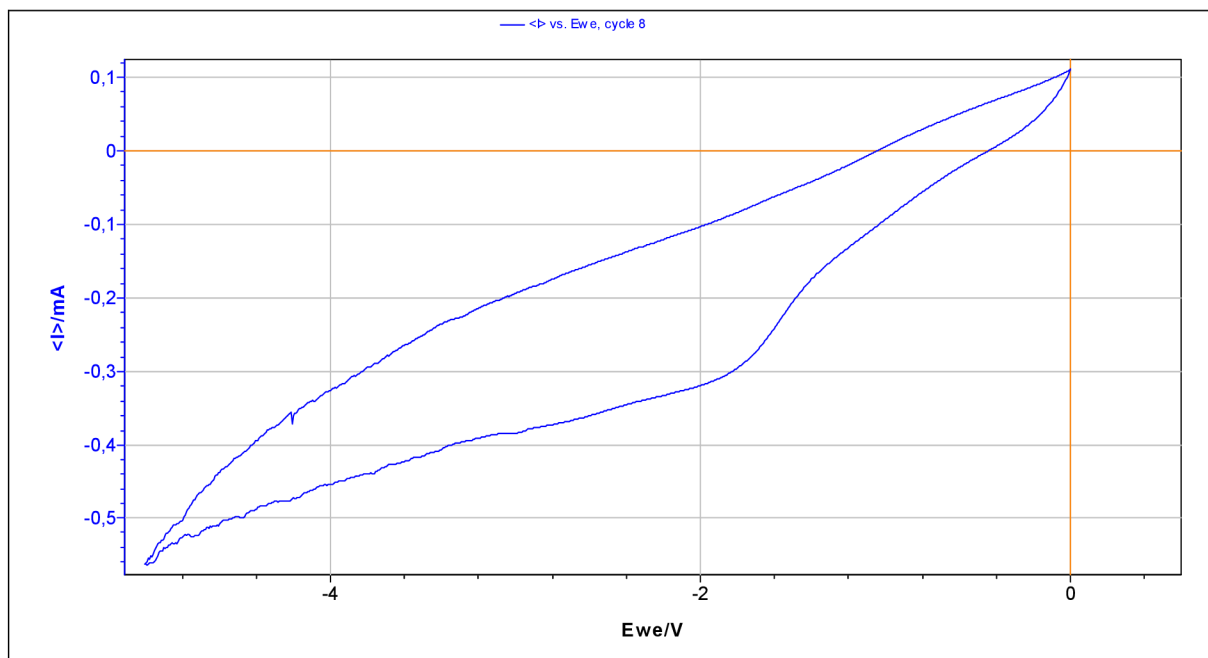
## VZOREK Č. 9

**Tab. č. 12:** Parametry měření

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M LiClO <sub>4</sub> EC:DMC (1:1)	10 ml
<b>E max [V]</b>	0	
<b>E min [V]</b>	-5	
<b>n</b>	20	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	20	



**Graf. č. 16:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie



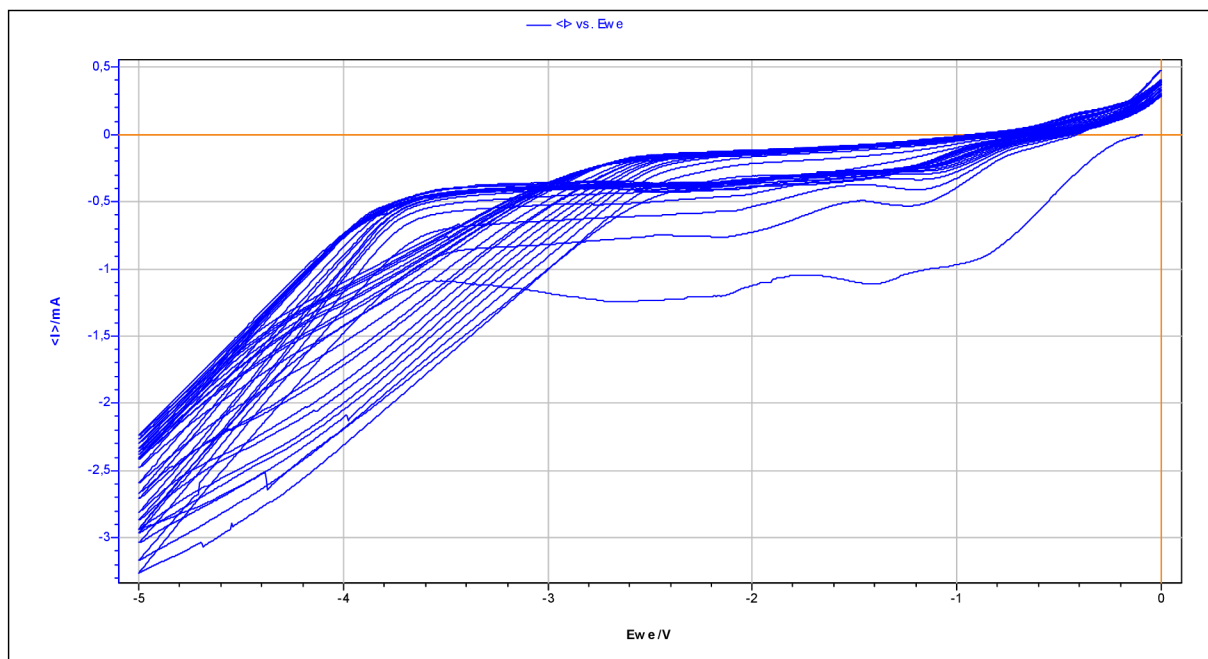
**Graf. č. 17:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)



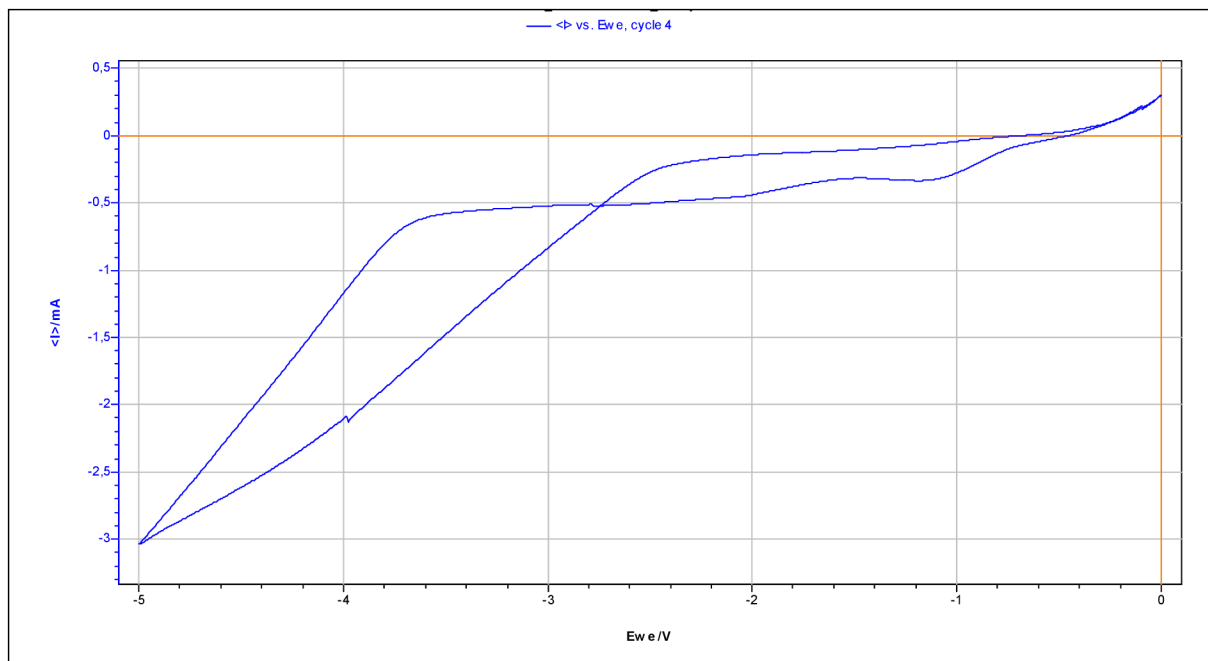
## VZOREK Č. 10

**Tab. č. 13:** Parametry měření

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M LiClO <sub>4</sub> EC:DMC (1:1)	7,5 ml
	SiCl <sub>4</sub>	2,5 ml
<b>E max [V]</b>	0	
<b>E min [V]</b>	-5	
<b>n</b>	20	
<b>dE/dt [mV/s]</b>	20	



**Graf. č. 18:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie

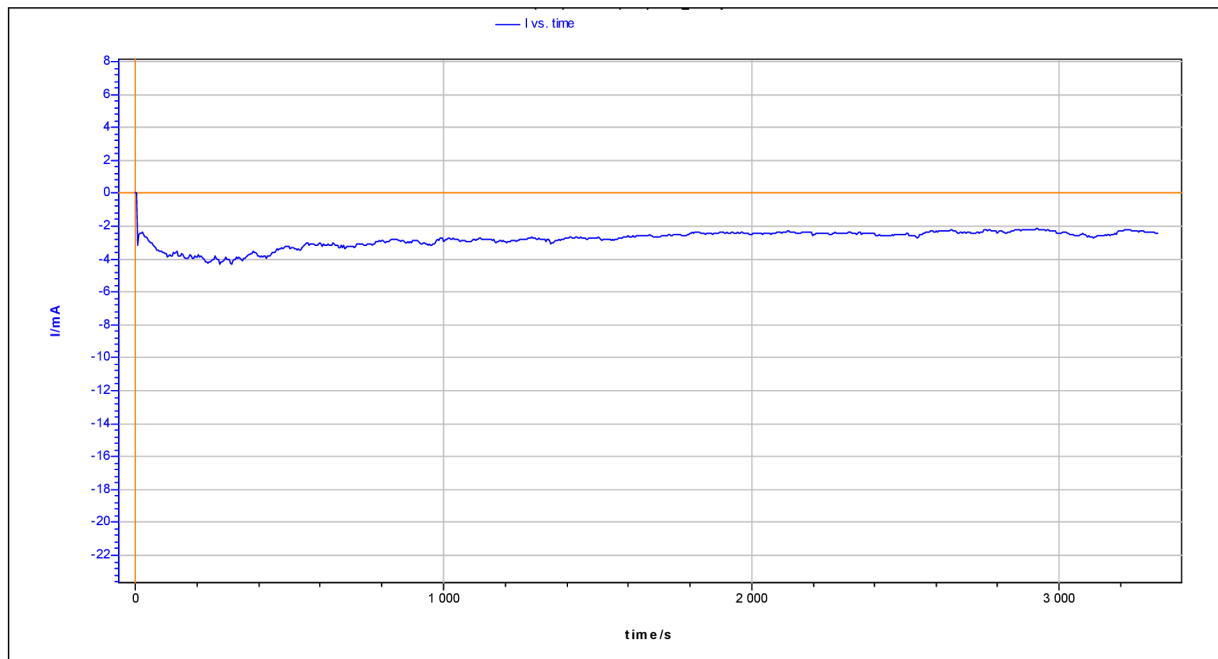


**Graf. č. 19:** Naměřené hodnoty cyklické voltametrie (cyklus 4)

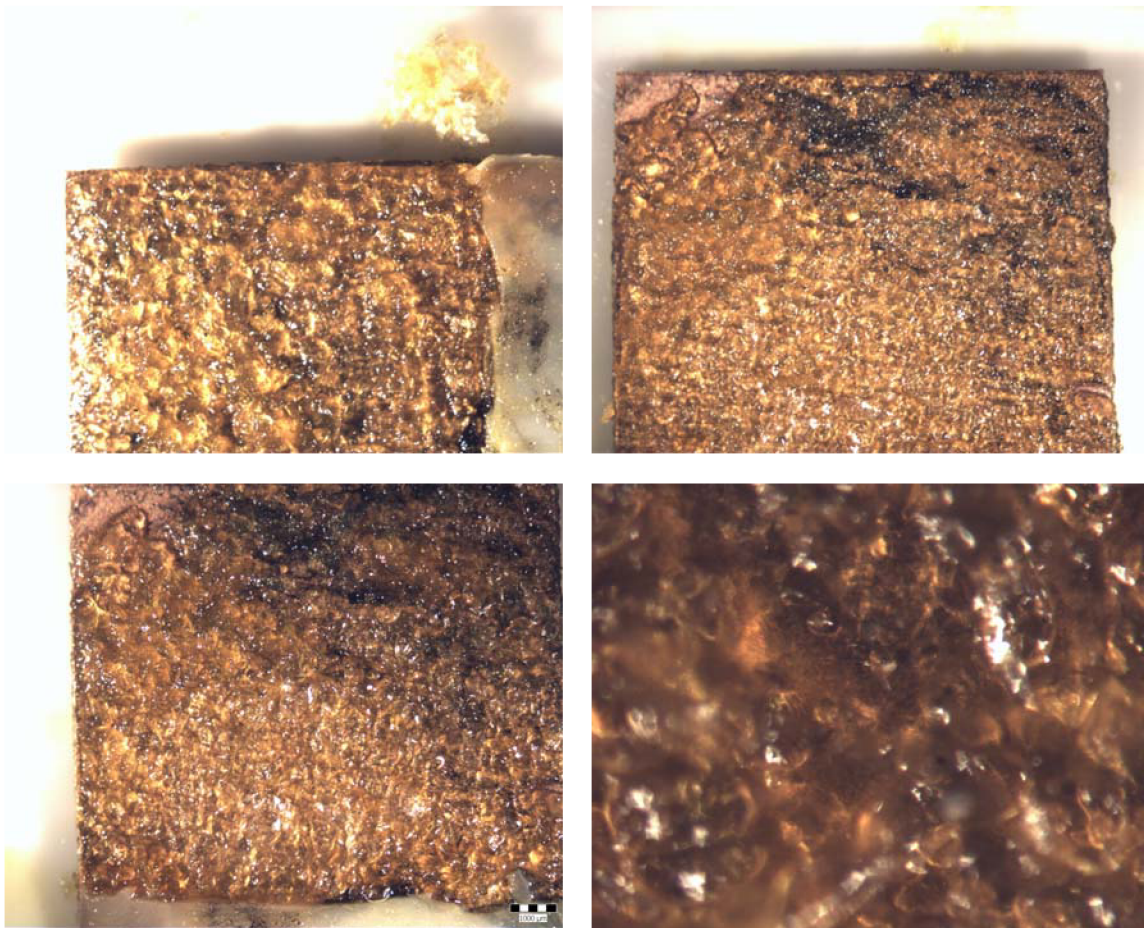
VZOREK č. 11

Tab. č. 14: Parametry měření

Elektroda (+)	Cu	Pracovní el.
Elektroda (-)	Pt	Referenční el.
Elektroda	C	Proti el.
Elektrolyt	1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> EC:DMC (1:1)	7 ml
	SiCl <sub>4</sub>	3 ml
U (Ref) [V]	-4	
dI [μA]	5	
dt [s]	0,1	



Graf. č. 20: Naměřené hodnoty proudu



Obr. č. 35: Nanesená vrstva na mědi

Zvětšení:  $\begin{pmatrix} 20x & 30x \\ 30x & 80x \end{pmatrix}$

#### 6.4 Zhodnocení měření

Na jednotlivých grafech je znázorněna rozdílnost přítomnosti  $\text{SiCl}_4$  a následné projevení v elektrochemické aktivitě v roztocích EC:DMC (1:1) v kombinaci s  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  a  $\text{LiPF}_6$ . V průběhu grafu je patrný průběh potenciálu ve formě dvou vln, který je způsoben přechodem na dvojmocný a čtyřmocný křemík při zvyšujícím se potenciálu.

## 7 RTG difrakční analýza

### 7.1 Úvod

Pro zjištění chemických vlastností nanosené vrstvy na elektrodu byla zvolena metody RTG difrakční analýzy. Hlavním účelem této metody bylo zjistit, zdali nanosená vrstva obsahuje křemík a tudíž bylo měření přednostně orientováno tímto směrem.

### 7.2 Příprava měření

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

Vzhledem k tomu, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků vzdušnou vlhkostí, byly vzorky před přesunem z rukavicového boxu uzavřeny do pro vzduch neprostupných sáčků a ihned po vyndání z boxu zataveny.

### 7.3 Výsledky měření

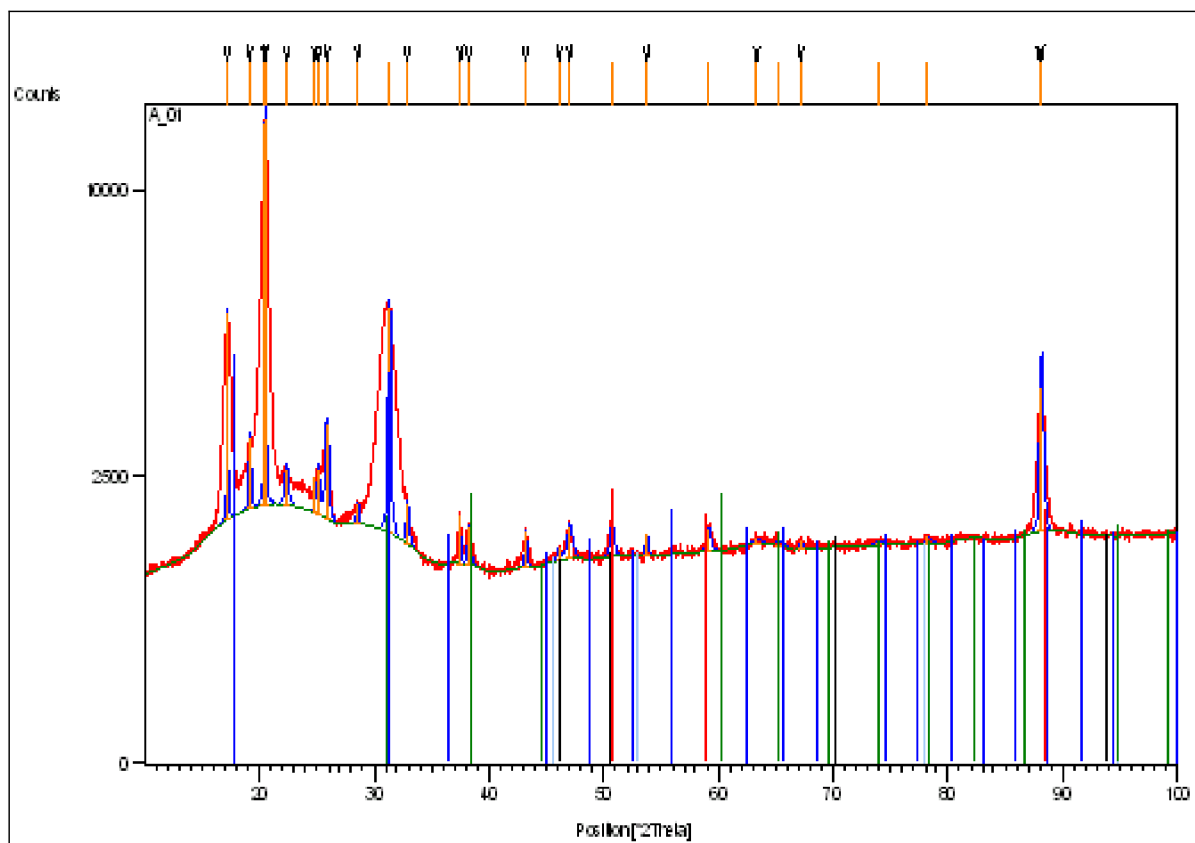
#### VZOREK Č. 12

Tab. č. 15: Parametry vzorku

Elektroda (+)	Cu	Pracovní el.
Elektroda (-)	Pt	Referenční el.
Elektroda	C	Proti el.
Elektrolyt	1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ EC:DMC (1:1)	7,5 ml
	$\text{SiCl}_4$	2,5 ml

Tab. č. 16: Parametry měření

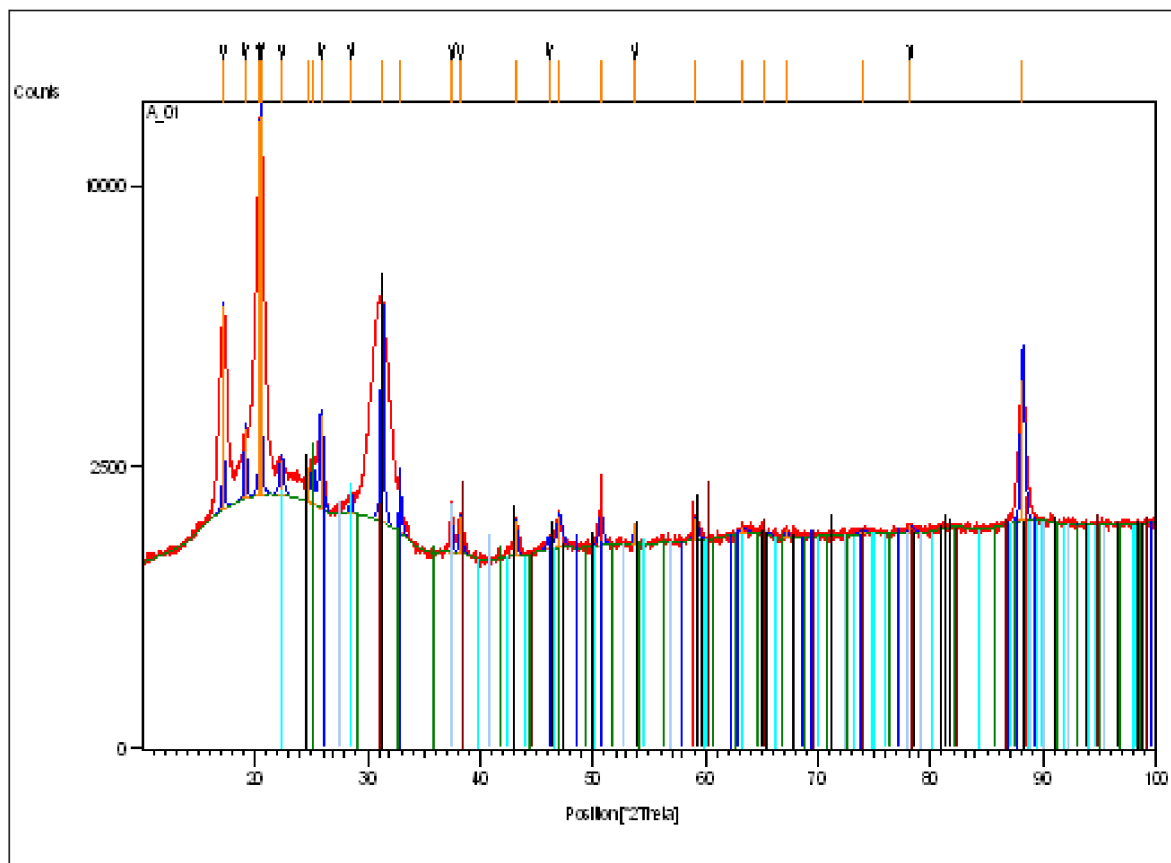
Minimální velikost kroku $2\theta$	0,001
Minimální velikost kroku $\Omega$	0,001
Počáteční pozice [ $^\circ 2\theta$ .]	10,0434
Konečná pozice [ $^\circ 2\theta$ .]	100,0074
Délka kroku [ $^\circ 2\theta$ .]	0,0170
Časový krok	51,8001
Anoda	Co
Generátor	20 mA, 30 kV



Graf. č. 21: Difraktogram vzorku

Tab. č. 17: Výsledky měření

Hodnota [2Theta]	Počet	Chem. složení
41	0,076	Cu
22	0,242	Si
15	0,017	Si
20	0,078	Si



Graf. č. 22: Difraktogram vzorku

Tab. č. 18: Výsledky měření

Hodnota [2Theta]	Počet	Chem. složení
43	0,081	Cu
44	0,081	SiO <sub>2</sub>
43	0,421	SiO <sub>2</sub>
33	0,081	SiO <sub>2</sub>
25	0,082	Si
34	0,036	SiO <sub>2</sub>

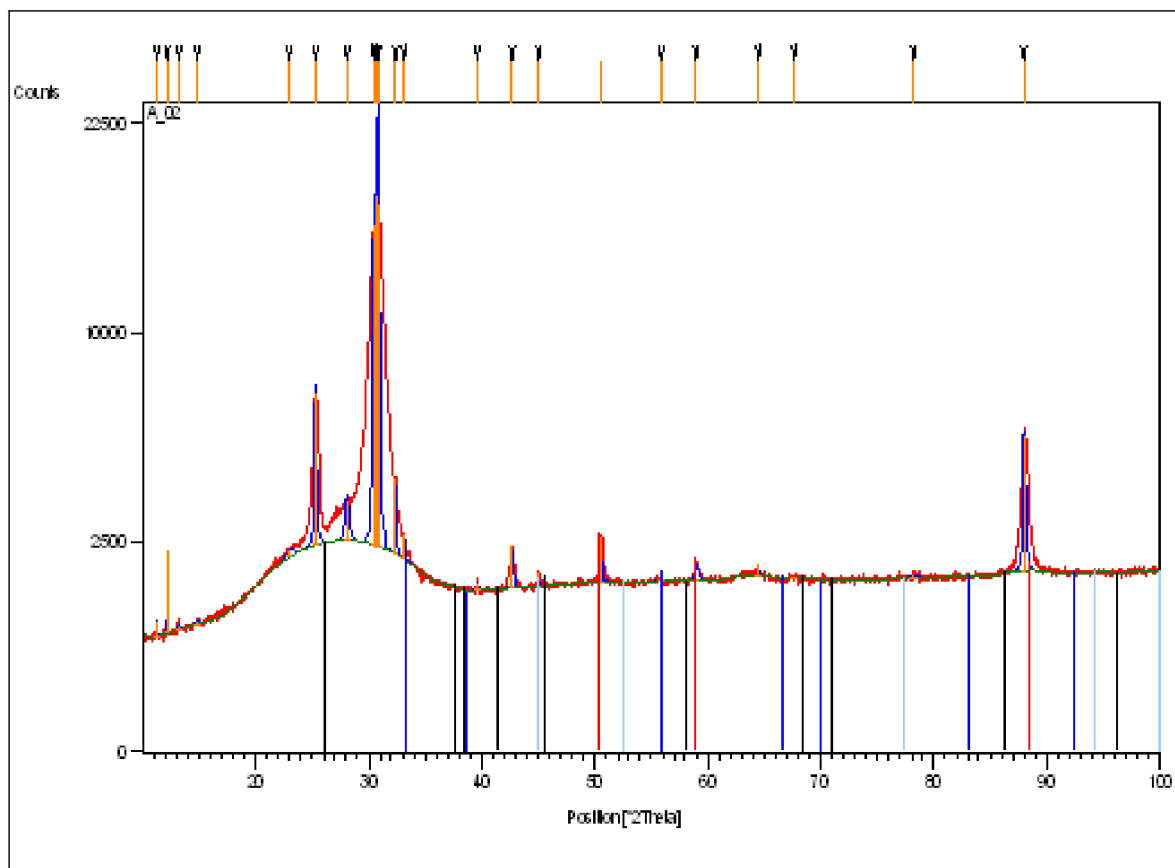
## VZOREK Č. 13

**Tab. č. 19:** Parametry vzorku

<b>Elektroda (+)</b>	Cu	Pracovní el.
<b>Elektroda (-)</b>	Pt	Referenční el.
<b>Elektroda</b>	C	Proti el.
<b>Elektrolyt</b>	1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> EC:DMC (1:1)	7,5 ml
	SiCl <sub>4</sub>	2,5 ml

**Tab. č. 20:** Parametry měření

Minimální velikost kroku 2Theta	0,001
Minimální velikost kroku Omega	0,001
Počáteční pozice [°2Th.]	10,0434
Konečná pozice [°2Th.]	100,0074
Délka kroku [°2Th.]	0,0170
Časový krok	51,8001
Anoda	Co
Generátor	20 mA, 30 kV

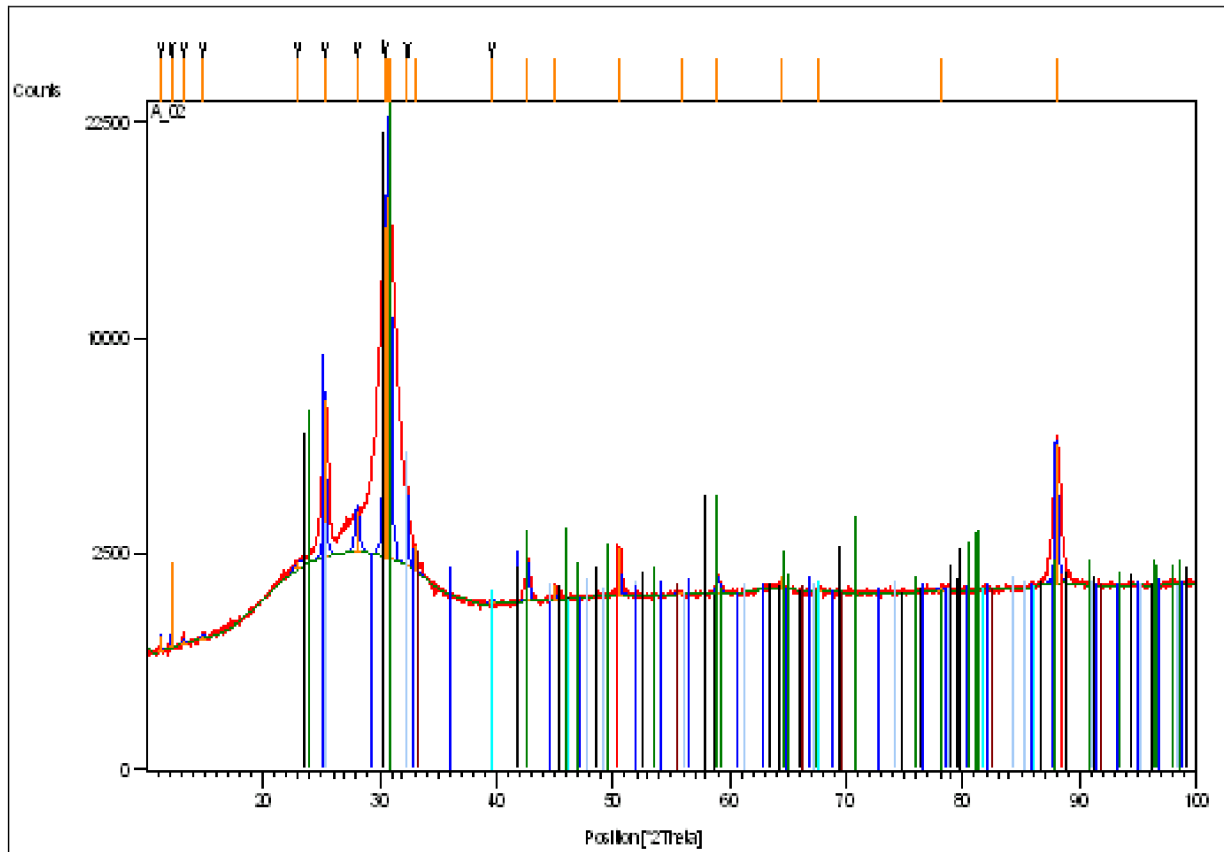


**Graf. č. 23:** Difraktogram vzorku



Tab. č. 21: Výsledky měření

Hodnota [°2Theta]	Počet	Chem. složení
36	0,046	Cu
26	0,016	Si
15	0,010	Si
20	0,078	Si



Graf. č. 24: Difraktogram vzorku

Tab. č. 22: Výsledky měření

Hodnota [°2Theta]	Počet	Chem. složení
36	0,046	Cu
39	0,284	SiO <sub>2</sub>
35	0,803	SiO <sub>2</sub>
35	0,899	SiO <sub>2</sub>
22	0,019	Si
20	0,010	SiO <sub>2</sub>

## 7.4 Zhodnocení měření

V obou vzorcích byla identifikována měď, která je materiálem tvořícím elektrodu. Co se týká křemíku, jedná se spíše o jeho oxidy a to v mnohých formách. Poměr čistého křemíku ku oxidům je 95% SiO<sub>2</sub> ku 5% Si.

## 8 Závěr

Dosažené výsledky byly zhodnoceny u každého experimentu samostatně. Nyní bych rád zdůraznil, že výše uvedené kroky prezentují prozatímni dosažené výsledky, přičemž byly odstraňovány prvotní komplikace s danou problematikou. Výše naznačené cesty přitom ukazují, že příprava elektrochemicky kvalitních Si vrstev je dosažitelná v blízké budoucnosti.

V dalších experimentech budou nanosené vrstvy zkoumány z hlediska své morfologie a elektrochemické aktivity. Tímto depozičním způsobem bude tedy možno dosáhnout mikrometrických vrstev elektrochemicky čistého křemíku.

## POUŽITÉ ZDROJE

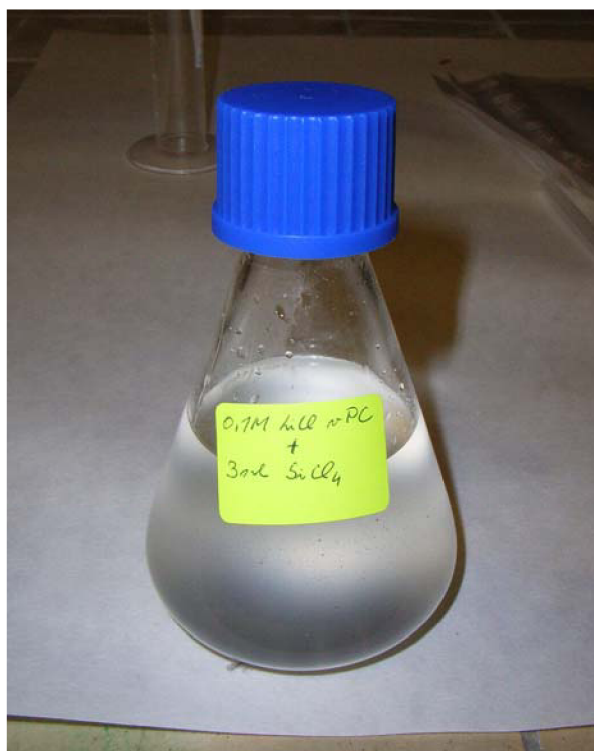
- [1.] MAREK, J.: *Hermetické akumulátory v praxi*. Praha, IN-EL 2004, 140 s., ISBN 80-86534
- [2.] CENEK, M.: *Akumulátory od principu k praxi*. Praha, FCC PUBLIC 2003, 248 s., ISBN 80-86230-34-1
- [3.] VONDRÁK, J.: *Materiálový výzkum pro chemické zdroje proudu*. Brno, VUTIUM 2004, 21s., ISBN 80-214-2775-2
- [4.] JINDRA, J.: *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha, SNTL 1987, 339 s., DT 621.311.61
- [5.] HAMMERBAUER, J.: *Elektronické napájecí zdroje a akumulátory*. Plzeň, ZČU 1996, 181s.,
- [6.] BAREK, J.; OPEKAR, F.; ŠTULÍK, K.: *Elektroanalytická chemie*. Praha, Karolinum 2005, 189 s., ISBN 80-246-1146-5
- [7.] CENEK, M.: *Akumulátory a baterie*. Praha, 149 s., STROM 1996
- [8.] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. Ostrava, Nakladatelství Pavel Klouda 2003, ISBN 80-86369-07-2
- [9.] JIRÁK, T.: Diplomová práce, *Nové elektrodové hmoty pro lithno – iontové akumulátory*. Brno, VUT 2006
- [10.] JONG-HYUK, L.; WAN-JUNK, K; JEAE-YOUN, K; SOUNG-HWAN, L;SUNG-MAN, L.: *Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 353-358
- [11.] MAKOVÍČKA, J.: *Kladná elektroda pro lithno-iontové baterie*, Brno 2005
- [12.] HOLZAPFEL, M; BUQA, H; HARDWICK, J; HAHN, M; WÜRSIG, A; SCHEIFELE, W; NOVÁK, P; KÖTZ, R; VEIT, C; PETRAT, F: *Nano silicon for lithium-ion batterie*, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 973-978
- [13.] ECKEROVÁ L., FRANK L.: *Elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha 1996, ISBN 80-200-0329-0
- [14.] Stanford University, *Převratný objev – desetkrát větší kapacita Li-ion baterii* [online], [cit. 2009-05-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.zive.cz/Clanky/Prevratny-objev-desetkrat-vetsi-kapacita-Li-ion-baterii/sc-3-a-139574/default.aspx>>
- [15] Tabulka chemických prvků [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=14>>
- [16.] Y. Liu<sup>a</sup>, Z.Y.Wen<sup>a</sup>, X.Y.Wang<sup>a</sup>, X.L. Yang<sup>b</sup>, A. Hirano<sup>c</sup>, N. Imanishi<sup>c</sup>, Y. Takeda<sup>c</sup>: *Improvement of cycling stability of Si anode by mechanochemical reduction and carbon rating*  
<sup>a</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1295 Ding Xi Road, Shanghai 200050, PR China  
<sup>b</sup> College of Mechanical and Material Engineering, Three Corges University, 8 Daxue Road, Yichang 443002, PR China  
<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Kamihama-cho, Tsu, Mie 514-8507, Japan
- [17.] Image of silicon [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW: <<http://1366tech.com/v1/images/stories/site/silicon.jpg>>
- [18.] Salomon, M.: *Thermodynamics of lithium chloride and lithium bromide in propylene carbonate*, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73 (10), 3299-3306, DOI: 10.1021/j100844a26
- [19.] HOLMES, C.: *The role of lithium batteries in modern health care*, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 739-741

- [20.] Marins R., Águas H., Silva V., Ferreir I., Cabrita A.: *Silicon nanostructure thin film materials*; CENIMAT, Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e CEMOP-UNINOVA, Quinta da Torre, 2829-506 Monte da Caparica, Portugal
- [21.] MATĚJKA, *RTG difrakce* [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.vscht.cz/anl/matejka/RTG-difrakce-09.pdf>>
- [22.] *AtmosBag* [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bulletin/al\\_techbull\\_al211.Par.0001.File.tmp/al\\_techbull\\_al211.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bulletin/al_techbull_al211.Par.0001.File.tmp/al_techbull_al211.pdf)>
- [23.] *RTG difrakce* [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/10%20%20Rentgenová%20difrakce.doc](http://ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/10%20%20Rentgenová%20difrakce.doc)>
- [24.] *AtmosBag* [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.fonooni.com/ORCHID%20NET%20PAGE/HYBREQUIP/atmosbag.jpg>>
- [25.] Dry Box [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://mbraun.de/pdf/mb-unilab\\_v3.0.pdf](http://mbraun.de/pdf/mb-unilab_v3.0.pdf)>
- [26.] Caver press [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.carverpress.com/pdfs/Ccatalog.pdf>>
- [27.] Bio-Logic [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.bio-logic.info/potentiostat/vsp.html>>
- [28.] ETA – svářečka fólií [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://eta.cz/svarecky-folii/svarecka-folii-eta-076290000>>
- [29.] Mikroskop olympus [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.olympusamerica.com/seg\\_section/product.asp?product=1005](http://www.olympusamerica.com/seg_section/product.asp?product=1005)>
- [30.] USB Kamera [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.ids-imaging.com/frontend/products.php?cam\\_id=120](http://www.ids-imaging.com/frontend/products.php?cam_id=120)>
- [31.] Světlo KL200 [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.microscopy.olympus.eu/microscopes/Life\\_Science\\_Microscopes\\_KL200\\_-\\_Cold\\_Light\\_Source.htm](http://www.microscopy.olympus.eu/microscopes/Life_Science_Microscopes_KL200_-_Cold_Light_Source.htm)>

## PŘÍLOHY



Příl. č. 1: Použité náčiní při přípravě roztoku s  $\text{SiCl}_4$



Příl. č. 2: Roztok 0,1 M LiCl v PC + 3 ml  $\text{SiCl}_4$

**Příl. č. 3: Podrobné nastavení pro RTG difrakci**

Dataset Name:	A_01
File name:	G:\VUT\Difraktogramy\A_01.xrdml
Comment:	Configuration=MPSS+XCelerator, Owner=User-1, Creation date=5/6/2004 9:33:53 AM
	Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
	Sample stage=MPSS (vertical system); Minimum step size Phi:2.5
	Diffractometer system=XPERT-PRO
	Measurement program=Pavla-FeZrH, Owner=User-1, Creation date=8/11/2004 1:33:37 PM
	od 20 do 120
Measurement Date / Time:	20.5.2010 13:10:01
Operator:	user-1
Raw Data Origin:	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]:	10.0434
End Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]:	100.0074
Step Size [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]:	0.0170
Scan Step Time [s]:	51.8001
Scan Type:	Continuous
PSD Mode:	Scanning
PSD Length [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]:	2.12
Offset [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]:	0.0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [ $^{\circ}$ ]:	0.4785
Specimen Length [mm]:	10.00
Measurement Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]:	25.00
Anode Material:	Co
K-Alpha1 [ $\text{Å}$ ]:	1.78901
K-Alpha2 [ $\text{Å}$ ]:	1.79290
K-Beta [ $\text{Å}$ ]:	1.62083
K-A2 / K-A1 Ratio:	0.50000
Generator Settings:	20 mA, 30 kV
Goniometer Radius [mm]:	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91.00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	No



**Příl. č. 4:** BioLogic typ VSP [27.]



**Příl. č. 5:** Pec Memert [34.]



**Příl. č. 6:** Dry box mBraun LABmaster SP [25.]



**Příl. č. 7: Svařovačka fólií ETA [28.]**



**Příl. č. 8: Manuální hydraulický lis Cover [26.]**





**Příl. č. 9:** Optický mikroskop Olympus SZ61 [29.]



**Příl. č. 10:** UEYE USB Camera U1-1440-C [30.]



**Příl. č. 11:** Osvětlení mikroskopu Schott KL200 [31.]