

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ**

PŘÍPRAVA PORÉZNÍCH ELEKTROD

Lucie Kocourková

**Bakalářská práce
2012**

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lucie Kocourková**
Osobní číslo: **C09238**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Příprava porézních elektrod**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z odborných publikací zpracujte literární rešerši na téma příprava porézních elektrod.
2. Stručně popište jednotlivé techniky nebo způsoby přípravy porézních elektrod a ke každé uveďte konkrétní příklad z publikovaných prací. Podrobněji zpracujte souhrn aplikací porézních elektrod, připravených technikou vzorování přes koloidní krystaly (colloidal crystal templating).
3. Diskutujte výhody a nevýhody jednotlivých způsobů přípravy porézních elektrod.
4. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Radovan Metelka, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst.1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 18. 7. 2012

Lucie Kocourková

Poděkování:

Tímto způsobem bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Radovanovi Metelkovi, Ph.D za odborné vedení a pomoc při sepisování práce.

SOUHRN

Předložená bakalářská práce shrnuje přehled výroby a využití porézních elektrod z kovů, oxidů kovů a dalších materiálů společně s různými technikami jejich přípravy. Bližší pozornost byla věnována porézním elektrodám připravených metodou vzorování přes koloidní krystaly a jejich praktickým aplikacím.

Klíčová slova: porézní elektrody, aplikace elektrod, příprava elektrod, techniky přípravy elektrod

SUMMARY

The bachelor thesis reviews the methods of manufacture and use of porous electrodes made of metals, metal oxides and other materials together with various ways of preparation of such electrodes. Particular attention was devoted to porous electrodes prepared by the colloidal crystal templating technique and their practical applications.

Key words: porous electrodes, applications electrodes, preparation of electrodes, techniques preparation of electrodes

OBSAH

1. Úvod.....	9
2. Porézní elektrody na bázi nanočástic	11
2.1. Syntéza nanočástic.....	12
2.2. Elektroda z NiO	13
2.3. Využití porézních uhlíkových nanovláken při výrobě elektrod	15
2.3.1. Porézní uhlíková nanovlákná s obsahem křemíku.....	15
2.3.2. Porézní uhlíková nanovlákná s obsahem platiny.....	16
3. Porézní elektrody na bázi substrátu	16
3.1. Galvanická výměna	17
3.2. Tepelný rozklad	18
3.2.1. Ni - elektroda	18
3.2.2. Elektrody z IrO ₂	19
3.2.3. Elektroda z LiFePO ₄	19
3.3. Elektrodepozice	21
3.3.1. Elektroda z Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	22
3.3.2. Elektroda z SnO ₂	23
4. Elektrodepozice s použitím šablon	24
4.1. Tvrdé šablony	25
4.1.1. Zlatá elektroda	27
4.1.2. Elektroda ze slitiny Pt a Au	28
4.2. Měkké šablony.....	29
4.2.1. Elektroda z MnO ₂	30
4.3. Šablony z koloidních krystalů	31
4.3.1. Elektroda z TiO ₂	32
4.3.2. Bismutová filmová elektroda.....	33
4.3.3. Antimonová filmová elektroda	34

4.3.4.	Platinová a zlatá filmová elektroda.....	35
4.3.5.	Diamantová filmová elektroda.....	36
4.3.6.	Filmová elektroda z NiO.....	36
4.3.7.	Další filmové elektrody.....	37
5.	Závěr.....	39
6.	Seznam literatury.....	40

1. Úvod

Základem této práce je podat přehled základních metod přípravy porézních elektrod. Metod pro přípravu těchto elektrod je celá řada. Volba metody závisí na požadavcích, které má elektroda splňovat, což značně závisí na aplikacích elektrody.

První průtoková porézní elektroda byla patentována francouzským chemikem Paulem Leónem Hulínem v roce 1893. Porézní elektrody našly uplatnění v oblasti baterií, superkondenzátorů, palivových článků a v mnoha dalších zařízeních.

Podle IUPAC¹ jsou porézní materiály rozděleny do tří kategorií podle velikosti pórů. Mikroporézní materiál má velikost pórů menší než 2 nm, mezoporézní 2 - 50 nm a makroporézní jsou materiály s póry většími než 50 nm. Porézní materiály mohou být také charakterizovány pomocí jejich organizované struktury nebo pomocí pravidelného prostorového uspořádání jejich složek na mikro-, mezo- a makroporézní úrovni.

Metody používané k charakterizaci porézních elektrod a porézních vrstev na povrchu elektrod jsou závislé na druhu materiálu (tzn. vodivý nebo nevodivý) a na informacích, které je třeba o daném materiálu zjistit. K získávání informací o morfologii, stupni organizovanosti materiálu a také o uspořádání prvků na povrchu je přednostně využívána skenovací nebo transmisní elektronová mikroskopie, ale také mikroskopie atomárních sil. Tyto metody mohou být použity i k odhadu velikosti pórů, ale přesnější informace o velikosti pórů jsou získávány z porozimetrie.² K strukturální charakterizaci ploch elektrod se používá rentgenová difrakce. Ke zjištění chemického složení materiálu se využívá spektroskopických technik (Raman, UV) [1].

Při přípravě porézních elektrod se velmi často uplatňuje elektrochemická a chemická redukce. Při elektrochemickém procesu jsou ionty kovů redukovány na čistý kov a ukládány na katodě. Ionty kovů jsou přítomny v roztoku elektrolytu ve formě komplexních iontů. K elektrochemické redukci dojde, pokud je potenciál katody zápornější než potenciál probíhající oxidačně-redukční reakce. Může být prováděna buď za konstantního proudu, anebo za konstantního potenciálu. Elektrochemická redukce probíhá ve třech krocích. V prvním kroku dochází k transportu komplexu kovu na rozhraní elektrody a elektrolytu

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry

² Porozimetrie je technika zkoumání pevných látek, která dává informace o povrchu a porositě pevných látek, o jejich struktuře a povrchové stavbě. Existuje několik druhů porozimetrie: rtuťová, plynová a optická [2].

pomocí difúze. Poté následuje uvolnění elektroaktivní částice odstraněním ligandu z komplexního iontu kovu v elektrickém poli. Elektroaktivní částicí nemusí být pouze čistý kovový iont, ale může to být i komplexní iont. V posledním kroku dochází k přenosu elektronů z katody na uvolněnou elektroaktivní částici.

Na rozdíl od elektrochemické redukce jsou elektrony při chemické redukci přenášeny oxidací redukčního činidla. Mezi typická redukční činidla patří vodík, hydraziny, kyselina askorbová a alkoholy (např. ethylen glykol). Chemická redukce může být prováděna na povrchu elektrody (tzv. chemická depozice), anebo může být prováděna v roztoku např. syntéze nanočástic. Tento proces nevyžaduje připojení k externímu zdroji napájení, ale je výhodné sledovat změnu potenciálu, který odráží povrchové změny elektrody [3].

2. Porézní elektrody na bázi nanočástic

Výhodou nanočástic je jejich malá velikost, která zajišťuje vysoký poměr povrchu a objemu. Jejich syntéza je založena na chemické redukci solí kovů v roztoku pomocí redukčního činidla. Tento děj probíhá ve vodném, ale i v bezvodém prostředí. Plochy nově vytvořených částic zde slouží jako katalyzátory pro redukci dalších iontů. Roztok pro syntézu nanočástic tedy obsahuje rozpouštědlo, sůl kovu, redukční činidlo a stabilizátor („capping agent“). Stabilizátor je organický nebo anorganický ligand, který se adsorbuje na povrch nanočástic a zabraňuje jejich agregaci. Podmínkami syntézy lze ovlivňovat velikost, rozložení a tvar nanočástic. Tyto charakteristiky mají velký vliv na vlastnosti syntetizovaných nanočástic a tedy mají vliv i na vlastnosti elektrod. Z tohoto důvodu je nutné zvolit vhodné podmínky pro syntézu nanočástic, aby bylo dosaženo optimálních vlastností elektrod.

Na velikosti částic závisí katalytická aktivita jejich povrchu. Experimentálně bylo zjištěno, že největší katalytickou aktivitu vykazovaly částice o velikosti 2 - 5 nm. Velikost částic lze řídit teplotou, koncentrací soli kovu, volbou redukčního činidla, ale také volbou stabilizátoru. Na základě jeho výběru a koncentrace lze ovlivňovat mikroskopický tvar částic. Je vhodné použití slabších redukčních činidel, nižších teplot a nižších počátečních koncentrací soli. Velikost částic klesá s rostoucí rychlostí nukleace³. Vyšší teploty a vyšší počáteční koncentrace soli podporují rychlejší nukleaci, což vede k získání malých částic. Aby byla zajištěna rovnoměrná velikost nanočástic, musí dojít k vytvoření všech jader částic ve stejném čase, což vede ke stejnému růstu těchto částic. Tohoto lze dosáhnout pomocí tzv. nárazové nukleace („burst nucleation“), která je založena na vysokém stupni přesycení roztoku a následné hromadné tvorbě částic. Tím dochází během krátké doby k výraznému snížení stupně přesycení a je tak potlačena další nukleace.

Při syntéze nanočástic je důležitým parametrem také mikroskopická struktura částic, kterou ovlivňuje krystalografická orientace povrchu. Různé krystalografické struktury mají rozdílné geometrické uspořádání atomů, což má za následek různé katalytické aktivity částic. Tvar lze řídit pomocí kinetiky růstu podél různých krystalografických rovin. Tuto kinetiku řídí stabilizátor, který vykazuje specifické adsorpční vlastnosti na různé krystalografické roviny. K tomuto účelu se používá PVP (polyvinylpyrrolidon), citrátové ionty a různé organické amonné soli. PVP se přednostně váže na některé roviny, čímž je blokuje a umožňuje tak selektivní růst krystalu. K ovládní tvaru krystalu lze využít i některá anorganická aditiva jako

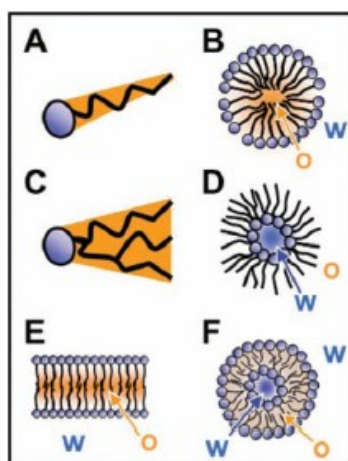
³ Tvorba krystalových zárodků

např. oxid dusičitý nebo stříbro, jež se specificky adsorbují na povrchu nanočástic a tím napomáhají k urychlení popřípadě zpomalení růstu krystalů [3].

2.1. Syntéza nanočástic

Duté nanočástice mají na rozdíl od pevných nanočástic nižší hustotu, protože obsahují vnitřní dutinu, která zvyšuje katalytickou aktivitu. Jejich aktivita je až pětikrát vyšší než aktivita u pevných nanočástic. Při přípravě dutých nanočástic se používají kulové šablony z polystyrenu nebo oxidu křemičitého. Kovy jsou pak ukládány kolem těchto šablon a nakonec jsou šablony odstraněny. Nevýhodou tohoto procesu je, že velmi často dochází k neúplnému pokrytí, čímž dochází k nejednotné tloušťce stěn, jež vede ke křehkosti takto vyrobené struktury.

Lze připravit také nanočástice předem určené velikosti, a to pomocí šablon. V těchto metodách jsou používány měkké šablony – tekuté krystaly nebo mikroemulze a tvrdé šablony – makroporézní křemičité šablony. Tekuté krystaly jsou tvořeny molekulami s podobně velkou hydrofilní hlavičkou (A). Tyto molekuly se spojí do micely (B) nebo válcovité struktury (E) pomocí hydrofobních konců. Do systému je zavedena povrchově aktivní látka s hydrofobním koncem a vysokým sterickým požadavkem. Po jejím zavedení dojde ke vzniku obrácené micely (D). Jako povrchově aktivní látky se používají oktaethylenglykol monohehexadecyl ether a sorbitan monostearát a jeho deriváty. Při tomto způsobu přípravy je omezená kontrola tvaru pouze na geometrický tvar (trubky nebo koule, viz obr. 1). Nelze kontrolovat krystalografickou orientaci povrchu.



Obr. 1 – Tvorba tekutých krystalů; w – vodná fáze; o – olejová fáze [3].

Křemičité šablony mají velikost pórů 2 - 10 nm. K odstranění šablony po syntéze nanočástic je používán 1,5% fluorovodík a trifenylfosfát jako stabilizátor. Významnou nevýhodou tvrdých šablon v porovnání s měkkými šablonami je použití silných chemikálií pro odstranění šablon [3].

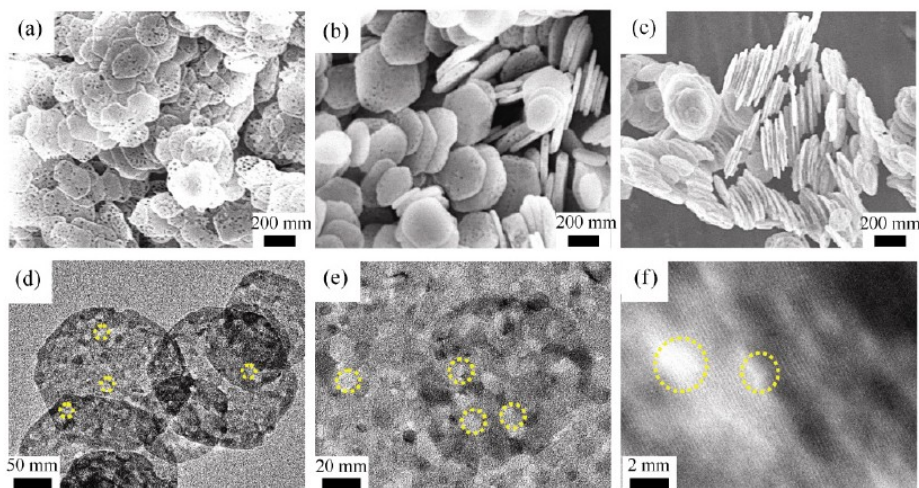
Roztoky obsahující nanočástice s katalyzátory nebo bez katalyzátoru jsou nanášeny na vhodné vodivé podklady (křemík, sklo, titan). K nanášení roztoků na podklady je využívá mnoho metod, které zahrnují sítotisk, inkoustové tisknutí a sprejování. Nejčastěji je využívána metoda elektrosprejování, při níž vznikají velmi malé kapičky. Roztok je veden do kapiláry, kde je rozprášen pomocí silného elektrického pole mezi kapilárou a zvoleným podkladem. Tyto rozptýlené kapky obsahují pouze několik nanočástic, které jsou uloženy na povrch substrátu a tvoří tak nanostrukturovaný povrch [3,4].

2.2. Elektroda z NiO

Nanokrystaly NiO mají vysokou chemickou a tepelnou stabilitu, jsou snadno dostupné, neškodí přírodě a v porovnání s některými dalšími oxidy je jejich příprava méně nákladná. Díky těmto vlastnostem je tento materiál používán při výrobě porézních elektrod. Elektrochemický výkon nanokrystalů NiO značně závisí na jeho mikrostruktuře a povrchu. Syntéza těchto krystalů zahrnuje dva kroky. V prvním kroku jsou vytvořeny Ni(OH)₂ nanokrystaly a poté následuje jejich konverze na porézní krystaly NiO.

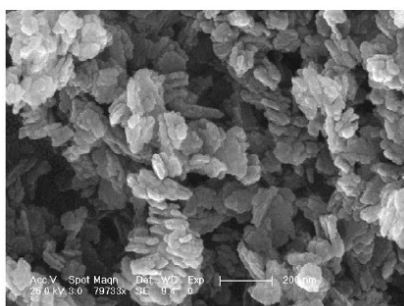
0,02 mmol NiCl₂.6H₂O bylo rozpuštěno v 10 ml deionizované vody při laboratorní teplotě. pH roztoku bylo upraveno na 12-14 přidáním NaOH. Takto upravený roztok byl intenzivně míchán 1 hodinu a poté byl převeden do 80 ml ocelového autoklávu, kde byla udržována teplota 160°C po dobu 8 hodin. Získané krystaly Ni(OH)₂ byly čištěny opakovaným promýváním v ethanolu a destilované vodě. Porézní NiO byl z těchto nanokrystalů získán žiháním při 400 °C asi 2 hodiny.

Nanostrukturu Ni(OH)₂ lze ovlivňovat pomocí pH roztoku. Při pH 14 jsou to převážně šestihránné nanoplátky o průměru 300 nm a tloušťce 5 – 10 nm. Snížení hodnoty pH roztoku na 12 vede k tvorbě nanodestiček Ni(OH)₂ o tloušťce 20 – 50 nm. Při pH 13 dochází k navrstvení nanodestiček do sloupcovité struktury o průměru 200 - 400 nm a výšce 1 - 2 μm. Tyto sloupcovité struktury jsou klíčovým faktorem při tvorbě malých pórů v nanokrystalech NiO, jež jsou získány žiháním. Povrch takového to NiO je větší než povrch NiO získaný žiháním nanoplátku nebo nanodestiček. Také specifická kapacita porézního NiO získaného ze sloupcovitých struktur je vyšší než u ostatních nanostruktur [5].



Obr. 2 – Porézní NiO nanokrystaly: a – nanoplátky; b – nanodestičky; c – nanosloupce. Žluté kruhy v d-f zvýrazňují póry v nanokrystalech NiO [5].

Další postup přípravy Ni(OH)₂ vychází z Ni(NO₃)₂ a močoviny. Ni(NO₃)₂ a močovina byly rozpuštěny ve vodě v molárním poměru 1:4. Takto připravený roztok byl asi 1 hodinu intenzivně míchán magnetickým míchadlem a poté byl přenesen do ocelové nádoby potažené teflonem. V této nádobě byl roztok zahříván na 140 – 150 °C po dobu 6 hodin a následně ochlazen na pokojovou teplotu. Nazelenalá sraženina byla odfiltrována, promyta deionizovanou vodou a ethanolem a pak sušena při 105 °C po dobu 12 hodin. Nanokrystaly NiO byly z této nazelenalé sraženiny Ni(OH)₂ získány tepelným rozkladem při 300 °C po dobu 3 hodin [6].



Obr. 3 – NiO krystaly [6].

Příprava elektrody vychází ze získaných NiO nanokrystalů, které lze získat uvedenými, ale i dalšími způsoby přípravy. Tyto krystaly byly smíchány s acetylenovou černí, grafitovým práškem a PTFE (polytetrafluoroethylen) v hmotnostním poměru 75:15:10:5. Směs byla rozpuštěna v ethanolu a nanášena na niklovou pěnu. Takto upravená niklová pěna byla pod

tlakem 15 MPa vtisknuta na elektrodový podklad, který byl předtím důkladně omyt a sušen při 105 °C asi 0,5 hodiny. Elektrody z NiO se používají např. v kondenzátorech a superkondenzátorech⁴ [6].

2.3. Využití porézních uhlíkových nanovláken při výrobě elektrod

Uhlíková nanovláknata jsou jedním z velmi atraktivních materiálů vzhledem k jejich struktuře a zvláštním vlastnostem. Z tohoto důvodu jsou používány jako katalyzátory pro podporu elektrodových reakcí. Dalšími výhodami těchto nanovláken je velká plocha a poměrně vysoká elektrická vodivost, a proto jsou používány jako elektrody v superkondenzátorech. Samotné používání uhlíkových nanovláken bylo omezeno kvůli nedostatečnému specifickému povrchu v porovnání s porézními uhlíkovými nanovláknaty, které mají vysoký specifický povrch. Před použitím uhlíkových nanovláken se z nich tepelnou oxidací odstraňují kovové katalyzátory a amorfni uhlík. Pak se namáčí v 5 M HNO₃ po dobu 3 hodin. Takto se získají tzv. prvotní uhlíková nanovláknata. Malé množství těchto prvotních uhlíkových nanovláken se vloží do trubkové pece, kam je vháněn čistý CO₂ a je na ně působeno aktivační teplotou po dobu 2 hodin. Tímto procesem jsou získány porézní uhlíková nanovláknata. Se zvyšující se aktivační teplotou se zvyšuje měrný povrch materiálu [7,8].

2.3.1. Porézní uhlíková nanovláknata s obsahem křemíku

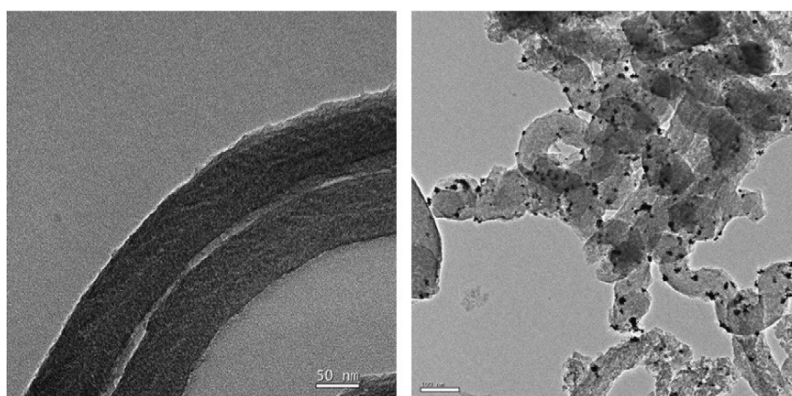
Při 60 °C byla připravena směs roztoků polyakrylonitrilu a fenylsilanu v dimethylformamidu. Pomocí elektrovlákňovacího přístroje byly z homogenního roztoku vytvořena nanovláknata, která byla stabilizována na vzduchu při teplotě 280 °C. Následně bylo provedeno uhelnatění v inertní atmosféře při teplotě 800 °C. Tímto postupem byly získány porézní uhlíková nanovláknata obsahující křemík. Koncentrace fenylsilanu ovlivňoval proces vlákňování. Při použití fenylsilanu o koncentraci 10 hmot. % byla zvýšena vodivost vlákňovaného roztoku ze 4,3 na 26 μS/cm a viskozita tohoto roztoku byla snížena z 1500 na 895 cP. Změna viskozity a vodivosti je způsobena změnou rozměrů nanovláken, ke kterým dochází při použití fenylsilanu o vyšších koncentracích (průměr nanovláken byl snížen z 200 na 80 nm). Volbou koncentrací fenylsilanu lze připravit porézní uhlíková nanovláknata s obsahem křemíku s různou morfologií a o různých průměrech (80 - 200 nm). Přídavek roztoku fenylsilanu do polyakrylonitrilu vede ke zvýšení měrného povrchu a vodivosti výsledných uhlíkových nanovláken, což zlepšuje jejich elektrochemické vlastnosti, čímž je poté ovlivňován výkon

⁴ Zařízení, které je schopné rychle akumulovat a následně odevzdat velké množství elektrické energie.

kondenzátoru, ve kterých jsou užity. Fenylsilan je klíčový faktor při vytváření pórů na vnějším povrchu uhlíkových nanovláken [7].

2.3.2. Porézní uhlíková nanovlákná s obsahem platiny

Uhlíková nanovlákná byla smíchána s roztokem etylenglykolu v ultrazvuku asi 20 minut. Kyselina hexachloroplaticitá byla rovněž rozpuštěna etylenglykolu a tento roztok byl pomalu po kapkách přidán do roztoku s uhlíkovými nanovlákná za míchání po dobu 4 hodin. K této směsi byl přidán 0,1M NaOH k úpravě pH a poté byla směs zahřívána na 140 °C po dobu 3 hodin, aby byla Pt kompletně redukována. Celý proces byl proveden v atmosféře argonu. Uhlíková nanovlákná s obsahem platiny byla odfiltrována, omyta deionizovanou vodou a sušena při 120 °C po dobu 24 hodin. Větší měrný povrch uhlíkového materiálu, kterého lze dosáhnout vyšší aktivační teplotou, vykazuje vyšší reaktivitu, což umožňuje lepší depozici platiny na uhlíková nanovlákná. Kovové nanočástice jsou velmi dobře rozprostřeny na uhlíkovém povrchu. Takto připravené elektrody jsou používány v metanolových palivových článkách [8].



Obr. 4 – Povrch uhlíkového porézního nanovlákná: vlevo - před nanosením platiny; vpravo – po nanosení platiny [8].

3. Porézní elektrody na bázi substrátu

Při přípravě elektrod tohoto druhu se vychází z již celistvé vodivé elektrody, která je zde použita jako podklad, na němž je vytvořena vysoce aktivní elektrokatalytická struktura. Mezi metody jimiž lze povrch tímto způsobem upravit, patří elektrodepozice, bezproudé nanášení povlaků, galvanická výměna, tepelný rozklad a chemické nanášení povlaků [3]. Těmito technikami lze upravit řadu materiálů za vzniku porézních elektrod, které jsou využívány v bateriích, kondenzátorech a dalších aplikacích (viz. Tabulka1).

Tabulka 1 - Přehled elektrod připravených různými technikami

Elektroda	Způsob přípravy elektrody	Využití elektrody	Literatura
Ni	tepelným rozkladem	baterie, katalyzátory	[9]
IrO ₂	tepleným rozkladem	při elektrolytické výrobě kyslíku	[10]
LiFePO ₄	tepleným rozkladem	lithium-iontové baterie	[11]
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	Elektrodepozicí	čištění průmyslové odpadní vody	[14]
SnO ₂	Elektrodepozicí	lithium-iontové baterie	[15]

3.1. Galvanická výměna

Je to jev, kdy méně ušlechtilé kovy jsou schopné z roztoku vygenerovat kovy více ušlechtilé a tím pokrýt povrch méně ušlechtilého kovu. Kovy jsou na ušlechtilé a neušlechtilé rozděleny podle Beketovy řady kovů, v níž jsou řazeny podle standardních elektrodových potenciálů, jež jsou vztaženy k standardnímu redox potenciálu vodíkové elektrody.

Mohl a jeho spolupracovníci využili této techniky k přípravě platinové elektrody. Nejprve elektrodepozicí uložili nikl do membrány z eloxovaného hliníku v přítomnosti kyseliny borité. Vzniklé Ni nanotyčinky byly ponořeny do roztoku H₂PtCl₆, kde došlo ke galvanickému nahrazení niklu za platinu. Výsledné platinové nanotyčinky byly v průměru o 57 nm větší než niklové tyčinky. Stejně techniky využili i Liu a jeho spolupracovníci, ale na rozdíl od předchozího postupu využili H₂SO₄, která vyvolala náhodně umístěná defektní místa na niklových nanotyčinkách. Tato místa byla poté preferována pro galvanickou výměnu. Rychle rozpuštěný nikl byl ukládán do dutin, kdežto platina byla ukládána na povrchu. Toto uspořádání umožnilo vznik dutých platinových nanotrubic, jejichž délka je asi 2 μm s průměrem 200 nm a tloušťkou stěny asi 30 nm. V porovnání s platinovými nanotyčinkami stejných rozměrů mají nanotrubičky pětkrát vyšší plochu [3].

Song a jeho spolupracovníkům se podařilo pokrýt platinovým filmem krystaly křemíku pomocí galvanické depozice v roztoku HF. V roztoku HF je křemík oxidován na Si⁴⁺ ionty, které následně tvoří SiF₆²⁻ komplexní anion. Elektrony z této reakce tedy umožní redukci platinových iontů na povrchu křemíku. Tímto způsobem vznikly kubické krystalové struktury s plošným centrováním [3].

3.2. Tepelný rozklad

Tuto techniku lze využít dvěma různými způsoby. Buď se zahřívá roztok prekurzoru na podkladu, nebo je nanášen zahřátý roztok na podklad pomocí elektrosprejování.

3.2.1. Ni - elektroda

Porézní struktury z práškového niklu jsou využívány v bateriích, katalyzátorech, ale i jako filtrační materiály. Kromě vysoké pórovitosti má tento materiál vynikající odolnost proti korozi a také dobrou elektrickou vodivost. Tyto elektrody se vyrábí slinováním jemných vláknitých niklových prášků na perforovaném podkladu.

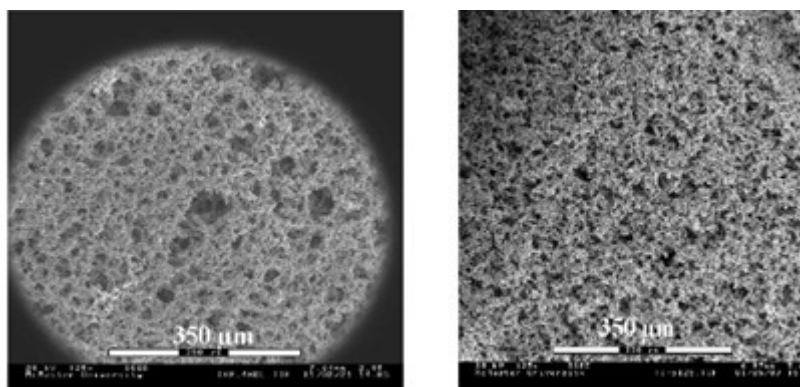
Příprava elektrod z práškového niklu zahrnuje několik hlavních kroků. Nejdříve se musí připravit suspenze smícháním práškového niklu s vodným roztokem celulózy. Poté se nanese vrstva na perforovaný podklad, který je většinou zhotoven z poniklované oceli. Následuje sušení v sušárně při 100 °C a slinování v redukční atmosféře při 1000 °C.

Celulóza zde hraje roli pojiva mezi částicemi a je nezbytná k získávání suspenze s dostatečnou viskozitou. Poměrně vysoká viskozita celulózy znemožňuje dobré rozptýlení částic. Částice lze celkem dobře rozptýlit intenzivním mícháním, ale při něm vzniká vysoké smykové napětí, které způsobuje zlomení vláken, což vede k jejich rozpadu a tím i ke snížení schopnosti materiálu slinovat. Z tohoto důvodu byl vyvinut nový postup přípravy, jež zajišťuje dobré rozptýlení částic prášku. Počáteční směšování v tomto novém postupu se provádí vysokorychlostním mícháním, při kterém nedochází k rozbití vláken díky velkému množství vody. Práškový nikl se postupně mísí s vodou obsahující známou koncentraci dispergátoru⁵. Počáteční množství vody je dvakrát až třikrát větší než je potřeba k výrobě finální suspenze o požadované viskozitě. Po míchání se směs nechá usadit a přebytečná voda se odlévá až do dosažení „kalu“ o požadovaném složení, ke kterému byl přidán vodný roztok celulózy. Tato suspenze byla zpracována technologií Green Tape do planárního uspořádání. Následovalo sušení při pokojové teplotě a slinování při 750 - 1050 °C po dobu 10 minut v redukční atmosféře (15 % H₂, 85 % N₂).

Při použití dispergátorů dochází k značnému zlepšení mikrostruktur, ale pevnost v tahu u těchto elektrod je až čtyřikrát menší než u elektrod připravených bez dispergátorů. Elektrody připravené pomocí dispergátorů jsou také velmi křehké. Nejčastější příčinou tohoto chování je kontaminace disperzních činidel sírou, která se běžně při jejich výrobě používá.

⁵ Syntetické i přírodní sloučeniny, které zajišťují efektivní rozptýlení pevných částic.

Byl zjištěn velmi výrazný vliv síry na pevnosti porézních materiálů niklu, a to i při velmi nízkých koncentracích síry, proto by v tomto postupu měly být používány chemikálie, které neobsahují síru. Kombinací nového postupu přípravy a použitím bez sirných dispergátorů došlo ke zlepšení vlastností porézní Ni elektrod připravených slinováním Ni prášku [9].



Obr. 5 – Povrch Ni-elektrody: vlevo – bez použití dispergátorů; vpravo s použitím dispergátorů

3.2.2. Elektrody z IrO₂

Tyto elektrody se využívají v průmyslu při výrobě kyslíku, který se elektrolyticky vylučuje na anodě. Tyto elektrody jsou připraveny tepelným rozkladem IrCl₃ a chloridů vzácných zemin. Chloridy vzácných kovů zde mají funkci iniciátorů tvorby pórů pro přípravu porézní IrO₂/ Ti elektrody.

Titanové tyče o průměru 1,6 mm byly vloženy do 10 % roztoku kyseliny šťavelové při 80 °C asi na 1 hodinu. Poté byly umyty destilovanou vodou a usušeny. Takto upravené titanové tyče byly ponořeny do roztoku etylenglykolu s 0,5 M IrCl₃.n H₂O (Ir = 51,07%) a s 0,5 M MeCl₃.n H₂O⁶. Po sušení 10 minut při 60 °C byly tyče vystaveny žhání při 450 °C v přehřáté peci, při kterém probíhá tepelný rozklad chloridů kovů na jejich oxidy. Žhání bylo prováděno 10 minut. Tento postup byl desetkrát opakován [10].

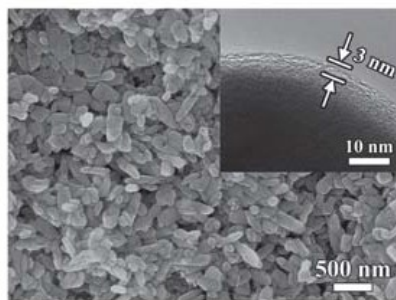
3.2.3. Elektroda z LiFePO₄

Tato elektroda patří mezi velkoobjemové elektrody, které jsou využívány v lithium - iontových bateriích. Lithium - iontové baterie jsou dnes hojně využívány k napájení malých elektronických zařízení, jako jsou notebooky nebo mobilní telefony. Větší baterie se využívají k ukládání elektrické energie z obnovitelných zdrojů a využívají se jako napájecí zdroje

⁶ Me zastupuje ionty kovů vzácných zemin

elektrických vozidel. Snahou u těchto baterií je zvýšit energetickou hustotu, což značně závisí na návrhu elektrod. Současně využívané válcové filmové elektrody jsou tvořeny z 50 obj. % z neaktivního materiálu. Při výrobě těchto elektrod je nezbytně nutné použití pojiv, která drží aktivní materiál při sobě. Dále se používají také drahé, toxické a těžké organické sloučeniny. V poslední době se pojiv nahrazují uhlíkovými nanotrubicemi. Ke zvýšení energetické hustoty vede použití LiFePO_4 jako katodového materiálu. Tento materiál má vysokou teoretickou proudovou kapacitu (170 mAh), nízkou cenu a je šetrný k životnímu prostředí. Nevýhodou tohoto materiálu je však špatná vnitřní iontová a elektrická vodivost, ale vhodnými povrchovými úpravami a přidáním elektricky vodivých materiálů lze jeho vodivost zlepšit. Při využití tohoto materiálu pro výrobu katody lithium - iontové baterie není nutné použít pojiva.

Příprava porézního LiFePO_4 probíhá podle následujícího postupu. $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl za míchání rozpuštěn v deionizované vodě. K tomuto roztoku byla přidána H_3PO_4 a ke vzniklé bílé suspenzi byl přidán $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a kyselina askorbová. Tato směs byla míchána 5 minut a poté byla umístěna do uzavřeného autoklávu z nerezové oceli, ponořeného do lázně se silikonovým olejem, který byl zahříván na $180\text{ }^\circ\text{C}$ asi 1 hodinu. Po vychladnutí autoklávu na pokojovou teplotu byla sraženina odfiltrována a několikrát promyta deionizovanou vodou a sušena na vzduchu při pokojové teplotě. Tímto postupem byl získán prášek LiFePO_4 . Díky nízké teplotě při hydrotermální syntéze je každá částice prášku pokryta amorfni vrstvou, která umožňuje slinování při nízkých teplotách, tudíž takto připravený prášek nevyžaduje další úpravy a může být použit jako surovina pro výrobu elektrod. Prášek LiFePO_4 byl smíchán s kyselinou citrónovou a vzniklá směs byla lisovaná pod tlakem 100MPa do kuliček, které byly poté hodinu zahřívány na teplotu $350\text{ }^\circ\text{C}$. Následovalo slinování při $700\text{ }^\circ\text{C}$ a zároveň byly kuličky rovnoměrně pokryty uhlíkovou vrstvou, která vznikla v důsledku pyrolýzy kyseliny citrónové, která zde byla také použita jako činidlo pro tvorbu pórů během slinování. Tato vrstva zajišťuje kontinuální cesty pro vedení elektronů v celém objemu elektrod. Na rozdíl od přípravy běžných válcových filmových elektrod nebylo v tomto případě použito pojivo. Porézní elektrody obsahují mnohem méně uhlíku než filmové elektrody, u nichž je použito velké množství vodivé látky, aby bylo dosaženo potřebné kapacity. LiFePO_4 elektrody vykazují vynikající elektrochemické vlastnosti a jejich postup přípravy je značně jednodušší než příprava filmových elektrod [11].

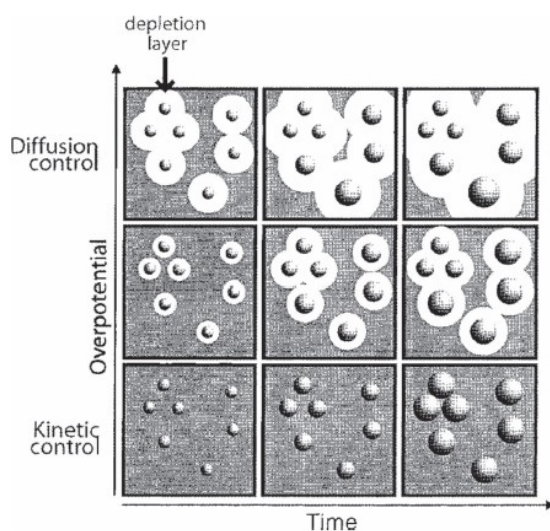


Obr. 6 – LiFePO₄ elektroda [11].

3.3. Elektrodepozice

Elektrodepozicí se rozumí elektrochemické nanášení povlaků různých materiálů (kovů, oxidů kovů a další). Elektrody jsou ponořeny do roztoku elektrolytu obsahující ho jednu nebo více solí daného kovu. Na anodě dochází k oxidaci kovu, který ve formě iontu přechází do roztoku. Na katodě je tento iont redukován v podobě kovového povlaku. Zdrojem materiálu povlaku může být anoda, která se při procesu rozpouští (oxidace kovu a uvolnění iontů do roztoku), anebo se používá anoda, která se při procesu nerozpouští, ale poté musí být do elektrolytu doplňovány ionty redukující se na katodě [12, 13].

Během elektrodepozice jsou lokality nukleace nerovnoměrně rozmístěny na povrchu podkladu, což vede k překrývání difúzních oblastí jednotlivých jader. V důsledku tohoto efektu vzniká vyšší počet blízko sousedících jader, jejichž rychlost růstu je pomalejší. Jednou ze strategií ke snížení velikosti částic je minimalizovat překrývání ochuzené vrstvy. Toho lze dosáhnout krátkým časem nukleace a nízkým přepětím [3].



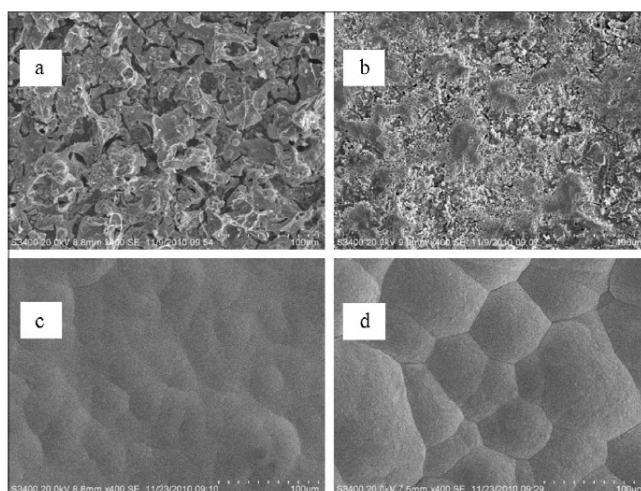
Obr. 7 – Vliv času a přepětí na velikost částic při elektrodepozici [3].

O kontrole tvaru částic při elektrodepozici se v literatuře pojednává málo oproti známým informacím o kontrole tvaru částic při syntéze nanočástic. V roce 2007 se poprvé podařilo elektrochemicky syntetizovat nanočástice platiny s přesnou krystalografickou strukturou. Nejdříve byly platinové nanokoule o velikosti 750 nm vyloučeny na skelném uhlíku⁷ z K_2PtCl_6 . V dalším kroku byl takto upravený skelný uhlík vložen společně s nasycenou kalomelovou elektrodou do roztoku kyseliny askorbové v H_2SO_4 . Při vývoji struktury v tomto procesu hraje významnou roli opakující se adsorbce a desorpce kyslíku [3].

3.3.1. Elektroda z $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$

Při přípravě této elektrody byla titanová deska odmaštěna roztokem NaOH při 80 °C po dobu 120 minut a následně byla ponořena na stejnou dobu do 15 % roztoku kyseliny šťavelové při 98° C, kde byl rozpuštěn vzniklý TiO_2 . Po důkladném omytí deionizovanou vodou byla takto připravená titanová deska vložena jako katoda do 100 ml ethanolu, obsahujícího $SnCl_4$, Sb_2O_3 a HCl. Jako anoda byla použita elektroda z Ti/RuO_2 . Tímto článkem probíhal stejnosměrný proud o hustě 20 mA/cm² po dobu 25 minut a docházelo ke galvanickému pokovování katody. Po usušení a vypálení byla tímto postupem získána vnitřní mezivrsta SnO_2 . Vnější mezivrstva Sb_2O_3 byla vytvořena ponořením titanové desky do roztoku n-butanolu, obsahujícího opět $SnCl_4$, Sb_2O_3 a HCl na 5 minut. Přebytek roztoku byl odpařen horkým vzduchem při 100 °C a pak byla deska žhána při 550 °C po dobu 60 minut v muflové peci. Všechny procedury byly opakovány pětkrát a závěrem byla elektroda žhána při 550° C po dobu 120 minut. Takto připravená $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$ anoda byla společně s měděnou katodou ponořena do roztoku 0,1 M HNO_3 , obsahujícího 0,5 M $Pb(NO_3)_2$ a 40 mM NaF, ze kterého byla generována vrstva PbO_2 konstantním proudem s hustotou 20 mA/cm² po dobu 5 - 120 minut. Doba této elektrodepozice měla vliv na krystalovou strukturu a drsnost povrchu, čímž byla ovlivněna elektrokatalytická aktivita elektrody. Ta byla největší při času depozice 30 minut v důsledku porézní struktury jejího povrchu. Při delším čase depozice se povrch elektrody stává více kompaktní a jeho elektrokatalytická aktivita.

⁷ Uměle vyrobená forma grafitu, která má značnou chemickou a mechanickou odolnost.



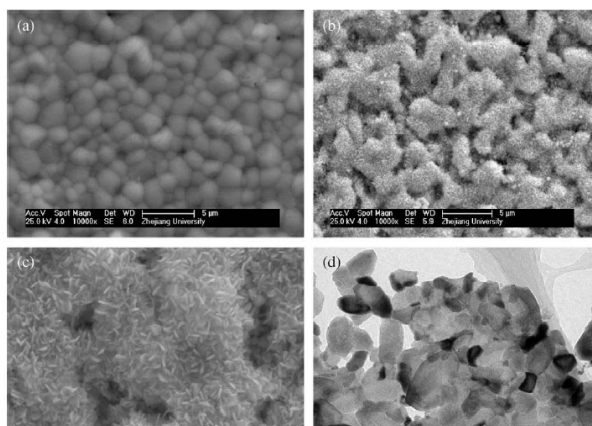
Obr. 8 – Povrch $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ elektrody v různých časech elektrodepozice – a) 15 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 120 min [14].

Tato elektroda se využívá při čištění průmyslových odpadních vod, protože splňuje požadavky, které jsou na elektrody kladeny. Pro tyto účely byla původně využívána elektroda z PbO_2 , jelikož je poměrně levná, účinně oxiduje znečišťující látky, snadno se připravuje, má nízký elektrický odpor a relativně velkou plochu. Velkou nevýhodou je ale možné riziko sekundárního znečištění vody olovnatými ionty, které mohou být vyplavovány z elektrody díky elektrochemické korozi materiálu. Z tohoto důvodu byla připravena elektroda $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$, kde Ti slouží jako substrát pro vrstvu PbO_2 a mezivrstva $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ zvyšuje chemickou stabilitu elektrody a zároveň zvyšuje i její elektrokatalytickou aktivitu [14].

3.3.2. Elektroda z SnO_2

Měděná fólie byla po vyleštění pískovým voděodolným brusným papírem namáčena do vodného roztoku 0,1M HCl k odstranění nečistot. Po omytí acetonem a deionizovanou vodou byla fólie ponořena spolu s grafitovou elektrodou do elektrolytu, který obsahoval $50 \text{ g.l}^{-1} \text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $18 \text{ g.l}^{-1} \text{NaOH}$ a $32 \text{ g.l}^{-1} \text{NaAc}$. Teplota při této elektrodepozici byla udržována na $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektroda s vytvořenou vrstvou cínu byla přenesena do autoklávu z nerezové oceli obsahujícího 50 ml 0,1M vodného roztoku NaBH_4 . Autokláv byl umístěn do elektrické pece, kde byla udržována teplota $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Takto připravené tenkovrstvé elektrody byly omyty deionizovanou vodou a sušeny ve vakuové peci při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu několika hodin.

Po elektrodepozici byl povrch elektrody hladký a byl tvořen krystalitami cínu o velikosti částic 1 – 2 μm . Hydrotermální úpravou dochází k výrazné změně morfologie vrstvy a vykazuje porézní strukturu, v níž jsou póry rovnoměrně rozloženy po celém povrchu. Po úpravě vrstva obsahuje mnoho malých krystalů ve tvaru obdélníkových nanolistů o délce 20 – 120 nm a tloušťce asi 10 nm.



Obr. 9 – Povrch SnO_2 elektrody; a – povrch po elektrodepozici; b, c – povrch po hydrotermální úpravě; d – nanolisty [15].

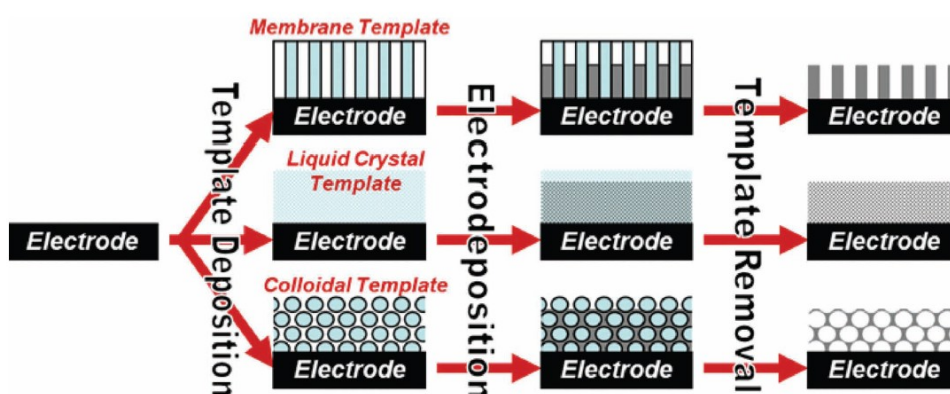
SnO_2 elektrodou je dnes nahrazována grafitová anoda v lithium - iontových bateriích, která má relativně nízkou teoretickou kapacitu (372 mAh.g^{-1}). Teoretická kapacita při použití elektrody z SnO_2 je 790 mAh.g^{-1} . Tento materiál se vyznačuje i dalšími výhodami, mezi něž patří nízké náklady, bezpečnost a také snadná dostupnost. Nevýhodou elektrod připravených z tohoto materiálu je mechanické poškození, ke kterému dochází vlivem legování a selektivní koroze při velkých objemových změnách, což vede ke snížení schopnosti uchovávat náboj během nabíjení a vybíjení baterie. Jedním z postupů, který vede ke zmírnění snížení kapacity elektrody je nanostrukturování elektrodového materiálu. Bylo prokázáno, že se prázdný prostor u dutých nebo porézních nanostruktur využije ke kompenzaci objemových změn. Dalším běžně využívaným postupem je použití nanokompozitních materiálů, které jsou dopovány neaktivními částicemi jako je například uhlík a některé kovové prvky [15].

4. Elektrodepozice s použitím šablon

Elektrodepozice v kombinaci se šablonami je významnou metodou přípravy porézních elektrod. Šablony mohou být podle svého charakteru tvrdé, měkké a koloidní. Jako šablony pro generování porézních struktur na povrchu pevných elektrod lze použít makromolekuly, mikro a nanoobjekty, ale i makroskopické porézní materiály. Mezi tvrdé šablony patří leptané

polykarbonáty, oxid hlinitý a mezoporézní křemen. Mezi měkké šablony se řadí micely, tekuté krystaly a kopolymery, které se používají k povrchovým úpravám. Tento způsob přípravy porézních elektrod zahrnuje tři kroky. V prvním kroku je na podklad nanесena jedna z druhů šablon, poté následuje elektrodepozice požadovaného materiálu a v posledním kroku je tato šablona odstraněna [1, 3].

Touto technikou lze připravit porézní elektrody z různých materiálů, které jsou využívány v různých oblastech chemie (viz. Tabulka 2).



Obr. 10 – Obecný proces přípravy porézních elektrod pomocí různých druhů šablon [3].

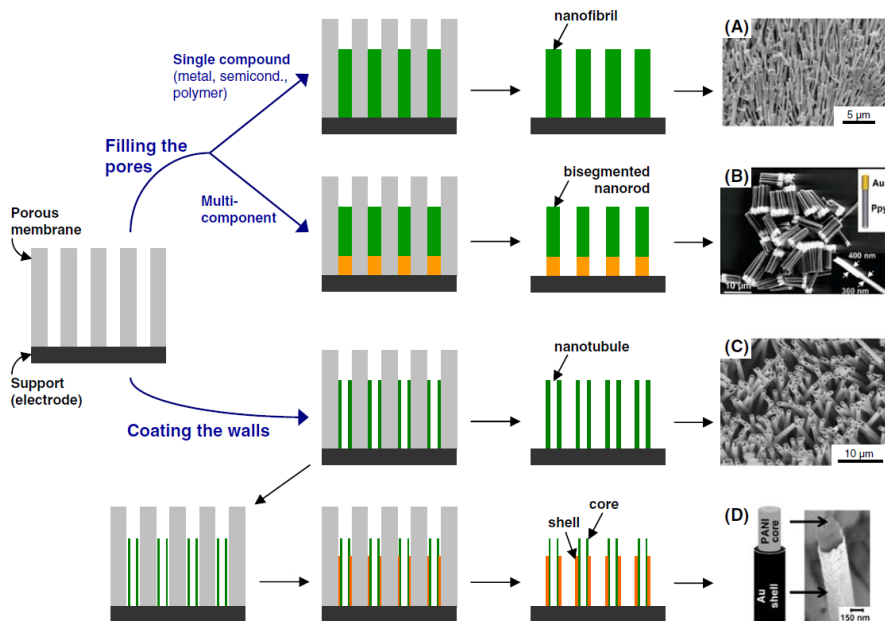
Tabulka 2 – Přehled elektrod připravených pomocí šablon

Elektroda	Šablona	Využití	Literatura
Au	Al ₂ O ₃	baterie, katalyzátory, detekce Hg ²⁺	[16]
Pt - Au	Al ₂ O ₃	katalýza	[3]
TiO ₂	polystyrenové kuličky	fotokatalýza, fotovoltaická zařízení	[20]
Bi, Sb	polystyrenové kuličky	detekce těžkých kovů	[22, 23]
Pt a Au	polystyrenové kuličky	fotonické krystaly	[24, 25]
Co a Pd	polystyrenové kuličky	fotonické materiály	[26]
diamantová	SiO ₂	kondenzátory, biosenzory, separace, katalýza	[27]
aerogely	polystyrenové kuličky	senzory, separace, katalýza	[31]

4.1. Tvrdé šablony

Při přípravě tvrdých šablon se využívají komerčně dostupné membrány, které jsou připravené buď procesem leptání, anebo elektrochemickým růstem tenké porézní vrstvy Al₂O₃ vzniklého

rozpuštěním hliníku v kyselině (tzv. elox hliníku). K výhodám těchto membrán patří nejen snadná dostupnost, ale také se jimi může snadno řídit velikost a hustota pórů. Leptané polykarbonátové membrány mají velikost pórů v rozmezí 10 nm – 10 μm a hustotu až 10⁸ pórů na cm². Membrány připravené pomocí eloxovaného hliníku mají vysoce anizotropní, pravidelnou porézní strukturu a poskytují póry o velikosti 10 nm – 200 nm a hustotě v rozmezí 10⁹ – 10¹¹ na cm². Kromě těchto nejvíce používaných membrán se používají membrány z oxidu křemičitého, ale i z dalších materiálů (např. byly použity i šablony z kostí mořské ježovky). Do pórů membrán jsou deponovány kovy, anorganické polovodiče nebo vodivé polymery. Kovy jsou do pórů ukládány pomocí elektrochemické nebo chemické redukce příslušného iontu kovu ve formě nanovláken nebo nanotrubiček. Elektrochemické metody (elektrodepozice) jsou nejvhodnějšími metodami k získání nanovláken. Při nich lze řídit délku kovových nanovláken pomocí množstvím uloženého kovu. U metod, které nevyžívají proud k depozici kovu do šablony je nutno použít katalyzátor, jež je předem zaveden na membránu, do níž má být daný kov vylučován. Nanotrubičky jsou připravovány z vodivých polymerů, jež jsou syntetizovány oxidativní polymerací. Oxidativní polymerace monomeru může být provedena elektrochemickou nebo chemickou oxidací. Polymer roste podél stěn pórů a jeho tloušťku lze ovládat časem. Tyto metody použití šablon ukazují, že vyplňování pórů šablon vede ke vzniku nanovláken, zatímco potahování vnitřních stěn pórů šablon vede ke vzniku nanotrubic [1, 3].



Obr. 11 – Proces přípravy porézních elektrod pomocí tvrdých šablon [1].

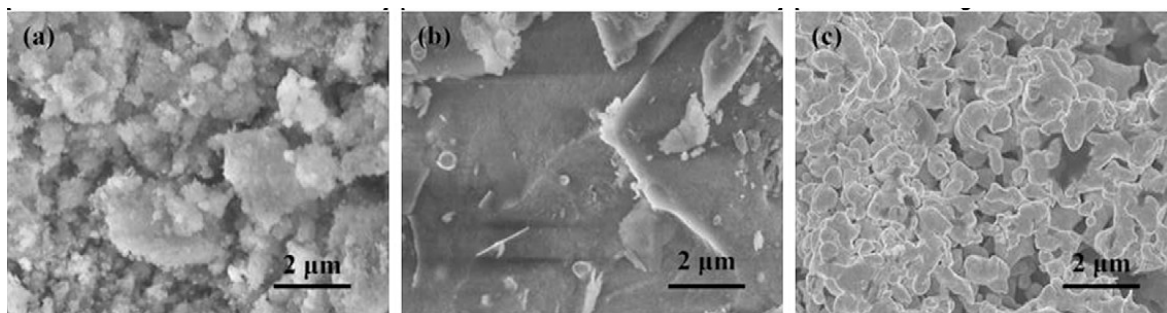
4.1.1. Zlatá elektroda

Porézní zlato je vhodné jako podklad pro baterie, snímače a katalyzátory. Je využíváno také na přípravu HDT/PAu/ITO⁸ elektrody, která byla použita k detekci iontů rtuti. Pro přípravu jsou známy dvě metody, které umožňují kontrolu pórovitosti materiálu. První metoda využívá anorganických a organických materiálů jako šablony k vygenerování pórů o velikosti v rozmezí nm a μm . K výhodám této metody patří snadné odstranění šablony, ale nevýhodou je časová náročnost procesu. Druhá metoda přípravy využívá selektivní koroze slitin. Například při ponoření bílého zlata (Ag/Au) do HNO_3 dojde k odstranění Ag. Touto metodou se dají připravit ultratenké, porézní zlaté membrány, ale obecně je selektivní koroze slitin náročný proces. V současné době se nejvíce využívá kombinace těchto dvou technik. Technikou pomocí šablon se připraví „korálek“, který má polystyrenové jádro a obal z vrstvy Au/Ag. Po odstranění polystyrenové šablony a selektivní koroze slitiny dojde k odstranění Ag, čímž je připraven porézní zlatý materiál využitelný v elektronice nebo senzorech.

K přípravě porézní HDT/PAu/ITO elektrody byli butanolát hlinitý a povrchově aktivní látky (kyselina stearová a stearát hořečnatý) odděleně rozpuštěny v butyl alkoholu. K roztoku povrchově aktivní látky byl přidán prekurzor zlata HAuCl_4 . Takto upravené roztoky byly smíchány a pomalu byl do nich přidán vodný roztok NaBH_4 jako redukční činidlo. V míchání se pokračovalo 24 hodin a poté byla směs dále sušena při $80\text{ }^\circ\text{C}$ a následně žihána při $550\text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu. Žiháním byla odstraněna povrchově aktivní látka a vznikl porézní zlatý prášek s obsahem oxidu hlinitého, který byl odleptán směsí kyselin H_3PO_4 a HNO_3 . Tímto způsobem bylo získáno čisté porézní zlato.

Struktura povrchu porézního zlata závisela na podmínkách přípravy. Se snižující se teplotou slinování byla menší velikost částic. Morfologii povrchu lze ovlivnit i volbou vhodné povrchově aktivní látky. Povrch porézního zlata, u kterého nebyla použita povrchově aktivní látka, má hrubé tvary a pórovitost je pouze texturní (A). Je-li jako povrchově aktivní látka použita kyselina stearová, je povrch hladký a má velmi dobře vyvinutý porézní rámec (B). Povrchově aktivní látky zpevňují šablonu z oxidu hlinitého, který je velmi snadno odstranitelný selektivní leptáním, jak bylo popsáno výše. Porézní zlato, které má strukturu korálů, má velké póry s vysokou vodivostí a může se využít jako pracovní elektroda v elektrochemii.

⁸ HDT-1,6-hexandithiol; PAu – porézní zlato; ITO – oxid cínitý dopovaný indiem.

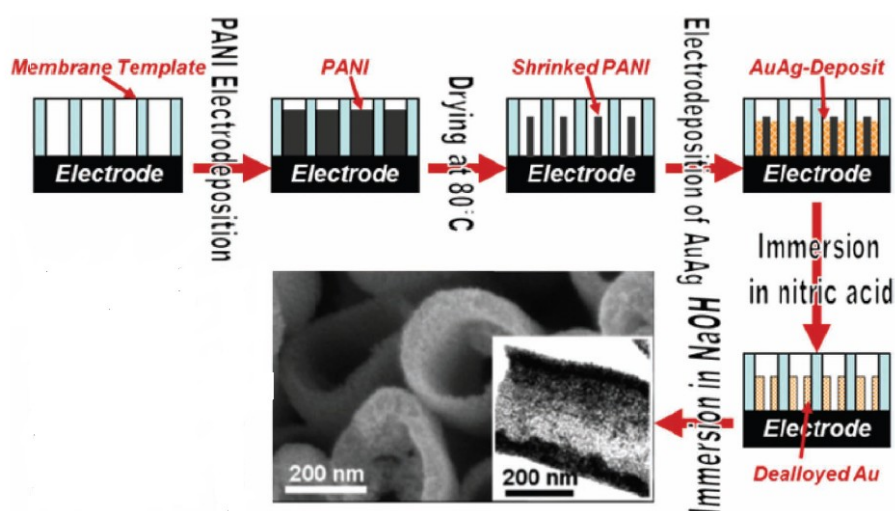


Obr. 12 – Povrch porézního Au – a) bez povrchově aktivní látky; b) s kyselinou stearovou; c) se sterátem hořečnatým [16].

Aby byla připravena HDT/PAu/ITO elektroda, musí být při procesu leptání k žíhanému materiálu přidán skleněný substrát s vrstvou oxidu indium – titaničitého a na něm poté vznikne tenký film porézního zlata. Po leptání byl film porézního zlata na skle zahříván na 150 °C po dobu 20 minut a nakonec byl namáčen 24 hodin v roztoku HDT. Takto připravená elektroda byla omyta etanolem a deionizovanou vodou [16, 17].

4.1.2. Elektroda ze slitiny Pt a Au

Tuto elektrodu lze připravit pomocí tvrdých šablon v kombinaci s dalšími technikami, které jsou využívány v přípravě porézních elektrod. Při její přípravě byl nejdříve do pórů membrány z eloxovaného hliníku uložena na platínové elektrodě elektrochemicky vyloučen polyanilin. Takto upravený povrch platínové elektrody byl sušen při 80 °C, čímž dojde ke smrštění polyanilinu uprostřed pórů membrány. V dalším kroku byla do dutin elektrodeponována slitina. Poté byla elektroda vložena do roztoku HNO₃, v níž došlo k odstranění šablony a zároveň k rozpuštění stříbra [3].



Obr. 13 – Příprava porézní elektrody ze slitiny Pt a Au [3].

4.2. Měkké šablony

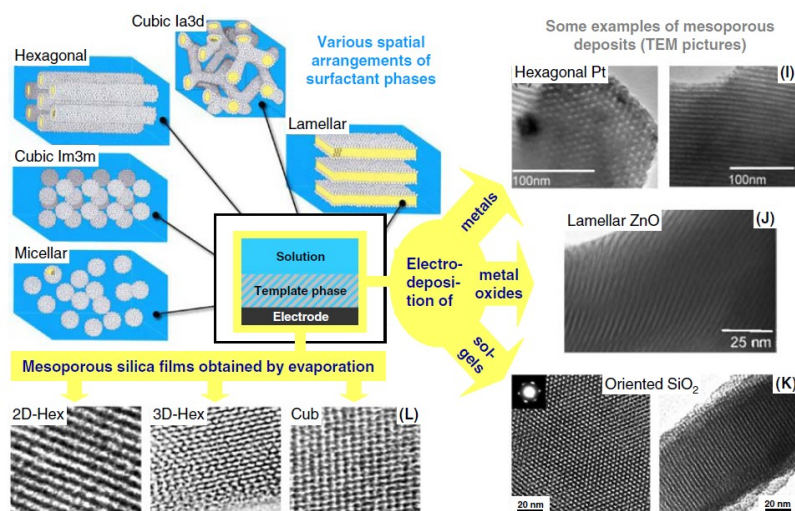
Při použití měkkých šablon vznikají velmi dobře definované nanostruktury. Tyto nanostruktury lze získat pomocí chemické a elektrochemické redukce sloučenin kovů rozpuštěných ve vodných oblastech lyotropních kapalných krystalů⁹ vzniklých shromážděním amfifilních molekul¹⁰. Takto jsou získány hexagonální, kubické a laminární struktury s trojrozměrným uspořádáním povrchových fází. Tyto struktury se liší v závislosti na použitých experimentálních podmínkách při generování kovových filmů. To platí zejména u elektrochemické depozice tenkých vrstev na povrch šablon, kde se uplatňuje potenciál, který výrazně ovlivňuje prostorové uspořádání amfifilních molekul na rozhraní roztoku a elektrody, a to i ve zředěných roztocích povrchově aktivních látek. Potenciál je proto využíván k tvorbě různých nanostrukturních filmů na povrchu elektrod.

Kov je do šablon vyloučen pomocí elektrodredukce příslušných iontů kovů a oxidů kovů, které byly připraveny alkalickým srážením kovových iontů. Srážení je vyvoláno změnou pH na rozhraní elektrody a roztoku. Problém s touto šablonou může nastat v elektrickém poli, které může vyvolat strukturální změny v tekutých krystalech.

Sol – gel filmy mohou být připraveny pomocí povrchově aktivních micel a silikagelu, jejichž výsledná forma vyplývá z elektrogenerace hydroxylových iontů katalyzujících polykondenzaci prekurzorů alkoholátů kovů. Pro tyto účely jsou využívány neionogenní, aniontové a kationové povrchově aktivní látky. Jako povrchově aktivní látky jsou nejčastěji používány dodecyl sulfát sodný, oktaethylenglykol monohexadecyl ether nebo polyoxyethylen stearyl ether. Tloušťka vrstvy je ovlivňována potenciálem, ale také délkou trvání procesu depozice. Sol-gelové vrstvy na povrchu elektrod mohou být také připraveny odpařováním. Na pevný podklad se nanese nátěr s alikvotním podílem koloidního roztoku obsahujícího šablonu a při odpařování dochází k micelizaci. Po extrakci jsou takto připravené filmy velmi porézní [1,3].

⁹ Lyotropní kapalně krystalové látky jsou látky, u nichž vzniká kapalně krystalická fáze v roztoku.

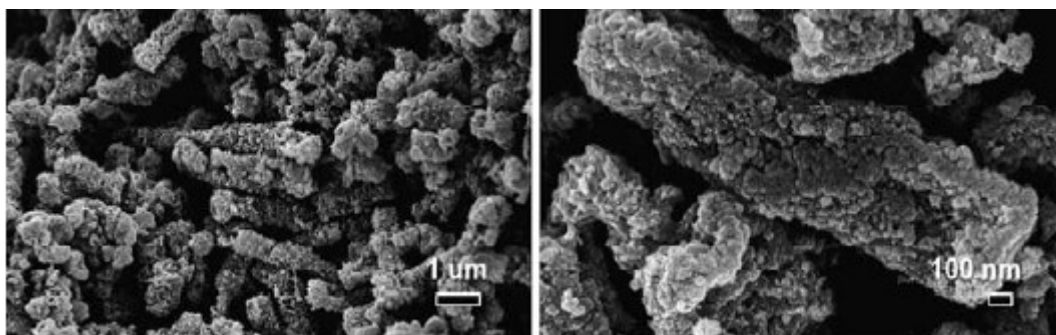
¹⁰ Ve vodě nerozpustné molekuly, ale afinita jejich polárních skupin k povrchu vodné fáze umožňuje tvorbu povrchových filmů.



Obr. 14 - Příprava porézních elektrod pomocí měkkých šablon [1].

4.2.1. Elektroda z MnO_2

Tato elektroda se využívá v lithium – iontových bateriích, protože je poměrně levná a je šetrná k životnímu prostředí. Při přípravě této elektrody byla použita biošablona, která je tvořena biomateriály tyčovitě nebo kulovitě struktury. Výhodou biošablon je dobře definovaná struktura, stabilita v různých rozpouštědlech, široké rozmezí velikostí. Elektroda z MnO_2 byla připravena pomocí bakteriálních šablon za pokojové teploty bez přidání povrchově aktivních látek. Nanostruktury MnO_2 byly připravovány přidáním roztoku $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ do bakteriální suspenze *Bacillus subtilis*. K této směsi byl přidán roztok NaBH_4 jako redukční činidlo. Směs byla míchána 12 hodin při pokojové teplotě. Vzniklá sraženina po promytí vodou a acetonem byla sušena v peci při $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. Šablona byla odstraněna žíháním při 200 nebo $300\text{ }^\circ\text{C}$. Tímto postupem byly získány duté nanostruktury MnO_2 . Elektroda byla připravena vtlačováním směsi do měděné folie [18].



Obr. 15 – Struktura MnO_2 [18].

4.3. Šablony z koloidních krystalů

Koloidní krystaly jsou částice obvykle kulovitého tvaru, které jsou pravidelně uspořádané do 3D struktury a slouží jako šablony pro přípravu makroporézních materiálů. K vybudování třírozměrné požadované makroporézní struktury se používají dva druhy monodisperzních materiálů (polystyren nebo silikagel) o velikosti 100 nm – 2 μm. Příprava koloidních krystalů může být prováděna několika technikami: sedimentací, vypařováním ze suspenze částic, technikou „vrstva po vrstvě“, filtrací, odstředěním atd. Struktura koloidního krystalu závisí na volbě látky, která je použita, jako šablona, ale také na koncentraci suspenze, ze které je krystal vytvářen. Technikou „vrstva po vrstvě“ jsou získány filmy bez trhlin a lépe se ovlivňuje jejich příprava. V metodách využívající odpařování je nutno dodržovat vhodné experimentální podmínky, což je oproti předchozí metodě náročnější a snadněji vznikají filmy s trhlinami. Odpařováním rozpouštědla z koloidní suspenze se částice samovolně uspořádají do koloidního krystalu. Filtrací jsou získány pevné krystalické struktury, protože odstranění rozpouštědla ze suspenze je urychleno odsáváním rozpouštědla pod tlakem. Makroporézní struktura je získána po vyplnění popřípadě impregnaci mezer mezi částice krystalu vhodnými činidly a vhodnou depoziční technikou (chemická depozice parou, sol-gel technika depozice, elektrochemická depozice).

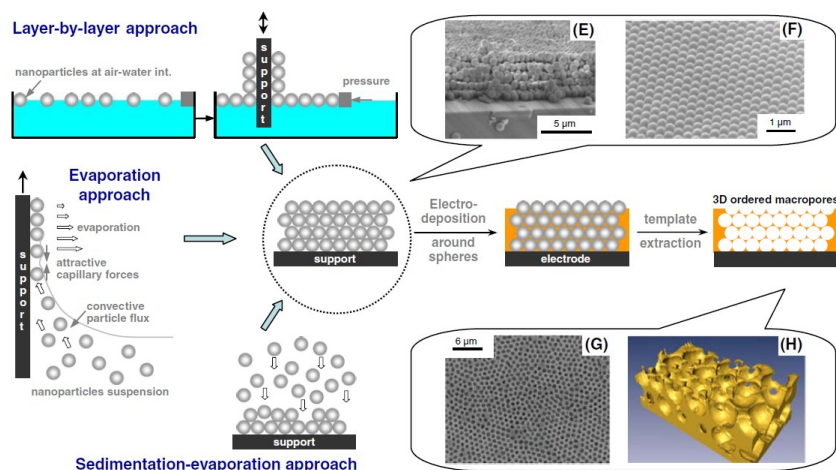
Chemická depozice parou je děj, při kterém dochází ke změně plynné fáze prekurzoru na pevnou fázi, jež je poté uložena na povrch substrátu. Tato metoda je hojně využívána při výrobě polovodičových součástek.

Při sol-gel technice je koloidní suspenze tvořená kovovými soli suspendovanými v kapalně fázi transformována na tuhý gel. Výhodou této metody je jednoduchý způsob ovládní pórovitosti.

Elektrochemická depozice se vyznačuje mnoha výhodami: zajišťuje vysokou hustotu uložení materiálu v dutinách šablony, po rozpuštění šablony nedochází k deformaci struktury, dutiny jsou přibližně stejně velké jako koloidní krystaly, které byly použity při přípravě, nejsou zapotřebí žádné další kroky k stabilizaci vzniklé porézní vrstvy. Elektrochemická depozice využívá Faradayových zákonů, podle nichž se řídí volba vhodných experimentálních podmínek.

Šablona je nakonec odstraněna rozpuštěním, extrakcí anebo žiháním. Polystyrenové kuličky jsou rozpustné v různých organických rozpouštědlech. Nejčastěji je k těmto účelům využíván toluen a jeho směs s tetrahydrofuranem, ale lze využít také směs tetrahydrofuran – aceton.

Nevýhodou této metody odstranění šablony je, že částice před rozpuštěním nabobtnají a může dojít k porušení porézní vrstvy. Šablony z polystyrenových kuliček a poly(methyl – methakrylátu) lze odstranit také teplem rozkladem, přičemž odstranění poly(methyl – methakrylátu) touto cestou je výhodnější, protože při spálení polystyrenových částic dochází ke vzniku většího množství uhlíku. Tloušťka pórovité vrstvy filmu je ovlivněna podmínkami depozice a časem [1, 19].



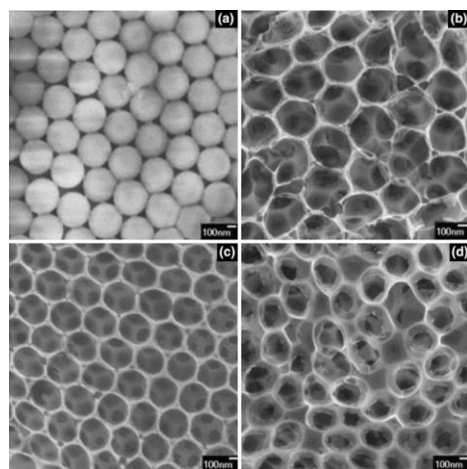
Obr. 16 – Příprava porézních elektrod pomocí koloidních krystalů [1].

4.3.1. Elektroda z TiO₂

TiO₂ je velmi stabilní a netoxický materiál. Hojně se využívá ve fotokatalýze, v elektrochemických senzorech a ve fotovoltaických zařízeních. Nejvíce je tento materiál používán v citlivých solárních článcích, a to kvůli jednoduché přípravě, nízkým nákladům a v neposlední řadě také kvůli šetrnosti k životnímu prostředí. Omezením je však široký zakázaný pás a rekombinace nábojů mezi elektrodou a elektrolytem. Dopováním TiO₂ vhodným iontem kovu lze snížit rekombinaci nábojů a zúžit zakázaný pás, což vede ke zvýšení účinnosti solárních článků. Na příklad dopování TiO₂ porézní elektrody Gd³⁺ vede ke zvýšení fotoelektrické konverze. Efektivním způsobem přípravy porézních elektrod z TiO₂ je pomocí vzorování přes koloidní krystaly.

Jako materiál pro šablonu byly použity polystyrenové perličky, které byly připraveny polymerací styrenu. Koloidní krystal vznikl pomalým vytahováním vodivého skla z emulze polystyrenových perliček. Substrát byl vyčištěn ultrazvukem v acetonu, isopropylalkoholu, ethanolu a v deionizované vodě. Takto vyčištěné skleněné materiály byly namáčené do emulze polystyrenu po dobu 3 minut a poté vytahovány rychlostí 4 cm/min a poté sušeny v peci při 40 °C 1 hodinu. Následně byly polystyrenové šablony namáčené do koloidního

roztoku TiO_2 různě dlouhou dobu a poté byly vytahovány taktéž rychlostí 4 cm/min a sušeny 1 hodinu při 60 °C. Polystyrenová šablona byla odstraněna zahříváním na vzduchu na 500 °C po dobu 2 hodin. Tímto postupem byl získán porézní tenký film z TiO_2 .



Obr. 17 – Povrch TiO_2 elektrody – a) polystyrenová šablona; b) po 3 min c) po 5 min; d) po 10 min namáčení do roztoku TiO_2 [20].

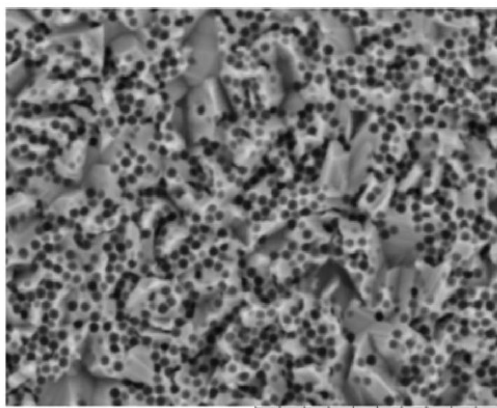
Polystyrenová šablona (A) nevykazuje ve struktuře žádné defekty jako např. vakance nebo dislokace. Polystyrenové perličky tvoří kubické těsné uspořádání, které je vhodné pro vyplnění koloidním roztokem TiO_2 . Časem namáčení šablony do koloidního roztoku lze řídit pórovitost elektrody. Pokud čas namáčení šablony v koloidním roztoku TiO_2 nebyl dostatečný, vznikla struktura, která byla velmi tenká a vedla k rozpadu vzniklé porézní struktury TiO_2 (B). Naopak je-li čas namáčení příliš dlouhý, došlo k uložení TiO_2 na povrchu porézní struktury, čímž byla zvýšena tloušťka stěny a snížena pórovitost struktury (D). Nejlepší čas pro namáčení polystyrenové struktury byl 5 minut, kdy velikost pórů byla poté asi 250 nm. Porézní struktura měla pravidelné uspořádání a tvořila trojrozměrnou makroporézní strukturu [20].

4.3.2. Bismutová filmová elektroda

Jedna z metod přípravy bismutové filmové elektrody využívá jako substrát uhlíkovou pastovou elektrodu, na níž může být bismut generován *in-situ* a *ex-situ* technikou. Při *in-situ* technice dochází k pokovování elektrodového materiálu přímo v měřeném roztoku, do něhož jsou přidávány ionty kovu tvořícího film. Filmová elektroda připravená touto technikou se využívá především v rozpouštěcí analýze těžkých kovů. Při *ex-situ* technice se kovový film nanáší na elektrodový materiál před měřením roztoku s vzorkem. Takto vytvořený film je

silnější a kompaktnější, a proto se může používat k opakovaným měřením až do překročení potenciálu pro rozpuštění kovu, jež tvoří film [19,21].

Další postup přípravy vychází ze zlatého elektrodového materiálu. Suspenze polystyrenových kuliček byla rozprostřena na zlatém elektrodovém podkladu a sušena dva dny. Bismutový film byl připraven galvanostatickou elektrodepozicí ponořením takto upraveného zlatého podkladu na 15 minut do HNO_3 , která obsahuje bismutité ionty. Po difúzi bismutitých iontů do šablony koloidního krystalu byla provedena elektrodepozice bismutu. Po elektrodepozici byla elektroda pečlivě opláchnuta destilovanou vodou a šablona byla odstraněna rozpuštěním v toluenu. Velikost pórů je určena průměrem polystyrenových kuliček, které byly použity při přípravě šablony [22].

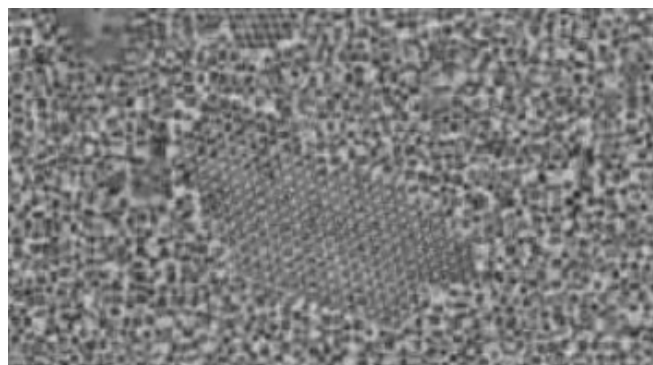


Obr. 18 – Povrch porézní bismutové filmové elektrody [22].

4.3.3. Antimonová filmová elektroda

V roce 1923 byl poprvé antimon využit jako elektrodový materiál, a to na elektrodu, která měřila pH. Dnes jsou tyto elektrody využívány především v ochraně životního prostředí ke kontrole koncentrací těžkých kovů.

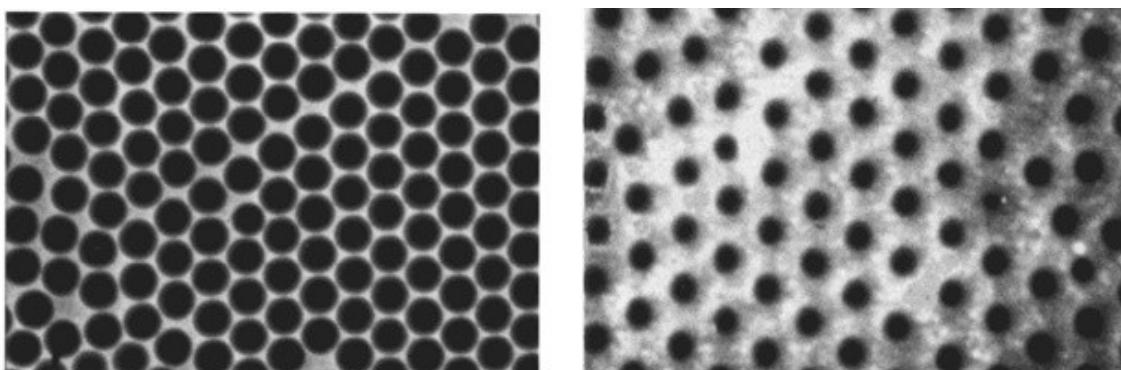
Porézní filmová antimonová elektroda byla připravována elektrochemickou depozicí antimonu do intersticiálního prostoru polystyrenové šablony. Suspenze polystyrenových kuliček byla rozprostřena na zlatou elektrodu a taktéž jako v přípravě bismutové elektrody byla tato elektroda sušena dva dny. Antimon byl poté po infiltraci jeho iontů do šablony vyloučen na polystyrenovou šablону elektrodepozicí z roztoku HCl obsahující antimonité ionty. Po několika minutové elektrodepozici byla elektroda opět opláchnuta a šablona rozpuštěna v toluenu [23].



Obr. 19 – Povrch porézní antimonové filmové elektrody [23].

4.3.4. Platinová a zlatá filmová elektroda

Substrátem pro tyto filmové elektrody byla použita zlatá elektroda, která byla očištěna v propanolu a poté byla opláchnuta destilovanou vodou. Na tento podklad byly umístěny teflonové kroužky o vnitřním průměru 1 cm pomocí oboustranné pásky. Na takto připravený podklad byl nanesen vodný roztok suspenze polystyrenových kuliček o rozměrech 500 nebo 750 nm. Tímto postupem byla vytvořena polystyrenová šablona o tloušťce 20 μm . Teflonové kroužky byly odstraněny nasycením šablony vlhkostí a následným odpařením vody. Filmy kovů byly vytvořeny elektrodepozicí platiny nebo zlata do vzniklé polystyrenové šablony, která byla poté odstraněna rozpuštěním v toluenu. Celá příprava těchto elektrod byla prováděna při pokojové teplotě. Velikost dutin makroporézních filmů odpovídá velikosti polystyrenových kuliček, které byly použity při přípravě šablony. Takto vytvořené filmové elektrody jsou robustní a stabilní. Aplikují se ve fotonických krystalech, které se využívají v telekomunikačních zařízeních využívající jevů nelineární optiky. Obdobným způsobem lze připravit také kobaltovou a palladiovou filmovou elektrodu, které jsou taktéž využívány jako fotonické materiály [24, 25, 26].

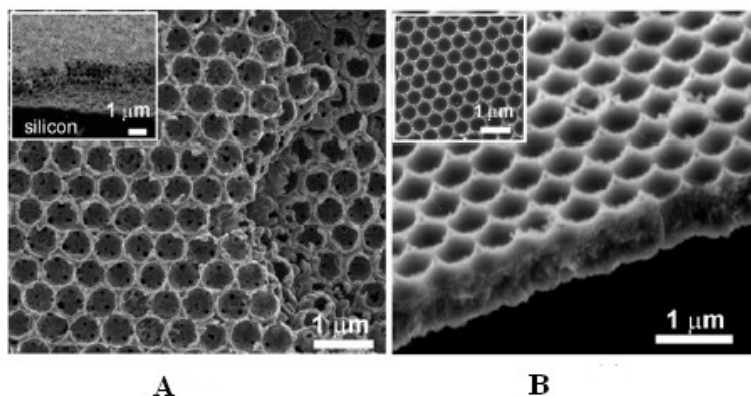


Obr. 20 – Povrch platinové a zlaté filmové elektrody: vlevo – zlatá; vpravo – platinová [24].

4.3.5. Diamantová filmová elektroda

Tato elektroda je chemicky, mechanicky i tepelně stabilní. Využívá se v elektrochemických kondenzátorech, biosenzorech, ale také při separacích např. v chromatografiích, kde splňuje požadavky na stacionární fázi. Dále může být využita v optoelektronice a nanofotonice, neboť ji lze použít jako fotonické krystaly.

Jako šablona pro přípravu těchto filmů byly použity korálky SiO_2 , které tvoří plošně centrovanou krychlovou mřížku. SiO_2 byl syntetizován hydrolyzou tetraethyl křemičitanu. Koloidní krystaly byly vylučovány na křemíku nebo na roztaveném křemičitém podkladu pomocí depoziční techniky. Nanodiamantová suspenze byla do šablony ukládána infiltrací. Po odstranění šablony vznikla 2D nebo 3D porézní struktura, v níž byly diamantové částice vázané na podklad nebo volné, což záleželo na způsobu přípravy filmové elektrody [27].



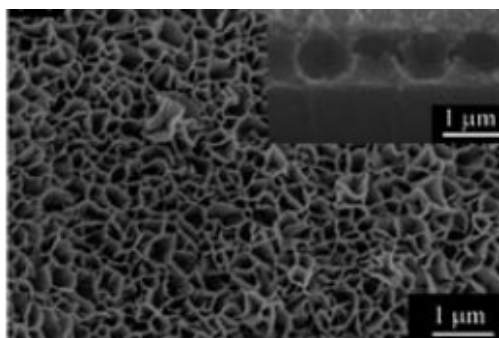
Obr. 21 – Povrch diamantové elektrody: A – diamantový film na podkladu; B – diamantový film bez podkladu [27].

4.3.6. Filmová elektroda z NiO

Tato elektroda se využívá v pseudokondenzátorech, které mají vyšší kapacitu než kondenzátory, ale vyšší kapacity je dosahováno při velmi nízkých napětích [28]. K těmto účelům byly zkoumány i další materiály např. RuO_2 . V praxi však RuO_2 nebyl používán kvůli jeho vysoké ceně. Výhodou NiO nejsou pouze nižší náklady na přípravu v porovnání s jinými materiály, ale také neškodí životnímu prostředí a je chemicky a tepelně stabilní.

Několik kapek suspenze polystyrenových kuliček bylo nanášeno na fólii z niklu, která zde měla funkci substrátu. Fólie s vrstvou kuliček byla ponořena do deionizované vody, do níž byl přidán dodecyl sulfát sodný, který změnil povrchové napětí vody. Poté byla směs zahřívána na 110 °C asi 5 minut, při čemž došlo k vazbě šablony z polystyrenových kuliček k podkladu.

Zadní strana takto upravené fólie se šablonou byla maskována polyimidovou páskou a poté byla ponořena do roztoku obsahující síran nikelnatý, peroxodisíran draselný a vodný roztok amoniaku. Po odstranění pásky byla šablona rozpuštěna ponořením na 24 hodin do toluenu. Vzniklý prekurzor byl poté žhán při 350 °C asi 1,5 hodiny v argonu, čímž byla vytvořena porézní NiO filmová elektroda [29].



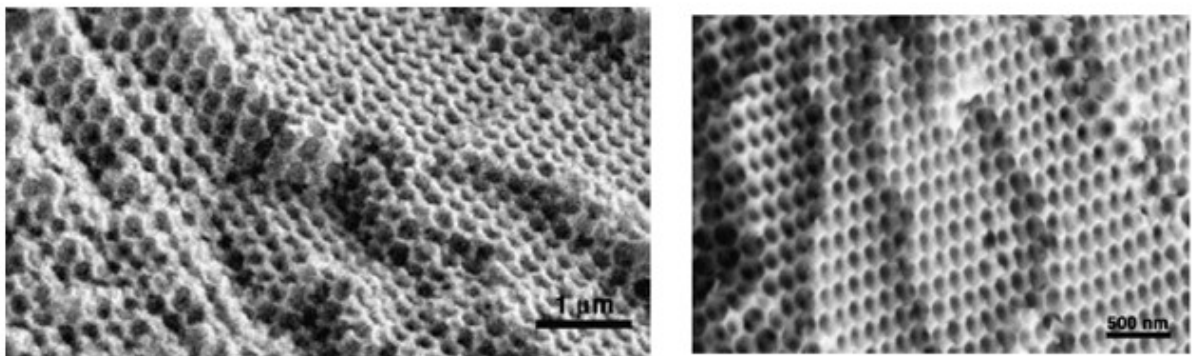
Obr. 22 - Struktura NiO filmové elektrody [29].

4.3.7. Další filmové elektrody

Pro přípravu filmových elektrod pomocí koloidních krystalů lze využít celou řadu materiálů. Dalším významným materiálem při přípravě těchto elektrod je titan. O použití TiO_2 k těmto účelům již bylo pojednáno výše. Hojně je využíván také makroporézní titan, který našel uplatnění v optoelektronice, při separacích a katalýze. Využíván je také jako lehký konstrukční materiál a jako fotonický krystal. Stejným způsobem je využíván makroporézní uhlík dopovaný kovem, jež je navíc též aplikován v nanoelektronice.

Ve vysoce výkonných lithium iontových bateriích se používá makroporézní LiFePO_4 . Lze také připravit makroporézní organické a uhlíkové aerogely, např. makroporézní resorcinol – formaldehyd [30].

Jako šablona pro výrobu makroporézních organických a uhlíkových aerogelů byly zvoleny polystyrenové kuličky. Šablona byla vytvořena filtrací suspenze polystyrenových kuliček přes polykarbonátovou membránu, čímž vznikla vrstva kuliček, jejíž tloušťka byla řízena dobou filtrace. Takto vzniklá vrstva byla promyta destilovanou vodou a poté byl přes ni destilován sol gel roztok resorcinolu a formaldehydu. Polystyrenová šablona byla odstraněna toluenem. Gel resorcinolu a formaldehydu byl promyt acetonem a sušen superkritickým oxidem uhličitým. Obdobným způsobem jsou připravovány uhlíkové aerogely. Makroporézní aerogely mohou být aplikovány v senzorech, separacích a katalyzátorech [31].



Obr. 23 – Makroporézní aerogely: vlevo – aerogel resorcinolu a formaldehydu; vpravo – uhlíkový aerogel [31].

5. Závěr

Porézní elektrody mají oproti běžným elektrodám větší povrch, který zajišťuje lepší elektrochemické vlastnosti. Tyto elektrody mohou být připravovány buď úpravou povrchu elektrod, nebo v celém objemu materiálu tzn. bez použití podkladu. Porézní struktury jsou aplikovány především v analytické chemii k detekci různých látek, ale využívají se také v řadě dalších odvětví. V přípravě porézních elektrod se uplatňuje celá řada různých technik, které závisí na následném použití vzniklé elektrody. K nejdůležitějším patří příprava elektrod pomocí nanočástic. Tato metoda umožňuje syntézu nanočástic malých velikostí (nm), čímž je zajištěn vysoký poměr povrchu k objemu částic. Je však třeba dodržet vhodné experimentální podmínky, neboť velikost částic, která ovlivňuje vlastnosti elektrody, je na nich značně závislá. Vyšší teploty a vyšší počáteční koncentrace soli zvyšují rychlost nukleace, s níž klesá velikost nanočástic. Stěžejní je dosažení rovnoměrné velikosti těchto částic. Ke zvýšení katalytické aktivity lze použít duté částice, které mají tuto aktivitu až pětkrát vyšší. Další techniky přípravy porézních elektrod vychází z celistvé vodivé elektrody použité jako podklad. Na jejím povrchu je pak vytvořena vysoce aktivní elektrokatalytická struktura.

Významnou metodu zastupuje elektrodepozice s použitím šablon rozlišených na tvrdé, měkké a koloidní krystaly. Tvrdé šablony (např. Al_2O_3) jsou nejvhodnější pro získání nanovláken (vznikají vyplňováním pórů šablon) a nanotrubic (vznikají potahováním vnitřních stěn pórů šablon). Díky měkkým šablonám vznikají velmi dobře definované nanostruktury. Tyto struktury se liší v závislosti na použitých experimentálních podmínkách při generování kovových filmů.

Koloidní krystaly slouží pro přípravu makroporézních materiálů. Tato struktura je získána vyplněním (případně impregnací) mezer mezi částicemi krystalu vhodnými činidly a vhodnou depoziční technikou. Chemická depoze se nejčastěji využívá při výrobě polovodičových součástek. Sol-gel technika se vyznačuje jednoduchým způsobem ovládní pórovitosti. K nejvýhodnějším technikám uložení kovu do šablony však patří elektrochemická depoze díky zajištění vysoké hustoty uložení materiálu v dutinách šablony a díky dalším mnoha výhodám. V případě použití koloidních krystalů je velmi nutné dodržovat experimentální podmínky, daleko snadněji totiž vznikají filmy s trhlinami.

6. Seznam literatury

- [1] Walcarius A.; Analytical and Bioanalytical Chemistry; 2010; 396(1): 261 - 272.
- [2] Soukeník O.; Porozimetrie - využití v oblasti nanokompozitů; Zlín, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická. Ústav inženýrství polymerů. Dostupné z: <http://dspace.k.utb.cz>.
- [3] Kloke A., Felix V. S., Zengerle R., Kerzenmacher S.; Advanced Materials; 2011; 23(43): 4976 – 5008.
- [4] Kupcová R.; Separace enantiomerů kyseliny mléčné metodou kapilární elektroforézy s hmotnostní spektrometrií; Olomouc, 2010. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Fakulta přírodovědecká. Katedra analytické chemie. Dostupné z: <http://theses.cz>.
- [5] Zhnag X., Shi W., Zhu J., Zhao W., Ma J., Mhaisalkar S., Maria T. L., Yang Y., Zhang H., Hng H. H., Yan Q.; Nano Research; 2010; 3(9): 643 – 652.
- [6] Zheng Y. – Z., Ding H – Y., Zhang M. – L.; Materials Research Bulletin; 2009; 44(2): 403 – 407.
- [7] Kim B. H., Yang K. S., Bang Y. H., Kim S. R.; Materials Letters; 2011; 65: 3479 – 3481.
- [8] Kim B. – J., Lee Y. – S., Park S. – J., Kim S. R.; Current Applied Physics; 2008; 8(6): 736 – 738.
- [9] Zaitsev A. Y., Wilkinson, D. S., Weatherly, G. C., Stephenson T. F.; Journal of Power Sources; 2003; 123(2): 253 – 260.
- [10] Murakami Y., Nakamura T., Zhang X. – G., Takasu Y.; Journal of Alloys and Compounds; 1997; 259: 196 – 199.
- [11] Qin X., Wang X., Xie J., Wen L.; Journal of Materials Chemistry; 2011; 21(33): 12444 – 12449.
- [12] http://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanické_pokovovování (16. 7. 2012)
- [13] Lednický T.; Příprava a charakterizace šablon pro výrobu nanovláken; Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz>.

- [14] An H., Li Q., Tao D., Cui H., Xu X., Ding L., Sun L., Zhai J.; *Applied Surface Science*; 2011; 258(1): 218 – 224.
- [15] Wang H. – J., Wang J. – M., Fang W. – B., Wan H., Liu L., Lian H. – Q., Shao H. – B., Chen W. – X., Zhang J. – Q., Cao Ch. – N.; *Electrochemistry Communications*; 2010; 12(2): 194 – 197.
- [16] Kim H., Kim Y., Joo J. B., Ko J. W., Yi J.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 2009; 122: 283 – 287.
- [17] Oh Ch. S., Kim H., Rengaraj S., Kim Y., Yi J.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 2012; 147(1): 1 – 4.
- [18] Shim H.- W., Lim A. – H., Min K. – M., Kim D. – W.; *CrystEngComm*; 2011; 13(22): 6747 - 6752.
- [19] Voláková N.; *Bismutové a antimonové porézní filmové elektrody*; Pardubice, 2011; Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko – technologická. Katedra analytické chemie.
- [20] Zhou Y., Li H., Shi D., Lv C., Dang M., Lou W.; *Journal of Materials Engineering and Performance*; 2011; 20(7): 1319 – 1322.
- [21] Królická A., Pauliukait R., Švancara I., Metelka R., Bobrowski A., Norkus E., Kalcher K., Vytřas K.; *Electrochemistry Communications*; 2002; 4(2): 193 – 196.
- [22] Urbanová V., Bartoš M., Vytřas K., Kuhn A.; *Electroanalysis*; 2010; 22(13): 1524 – 1530.
- [23] Urbanová V., Vytřas K., Kuhn A.; *Electrochemistry Communications*; 2010; 12(1): 114 – 117.
- [24] Barlett P. N., Baumberk J. J., Birkin P. R., Ghanem M. A., Netti M. C.; *Chemistry of Materials*; 2002; 14(5): 2199 - 2208.
- [25] Cigler P., Lytton-jean A., Anderson D. G., Finn M. G., Park S.Y.; *Nature Materials*; 2012; 9(11): 918 – 922.
- [26] Barlett P. N., Birkin P. R., Ghanem M. A.; *Chemical Communications*; 2000; 7: 1671 - 1672.

[27] Kurdyukov D. A., Feoktistov N. A., Nashchekin A. V., Zadiranov Y. M., Aleksenski A. E., Vul' Ya A., Golubev V. G.; *Nanotechnology*; 2012; 23(1): 1 – 9.

[28] Štouk O.; *Vlastnosti uhlíkatých materiálů pro elektrody superkondenzátorů*; Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz>.

[29] Xia X. – H., Tu J. – P., Wang X. – L., Gu C. – D., Zhao X. – B.; *Journal of Materials Chemistry*; 2011; 21 (3): 671 – 679.

[30] Vlasáková P.; *Příprava a charakterizace měděných porézních filmových elektrod*; Pardubice, 2012. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko – technologická. Katedra biologických a biochemických věd.

[31] Baumann T. R., Satcher J. H.; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 2004; 350: 120 – 125.