



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE FOTOANOD S OXIDEM WOLFRAMOVÝM

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN TRIOXIDE PHOTOANODES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Helena Hesková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2020

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1364/2018 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Helena Hesková**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace fotoanod s oxidem wolframovým

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o WO<sub>3</sub> fotoanodách
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici WO<sub>3</sub> vrstev
3. Prostudujte možnosti přípravy WO<sub>3</sub> vrstev konvenčními technikami a materiálovým tiskem
4. Prostudujte vlastnosti připravených WO<sub>3</sub> vrstev a optimalizujte proces jejich přípravy

### Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Helena Hesková  
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá optimalizací procesu zhotovení fotoanod s vrstvou  $\text{WO}_3$  a jejich charakterizací. Byly připraveny čtyři kompozice, které byly nanášeny na substrát metodou spin-coating a následně žháný při teplotě 450 °C. Deponované vrstvy byly zkoumány z hlediska délky mletí částic prekurzoru, obsaženého v ovrstvovacích formulacích a také byla pozorována schopnost aditivity jednotlivých kompozic. Struktura imobilizovaných vrstev byla pozorována pomocí optické a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), jejich složení pomocí rentgenové difrakce (XRD) a pomocí kontaktní profilometrie byla určena jejich tloušťka a povrchová drsnost. Fotoelektrochemické vlastnosti připravených článků byly zkoumány pomocí lineární voltametrie a chronoampérometrie.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fotokatalýza, oxid wolframový, tenké vrstvy, spin-coating

## **ABSTRACT**

This work deals with the optimization of the preparation process of  $\text{WO}_3$  photoanodes and their characterization. For compositions were prepared, which were applied to a substrate via spin-coating process and subsequently annealed at 450 °C. The length of milling of precursor particles contained in the coating formulations determined properties of deposited layers. were examined for. The additivity of the individual compositions was also observed. The structure of the layers was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), their composition by the X-ray diffraction (XRD) and their thickness and surface roughness was defined by contact profilometry. Photoelectrochemical properties of the prepared layers were also investigated by linear voltametry and chronoamperometry.

## **KEY WORDS**

Photocatalysis, tungsten trioxide, thin layers, spin-coating

HESKOVÁ, Helena. *Příprava a charakterizace fotoanod s oxidem wolframovým*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116357>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

*Poděkování:*

*Touto cestou bych chtěla především poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu doc Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, ale především za jeho trpělivost.*

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1 Oxid wolframový.....	8
2.1.1 Pásová charakteristika polovodičů .....	9
2.1.2 Fotokatalýza .....	9
2.1.3 Elektrochromní jev .....	10
2.2 Depozice WO <sub>3</sub> vrstev .....	11
2.2.1 Sol-gel metoda.....	11
2.2.2 Dip-coating.....	11
2.2.3 Spin-coating.....	12
2.2.4 Elektrodepozice .....	12
2.2.5 Sprejová pyrolýza.....	13
2.2.6 Inkoustový tisk .....	14
2.3 Současný stav řešené problematiky.....	15
2.4 Použité analytické metody.....	18
2.4.1 Optická (světelná) mikroskopie.....	18
2.4.2 Kontaktní profilometrie .....	18
2.4.3 Fotoelektrochemická charakteristika.....	19
2.4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	21
2.4.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	23
<b>3 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>24</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
4.1 Chemikálie a použítá zařízení.....	25
4.1.1 Chemikálie.....	25
4.1.2 Přístroje a pomůcky.....	25
4.1.3 Software.....	25
4.2 Příprava kompozic.....	26
4.2.1 Příprava zásobních roztoků .....	26
4.2.2 Příprava kompozic pro nanášení tenkých vrstev .....	26
4.3 Příprava tenkých vrstev .....	27
4.4 Charakterizace vzorků.....	28
4.4.1 Charakterizace povrchu fotoanod.....	28
4.4.2 Fotoelektrochemické měření .....	29

<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>30</b>
5.1 Studie mletí částic prekurzoru .....	30
5.1.1 Snímky povrchu nanesených vrstev .....	30
5.1.2 SEM vybraných vzorků.....	32
5.1.3 Profilometrická analýza vrstev při studiu mletí.....	34
5.1.4 Fotoelektrochemická odezva fotoanod při studiu mletí .....	36
5.2 Studie aditivity nanesených vrstev .....	39
5.2.1 Snímky povrchu nanesených vrstev .....	39
5.2.2 Profilometrická analýza vrstev při studiu aditivity .....	41
5.2.3 Fotoelektrochemická odezva fotoanod při studiu aditivity .....	44
5.3 XRD analýza.....	46
<b>6 ZÁVĚR.....</b>	<b>48</b>
<b>7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>49</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>52</b>

# 1 ÚVOD

$\text{WO}_3$  je stabilním oxidem, který je schopen absorbovat část spektra slunečního záření díky velikosti nepřímého zakázaného pásu (kolem 2,5–2,8 eV). Ten mu umožňuje účinně absorbovat světlo, což představuje významnou výhodu ve srovnání s  $\text{TiO}_2$  fotoelektrodami.  $\text{WO}_3$  také splňuje další požadavky, které jej činí spolehlivým materiálem pro fotoanody, jako například vysoká chemická stabilita v kyselých roztocích a nízká rekombinace elektronových děr [1].

V posledních letech byl výzkum  $\text{WO}_3$  fotoanod zaměřen na rozvoj nanostruktur, které mohou zlepšit fotoelektrokatalytické vlastnosti díky výrazně větší kontaktní ploše s elektrolytem. Způsobů zpracování roztoků pro výrobu těchto povrchů je k dispozici široká škála možností. V literatuře bylo popsáno několik metod výroby nanostrukturovaných  $\text{WO}_3$  fotoanod včetně elektrodepozice a metod depozice založených na principu sol-gel, jako například spin-coating, dip-coating nebo depozice sprejem [1].

$\text{WO}_3$  povrchy mohou být použity jako aktivní vrstvy ve velkém rozsahu elektrochemických zařízení nebo jako katalyzátory při fotokatalytickém rozkladu organických polutantů. Dále lze tento materiál aplikovat v dalších směrech, jako jsou inteligentní okna, displeje a senzory plynu. V současnosti se  $\text{WO}_3$  jeví být jedním z nejslibnějších elektrochromních materiálů pro aplikaci v chytrých zařízeních díky jeho průhlednosti a barevné reverzibilitě [2].

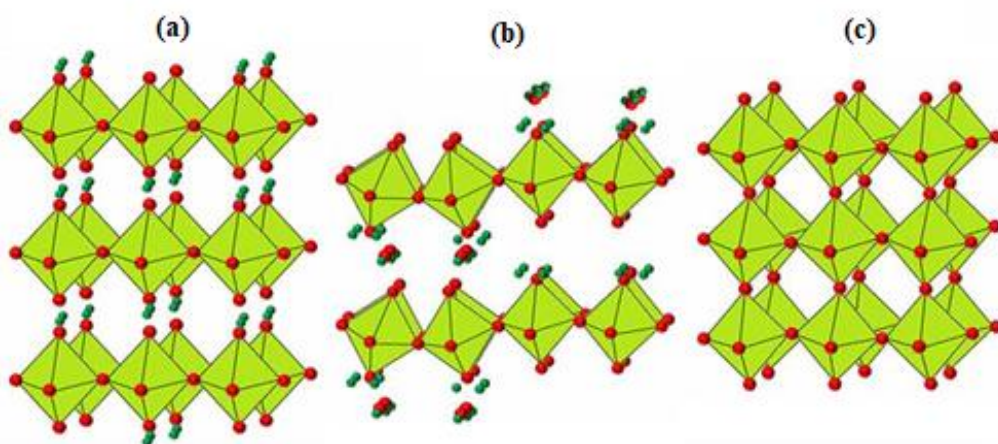
Zkoumání fotokatalytické aktivity závisí i na složení prekurzoru  $\text{WO}_3$  a jeho nanášení na pevný substrát. Příprava prekurzoru se liší pro různé využití. V závislosti na aplikaci se požadavky na vlastnosti dané vrstvy liší od silných opticky průhledných tenkých filmů k silným porézním hrubým vrstvám. Pro přípravu  $\text{WO}_3$  povrchů lze použít řadu prekurzorů [3].

Tato práce se zabývá přípravou fotoanod s tenkou vrstvou  $\text{WO}_3$  a jejich charakterizací. Vztah mezi tloušťkou filmu a morfologií povrchu je důležitým faktorem, který může vést ke zvýšenému fotoelektrochemickému výkonu. Povrch deponovaných  $\text{WO}_3$  vrstev je zkoumán z hlediska délky mletí částic prekurzoru, obsaženého v ovrstvovacích formulacích a také je pozorována schopnost aditivity jednotlivých kompozic.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Oxid wolframový

Oxid wolframový je chemická sloučenina obsahující kyslík a přechodný kov wolfram. Získává se jako meziproduct při výrobě wolframu z jeho minerálů, kdy wolframové rudy reagují s alkáliemi za vzniku  $\text{WO}_3$ . Oxid wolframový se v přírodě vyskytuje ve formě hydrátů jako tungstit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , meymacit  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nebo hydrotungstitu  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monohydráty  $\text{WO}_3$  jsou zobrazeny na Obr. 1. Hydrotungstit se od monohdrátů liší dvěma interkalovanými molekulami vody mezi vrstvami. Tato citronově žlutá prášková sloučenina je ale častěji nazývána kyselinou wolframovou [4]. Atomy wolframu s elektronovou konfigurací valenční sféry  $6s^25d^4$  jeví výraznou snahu o stabilizaci na oxidační stav VI. Přestože jsou pro wolfram dosažitelné i nižší oxidační stavy, tendence k jejich realizaci je minimální. Oxid wolframový nemá téměř žádné oxidační účinky [5].



Obr. 1: Oxid wolframový a jeho kosočtverečná struktura (a), monoklinická struktura jeho dihydrátu (b) a monoklinická struktura (c), převzato z [6].

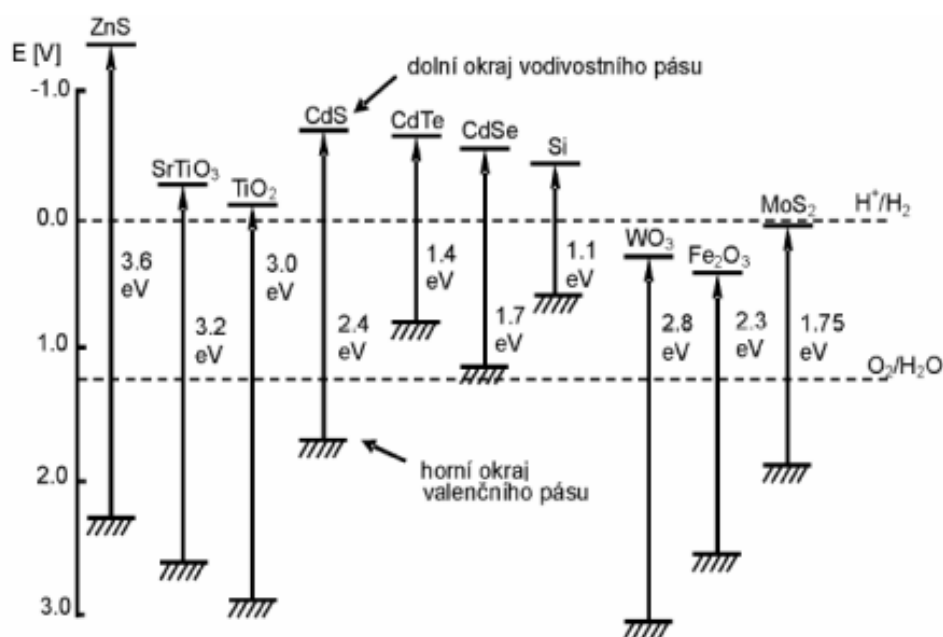
Krystalová struktura  $\text{WO}_3$  je závislá na teplotě. Při teplotách nad  $740\text{ }^\circ\text{C}$  je tetragonální, v rozmezí teplot  $330\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$  je kosočtvercová. Nejběžnější vyskytující se struktura  $\text{WO}_3$  je ale monoklinická ( $17\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$ ), vyobrazena na Obr. 1. Struktura oxidu wolframového je osmistěnná se šesti kyslíkovými atomy a jedním wolframovým atomem.  $\text{WO}_3$  je průhledný ve viditelné části spektra. Tato hostitelská krystalová struktura umožňuje interkalaci atomů nebo iontů do své mřížky. Když dojde k interkalaci, struktura se změní na perovskit a mocenství z  $\text{W}^{\text{VI}}$  se změní na  $\text{W}^{\text{V}}$ . Tím se barva oxidu změní z transparentní na modrou. Interkalace iontů do  $\text{WO}_3$  zvyšuje úroveň energie donorů, což může působit jako slabý nebo hluboký stav související s hodnotou  $x$  v rovnici 1 a povahou vkládaného iontu. To má také vliv na izolační, polovodivé nebo vodivé vlastnosti. Stupeň interkalace závisí na struktuře  $\text{WO}_3$ , tedy na způsobu přípravy, a na pohyblivosti vkládaných atomů do vrstvy [4, 7].

Pro zkoumání fotokatalytických vlastností je potřebné znát charakter daného oxidu jako polovodiče.  $\text{WO}_3$  je polovodič typu N, s velikostí zakázaného pásu o hodnotě  $2.7\text{ eV}$ . U tenkých vrstev hodnota pozice vodivostního pásu závisí na způsobu přípravy [8].



### 2.1.1 Pásová charakteristika polovodičů

V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy (viz. Obr. 2). Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční a nejnižší neobsazený je vodivostní pás. Energetický rozdíl mezi hranami těchto pásů udává šířku zakázaného pásu. Absorpce světla a emise fotonů v polovodičích závisí právě na ní. Všeobecně se předpokládá, že polovodičem je látka, která má šířku zakázaného pásu menší než 3 eV a izolantem je látka, která má šířku zakázaného pásu větší než 3 eV [9].



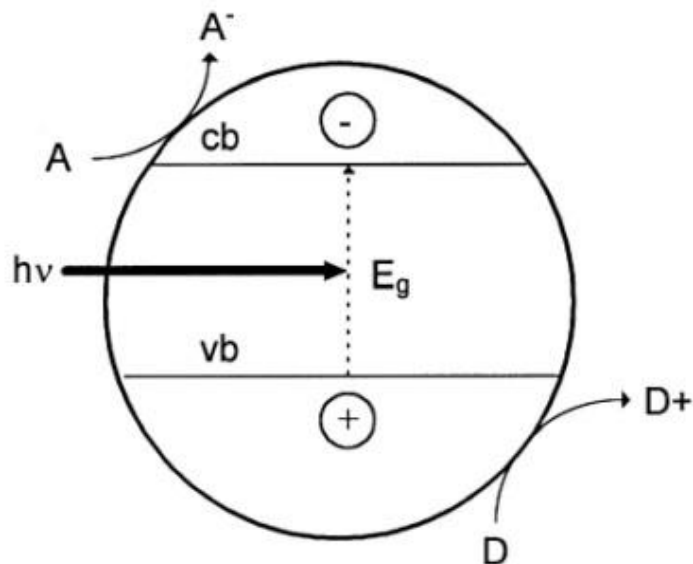
Obr. 2: Energetický diagram vybraných polovodičů, převzato z [9].

### 2.1.2 Fotokatalýza

Fotokatalytickými reakcemi označujeme procesy, které probíhají na povrchu polovodičů. V průběhu fotokatalytické reakce dochází k chemické transformaci látek. Pro tu je nezbytné záření vhodné vlnové délky a přítomnost fotokatalyzátoru. Pojem fotokatalýza je vytvořen spojením dvou slov: foto – světlo a katalýza – proces, kdy působením katalyzátoru dochází ke změně rychlosti chemické transformace redukcí aktivační energie. Fotokatalyzátor může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem v jeho základním nebo excitovaném stavu anebo s primárním fotoproductem. Na povrchu fotokatalyzátoru probíhají současně redukční i oxidační procesy [10].

Jak už bylo zmíněno v kapitole 2.1.1, polovodiče jsou charakterizovány elektronovými strukturními pásy. Nejvyšší energetický pás, který je zaplněn, se označuje jako valenční (vb). Nejnižší energetický pás, který je neobsazený, se označuje jako vodivostní pás (cb). Šířka zakázaného pásu (E<sub>g</sub>) popisuje rozdíl energií mezi hranami vodivostního a valenčního pásu. Když katalyzátor (Obr. 3) absorbuje záření (foton), jehož energie je vyšší nebo rovna šířce zakázaného pásu polovodiče, je elektron excitován z valenčního do vodivostního pásu a dojde k vytvoření díry (h<sup>+</sup>) ve valenčním pásu. Může dojít k rekombinaci páru elektron (e<sup>-</sup>) a díra (h<sup>+</sup>) a to na povrchu nebo uvnitř částice. Energie, která se uvolní během rekombinace, je dissipována ve formě tepla. V případě, že je na povrchu částice adsorbován vhodný donor (D) nebo

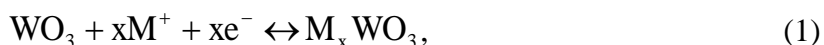
akceptor (A), dochází k redoxní reakci a rekombinace neproběhne. Oxidace proběhne tehdy, pokud je horní okraj valenčního pásu (vb) níž než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic. K redukci bude docházet, pokud je energie na spodním okraji valenčního pásu (vb) větší než redukční potenciál redukovanych částic [11].



Obr. 3: Zjednodušený diagram znázorňující průběh heterogenního fotokatalytického procesu na ozářeném polovodiči, převzato z [11].

### 2.1.3 Elektrochromní jev

Elektrochromismus je založen na faktu, že látka může vlivem změny svého složení měnit svoji světelnou propustnost, nebo barevný kontrast. Látka může také měnit své složení pomocí inzerce atomů, nebo molekul, aniž by se výrazně změnila její krystalografická struktura. Tato změna funguje na principu interkalačních sloučenin. Tento jev pro elektrochromní materiál oxidu wolframového popisuje rovnice:



kde M odpovídá protonu nebo iontům alkalických kovů  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . K tomu, aby interkalační sloučenina mohla být elektrochromním materiálem, musí splňovat tři podmínky:

1. Přítomnost barevných center, které zajišťují optickou absorpci ve viditelné části světla.
2. Směsná, tj. iontová a elektronová vodivost, která je nezbytná k udržení elektronegativity.
3. Krystalografická struktura umožňující elektrochemickou interkalaci atomů nebo iontů hosta do hostitele [12].

## 2.2 Depozice WO<sub>3</sub> vrstev

### 2.2.1 Sol-gel metoda

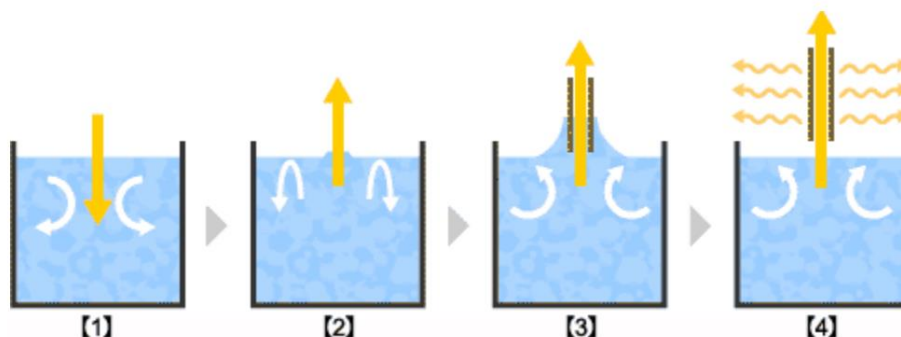
Metoda sol-gel metoda je velmi jednoduchá, účinná a cenově dostupná. Mezi její výhody patří jednoduché provedení, snadné přilnutí filmů k substrátu. Díky této vlastnosti může být využita k pokrytí substrátů, které mají složitý povrch nebo velkou plochu povrchu. Výraznou nevýhodou je nutnost užití tepelně stabilního substrátu. Substráty jsou tepelně opracovány za účelem odstranění organických funkčních skupin při několika stovkách stupňů celsia. Tato podmínka tak limituje výběr celé řady substrátů.

Principem sol-gel metody je přeměna solu v gel. Sol je kapalný koloidní systém, v němž jsou rozptýlené částice o rozměru 1–1000 nm. Gel je koloidní systém tvořený trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu, která prostupuje celým disperzním prostředím. Základní procesy (roztok-sol-gel) přeměny jsou hydrolýza a kondenzace. Sol-gelová metoda se prokázala být jedním z nejefektivnějších způsobů depozice tenkých filmů WO<sub>3</sub> [13].

### 2.2.2 Dip-coating

Dip-coating je přímá jednoduchá metoda, kterou je možné připravit tenké vrstvy s mnohým průmyslovým využitím. Důležitým bodem při této metodě je stabilita ovrstvovacího roztoku, který musí být homogenní po celou dobu ovrstvování. Proces ovrstvování je zobrazen na Obr. 4. Probíhá tak, že inkoust je umístěn v nádobě, do které je substrát ponořen a následně je vytahován určitou rychlostí ven. Na povrchu dochází k tvorbě jedolitého filmu po celém povrchu substrátu. Tloušťku vrstvy je možné měnit pomocí rychlosti vytahování substrátu z inkoustu.

Významnou roli hraje i viskozita a těkavost rozpouštědla. Roztok o nízké viskozitě tvoří tenkou vrstvu, naopak viskóznější roztoky tlustší vrstvu. Výhodou metody dip-coating je vysoká kvalita připravovaných vrstev, a především možnost využití i pro substráty, které nejsou plošné. Také je možné velmi jednoduše proces zautomatizovat. Nevýhodou této techniky je nutnost velkého množství ovrstvovacího materiálu, obzvlášť pro velké substráty. Vrstva není na všech místech stejně silná, na horních plochách je tloušťka menší. Ve vrstvě se mohou tvořit defekty vlivem přítomnosti vzduchových bublin. Při správném nastavení je však tato technika jednoduchá a účinná [14, 15].

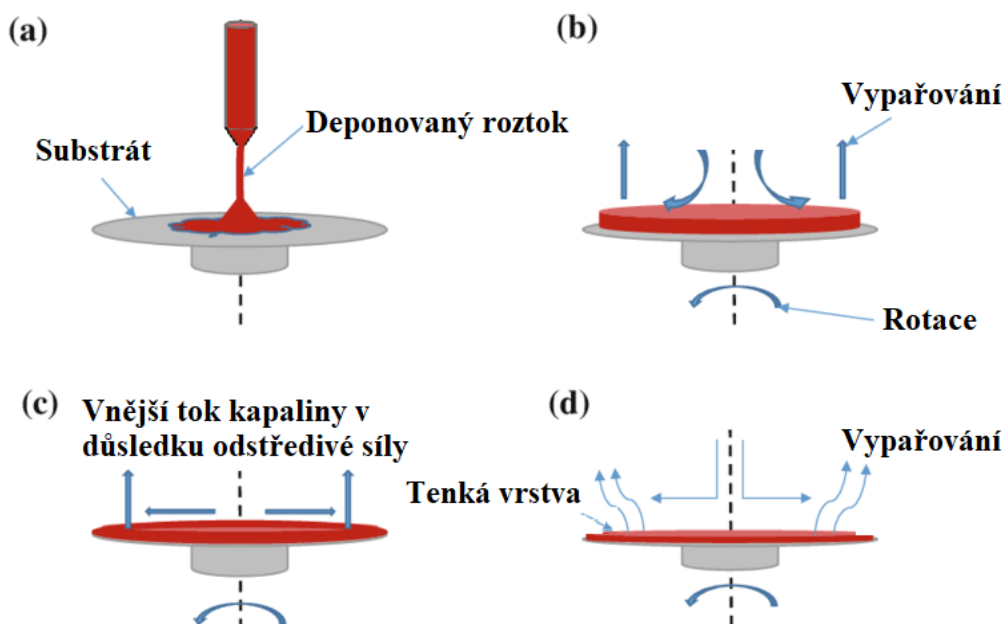


Obr. 4: Proces depozice metodou dip-coating, převzato z [16].

### 2.2.3 Spin-coating

Spin-coating je jednou z nejběžnějších metod přípravy tenkých vrstev za použití odstředivé síly. Tato metoda je jednoduchá a levná. Roztok je nanášen na pevný rovinný substrát, který je roztočen vysokou rychlostí. Vlivem vysoké rychlosti dojde k tvorbě tenké vrstvy po celém povrchu. Během rotace dochází k odpaření rozpouštědla, což způsobuje velký proud vzduchu. Schéma této techniky je zobrazeno na Obr. 5.

Výhodou užití této metody je možnost rychle a snadno vytvořit velmi rovnoměrné vrstvy v rozmezí od jednotek nanometrů až do několika mikrometrů. Spin-coating je možné provést dvěma způsoby, a to dynamicky nebo staticky. Při dynamickém rotačním nanášení se nejdříve roztočí substrát, na který se následně nanese funkční kapalina. Výhodou této techniky je menší spotřeba kompozice, avšak není vhodnou metodou pro viskóznější roztoky. Při statickém způsobu je nejdříve nanesen materiál a pak se substrát roztáčí. Rozprostření materiálu po povrchu zapříčiní tvorbu kvalitnější vrstvy. Tloušťka vrstvy závisí na rychlosti rotace, hustotě, viskozitě a koncentraci pevných látek. Nevýhodou této techniky je její nešetřnost. Až 90 % materiálu je odstředěno ze substrátu pryč [17, 18].



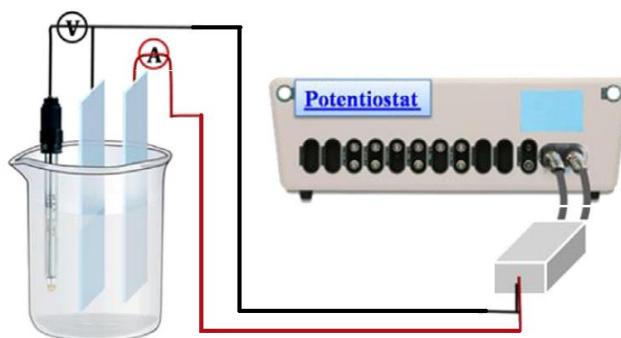
Obr. 5: Proces depozice metodou spin-coating, převzato z [19].

### 2.2.4 Elektrodepozice

Elektrodepozice je proces, při kterém jsou kationty z roztoku požadovaného materiálu ukládány na vodivý substrát za použití elektrického proudu. Objekt, na který je tenká vrstva materiálu z roztoku deponována, se nazývá katoda. Anodou je kovový materiál určený k depozici. Elektrody jsou ponořeny do roztoku elektrolytu, obsahujícího 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. Anoda je připojena ke kladnému pólu a katoda k zápornému pólu.

Mezi elektrodami prochází elektrický proud, jehož proudová hustota výrazně ovlivňuje rychlost deponice, adhezi a kvalitu deponování. Čím je proudová hustota vyšší, tím rychleji je materiál deponován. V případě nadměrně vysoké hodnoty proudové odezvy je rychlost deponování příliš velká a dochází tak ke zhoršení adheze [20].

Ve srovnání s jinými metodami je elektrodepozice snadná, nákladově efektivní a ekologická, protože pracuje při nízkém napětí, bez potřeby vakua a bez plýtvání chemikáliemi. Hlavní výhodou této metody je schopnost řízení výsledné morfologie a tloušťky vzorku pomocí aplikovaného potenciálu. Jednou z hlavních výhod elektrolytického nanášení je však to, že proces přípravy je snadný. Elektrolyticky je možné nanášet na více než jeden materiál zároveň. Autoři More, Patil a Dalavi použili ve své práci trojelektrodové zapojení zobrazené na Obr. 6. Jako referentní elektroda byla použita elektroda kalomelová, jako pomocná elektroda byla použita platinová destička a ITO sklo bylo využito jako elektroda pracovní [2]. Obdobné zapojení bylo využito i v další studii. V tomto případě byla jako referentní elektroda použita elektroda argentschloridová [21].

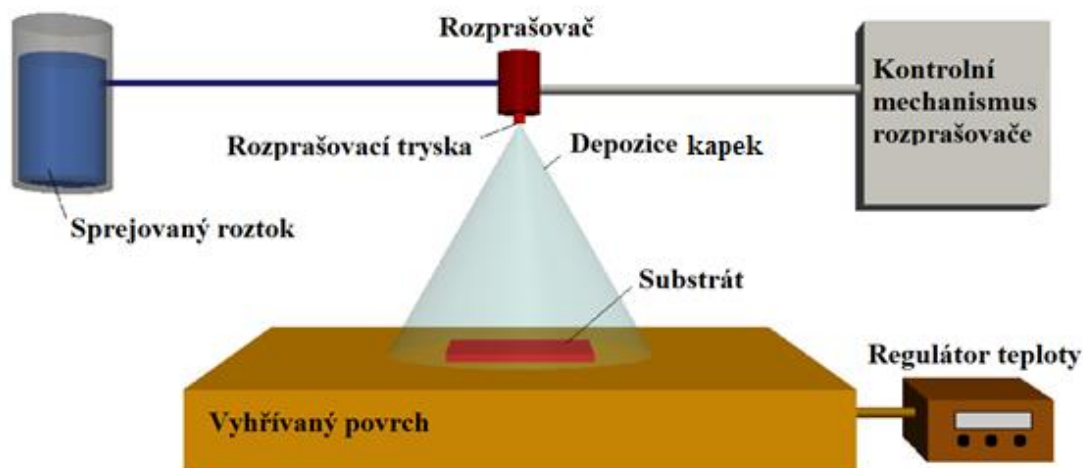


Obr. 6: Schéma zapojení elektrod při elektrodepozici tenkých vrstev  $WO_3$ , převzato z [2].

### 2.2.5 Sprejová pyrolýza

Nanášení tenkých vrstev pomocí sprejování je vhodné hned z několika důvodů. Tato technika je jednoduchá, finančně nenáročná, reprodukovatelná a zároveň vhodná pro aplikaci na velké plochy. Toho se v průmyslu používá pro hromadnou produkci. Jedná se o techniku nanášení z roztoku, jejíž zjednodušený nákres je ilustrován na Obr. 7. Jemná mlha složená z malých kapek vodných roztoků o požadovaném složení se nastříká na předem nahřátý substrát. Teplotní rozklad na horkém substrátu způsobí růst tenkého filmu. Základním požadavkem je co nejmenší délková roztažnost substrátu. Ten je umístěn do speciální pece, resp. sušárny, s nastavitelnou teplotou, do které se vstříkovaním přivádí jemně rozprášená kapalina nebo plyn. Vstříkovaná směs se pak usazuje na připravený substrát a vytváří požadovanou vrstvu [22].

Tato technika byla využita například v práci [23]. Roztok wolframanu amonného byl deponován na vrstvy ITO při teplotě 350 °C. Jako nosný plyn byl v práci použit proud vzduchu. Zatímco se z deponované směsi odpařila voda a amoniak, na povrchu substrátu se vytvořila tenká vrstva oxidu wolframového.

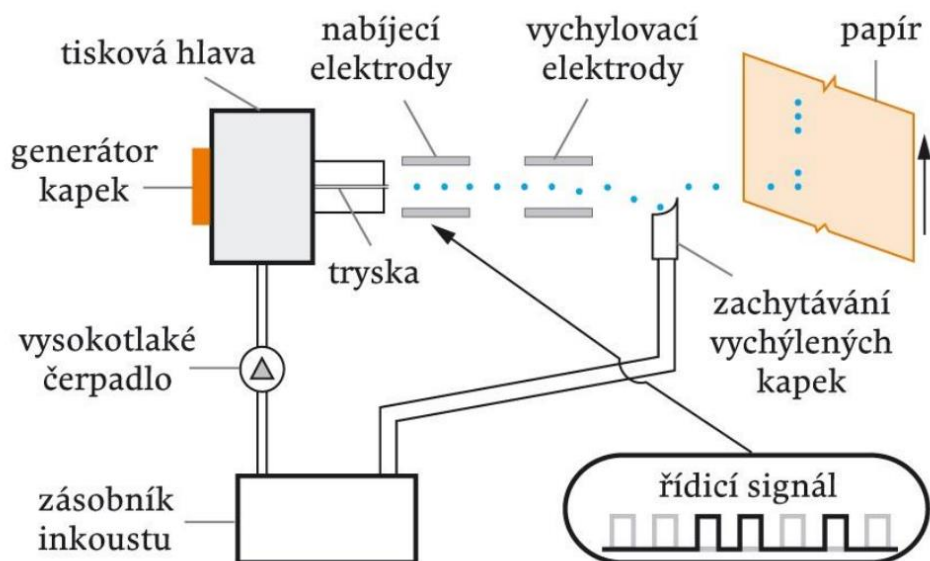


Obr. 7: Obecné schéma depozice metodou sprejové pyrolýzy, převzato z [24].

### 2.2.6 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk je nejjednodušší digitální tiskovou technikou. Kapky inkoustu jsou vypuzované přímo na potiskový materiál. Na počátku má proud spojitého profilu, který se rozděluje do jednotlivých kapek. Může docházet ke dvěma způsobům řízení proudu kapek, kontinuální a drop-on-demand. Při využití principu drop-on-demand dochází k vypuzení jednotlivých kapek, které mají tvořit obraz. Dle viskozity a objemu kapky dochází k vypuzení až 20 tisíc kapek za sekundu. Viskozita inkoustů by se měla pohybovat v rozmezí 5–20 mPa·s. Tloušťka připravené vrstvy se pohybuje okolo 0,5  $\mu\text{m}$ . Naopak při kontinuálním tisku je tvořen souvislý proud kapek. Ze zásobníku je inkoust přiváděn do generátoru kapek. Účinkem periodického tlakového působení piezoelektrického krystalu dochází k vstřikování kapek mezi dva páry elektrod. Dochází k binárnímu vychylování, přičemž kapky, které nejsou nabity a vychýleny dopadají na potiskový materiál. Kapky, které nemají být použity k tisku jsou nabíjeny, vychylovány z přímého směru, zachyceny a vráceny zpět do zásobníku. Schéma tohoto uspořádání je na zobrazeno na Obr. 8. při vícenásobném vychylování jsou nenabitě kapky přímo zachyceny a vráceny do zásobníku. Kapky nesoucí různé velké náboje jsou vychýleny různým způsobem a dopadají na různá místa potiskovaného materiálu.

U inkoustového tisku rozlišujeme jednorůchodový a víceprůchodový tisk. U jednorůchodového tisku jsou tiskové hlavy spojeny do řady za účelem pokrytí celé šíře tisku. Nevýhodou tohoto tisku je jeho vysoký požadavek na bezchybné fungování trysek. U víceprůchodového tisku vzniká obraz v pružích, přičemž tisková hlava přejíždí nad potiskovaným materiálem. Tento princip je běžnější a vyskytuje se například u kancelářských tiskáren. Proces víceprůchodového tisku je podstatně pomalejší než v případě jednorůchodového tisku. Při správném nastavení má tato tisková technika skvělé využití v materiálovém tisku. Požadovaný obrazec je možné natisknout s vysokou přesností [25].



Obr. 8: Proces depozice metodou ink-jet tisku, převzato z [25].

### 2.3 Současný stav řešení problematiky

Uchiyama, Igaraki a Kozuka využili pro přípravu tenkých vrstev metodu dip-coating. Tato práce se věnovala zejména vlivu pH prekursoru na vlastnosti výsledné vrstvy. Bylo zjištěno se, že rozpustnost sloučenin wolframu klesá s klesajícím pH, za současného vysrážení hydrátu oxidu wolframového a hydrátu kyseliny wolframové. Roztok prekursoru byl připraven rozpuštěním v 36 % roztoku HCl při 60 °C. Následně byl nanášen na FTO substrát a sušen 12 hodin při teplotě 100 °C. Byla připravena série vzorků, které byly žháný v rozmezí teplot 200–700 °C. Tloušťka vrstev se snižovala se zvyšující se rychlostí vytahování substrátu z roztoku prekursoru a zvětšovala se stoupající teplotou výpalu. Připravené filmy byly homogenní a ve vzorcích připravených při teplotách 400–700 °C byla prokázána přítomnost monoklinického  $\text{WO}_3$ . Vzhled vrstev závisel na pH prekursoru a teplotě žhání. Homogenní filmy s hladkým povrchem byly získány z roztoků s pH 3,6–4,4. Filmy  $\text{WO}_3$  zahřáté na teplotu 500 °C vykazovaly fotoanodickou odezvu a dobrou fotoelektrochemickou stabilitu ve vodných roztocích [26].

Autoři Caruso a kolektiv, zkoumali vliv teploty žhání na strukturní vlastnosti vrstev  $\text{WO}_3$ . Pro depozici využili metodu spin-coating a jako substrát bylo použito ITO sklo. Prekursor byl připraven rozpuštěním  $\text{WOC}_l_4$  v isopropanolu, následně byl nanesen na substrát a připravené filmy byly vypalovány v rozmezí teplot 100–700°C po dobu 1 hodiny. Vzniklé vrstvy byly ploché a hladké. Se zvyšováním teploty výpalu se současně zvětšovala i drsnost povrchu. Při vyšších teplotách výpalu byly nalezeny důkazy dvou konkurenčních procesů: vznik krystalické struktury  $\text{WO}_3$  a difúze sodných iontů od substrátu do filmu za vzniku wolframanu sodného. Kinetika procesu tepelně aktivovaných sodíkových iontů ze skla se zvyšovala spolu s teplotou do dosažení teploty 700 °C. Poté dominoval vznik wolframanu nad oxidem Tento jev byl ovlivněn tloušťkou vrstvy. V tenkých vzorcích připravených jednovrstvou depozicí byla tvorba wolframanu kompletní, zatímco v tlustších vrstvách (třívrstvá depozice) byla nalezena přítomnost  $\text{WO}_3$  [27].



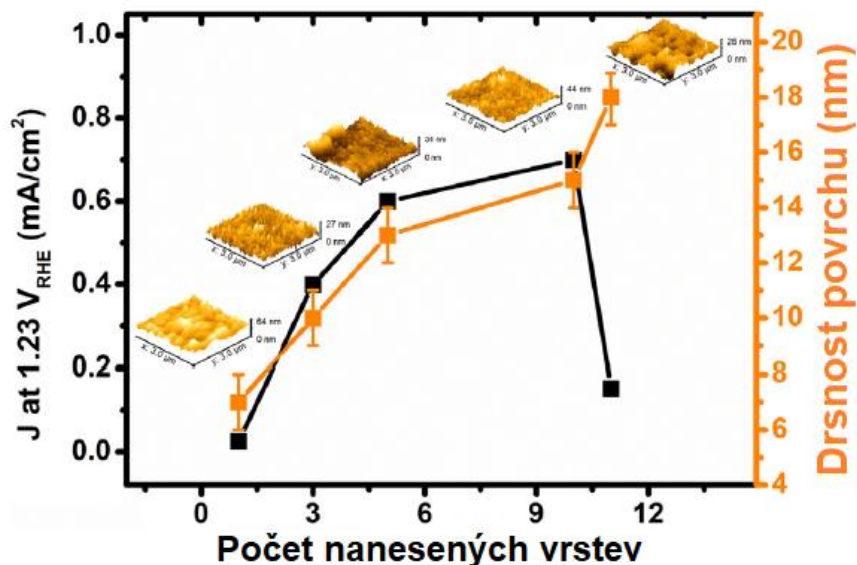
Zlámal a Krysa využili k přípravě tenkých vrstev metodu sedimentace. Komerční  $\text{WO}_3$  sestává z relativně velikých agregátů, proto byl mletý v kulovém mlýně po dobu 20 minut. Získaný materiál byl smíchán s destilovanou vodou a vzniklá suspenze byla ponořena do ultrazvukové lázně. Různé množství  $\text{WO}_3$  ve vrstvě bylo řízené změnou koncentrace sedimentační suspenze. Po aplikaci  $\text{WO}_3$  na FTO substrát byly suspenze sušeny při teplotě 60 °C. Připravené vrstvy byly žíhány při teplotách v rozmezí 300–600 °C po dobu 2 hodin. Teplota žíhání v rozmezí 450–500 °C vedla k výraznému zvýšení generovaného fotoproudu. Žíhání při teplotě 600 °C způsobilo výrazné snížení fotoproudu. Markantní pokles odezvy lze vysvětlit zformováním nežádoucích krystalků  $\text{SnWO}_4$  na rozhraní FTO substrátu a  $\text{WO}_3$  vrstvy, které byly detekovány pomocí XRD analýzy [28]. Podobný jev byl pozorován ve výše popsané studii autorů Caruso a kol.

Další studie pojednává o elektrochromních vlastnostech  $\text{WO}_3$  filmů připravených sol-gel procesem za přítomnosti povrchově aktivní látky. Práškový wolfram byl rozpuštěn ve směsi 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 4 ml deionizované vody za vzniku bezbarevného roztoku peroxowolframové kyseliny. Roztok kyseliny byl smíchán s 95 % ethanolem a následně byl do roztoku přidán surfaktant. Vzniklý sol byl míchán po dobu 1 hodiny do vzniku čirého roztoku a následně byl pomocí odstředivě nanesen na čistý ITO povrch. Tyto vrstvy se byly vysušeny při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin, dvě hodiny byly žíhány při teplotě 190 °C a následně při 300 °C, 350 °C nebo 400 °C po dobu dalších dvou hodin. Strukturní analýza ukázala, že vzorky žíhané při teplotě 300 °C byly amorfní. Krystalizace  $\text{WO}_3$  filmů byla pozorována při teplotách výpalu vyšších než 350 °C včetně. Amorfní formy  $\text{WO}_3$  filmů vykazovaly lepší elektrochromní vlastnosti než jeho krystalické formy [29].

Sol-gel metoda byla použita i při přípravě inkoustů pro inkoustový tisk. Příprava inkoustu zahrnovala syntézu solu přidáním rozpouštědla, propan-2-olu nebo směsi propan-2-olu a 2-propoxyethanolu, k peroxowolframové kyselině. Adice alkoholu vedla k polymeraci kyseliny. Tyto inkousty byly následně nanášené na substrát, FTO sklo, pomocí tiskárny Dimatix Material Printer Series 2800. Funkčnost těchto transparentních vrstev byla úspěšně demonstrována v elektrochromním zařízení [30]. Jiná studie zkoumala syntézu nanočástic oxidu wolframu sol-gelovou metodou za použití kovového wolframu jako prekursoru. Tyto nanočástice pak byly tištěny na ohybné PET/ITO elektrody pomocí inkoustového tisku za účelem vytvoření elektrochromních zařízení v pevném stavu [31].

Jednou ze studií, zabývajících se aditivitou vrstev  $\text{WO}_3$ , je práce od V. C. Ferrari a kolektivu. Pomocí metody dip-coating byla na FTO substráty nanášena formulace připravená z wolframového prášku smíchaného s peroxidem vodíku. Po každé depozici byly elektrody žíhány při teplotě 450 °C po dobu tří hodin. Bylo pozorováno, že zvyšující se množství deponovaného materiálu vedlo zároveň ke zvýšení drsnosti vrstev. U vzorků s větším aktivním povrchem byla očekávána větší fotoelektrochemická odezva. Na Obr. 9 je zobrazen vztah generovaného fotoproudu k počtu imobilizovaných vrstev. Odezva fotoanod stoupala spolu s počtem vrstev jen do určitého bodu. Elektroda s největším počtem vrstev vykazovala patrně sníženou hustotu fotoproudu a to navzdory výrazně vyšší drsnosti oproti vzorkům s méně vrstvami. Autoři tento jev vysvětlili tím, že poslední nanášená vrstva mohla vyplnit póry předešlých nánosů a tím došlo ke snížení aktivní plochy povrchu [32].



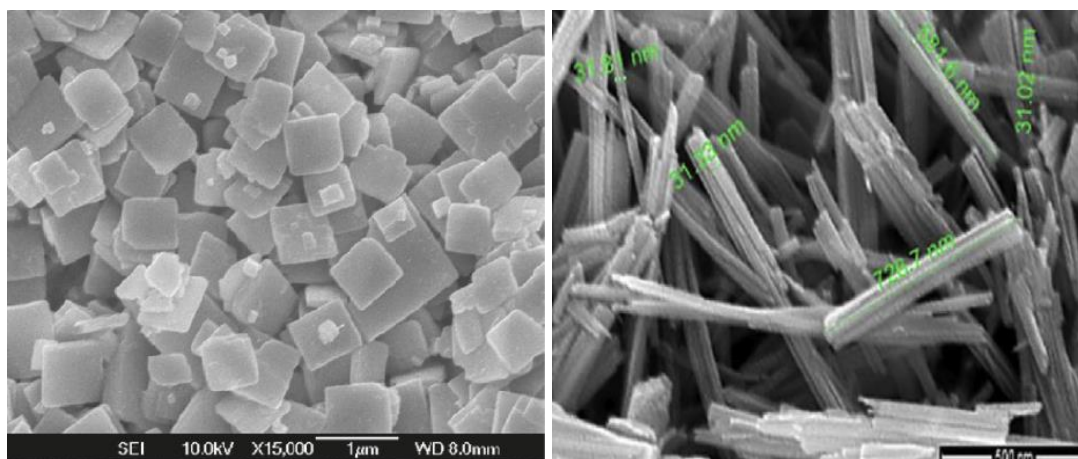


Obr. 9: Závislost generovaného fotoproudu a drsnosti povrchu na počtu nanesených vrstev  $\text{WO}_3$ , převzato z [32].

Jak už bylo zmíněno v úvodu, nanostrukturní  $\text{WO}_3$  se stal v posledních letech předmětem výzkumu pro zlepšení fotoelektrochemických vlastností. Jedna z prací studujících tvorbu  $\text{WO}_3$  nanostrukturních vrstev je [33]. V této práci byly solvotermálními metodami připraveny nanostruktury  $\text{WO}_3$  o různé morfologii. Imobilizace  $\text{WO}_3$  probíhala vložení směsi  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  a kyseliny citronové spolu s FTO substráty do autoklávu za teploty  $180\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin. Připravené nanočástice vykazovaly vynikající fotokatalytické vlastnosti.

Jianmin Ma a kol. se věnovali přípravě nanodeštiček oxidu wolframového. Kyselina fluoroboritá byla po kapkách přidávána k roztoku  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Směs byla následně převedena do teflonem lemovaného autoklávu, kde setrvala po dobu 10 hodin. Po vychladnutí reakční směsi na pokojovou teplotu byl produkt reakce přefiltrován a promyt v destilované vodě a ethanolu. Nejdříve byl zkoumán vliv reakční teploty na strukturu získaného  $\text{WO}_3$ . Rentgenová difrakce prokázala ve vzorcích, které postoupili reakci při teplotách  $60\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$  strukturu kosočtverečné  $\text{H}_2\text{WO}_4$  a trojklonné  $\text{WO}_3$ . Dále se zkoumal vliv teploty kalcinace na strukturu a morfologii nanočástic. Vzorky byly žíhané při teplotách  $300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  a u všech byla prokázána struktura triklinického  $\text{WO}_3$ . Tento materiál byl schopný detekovat ethanol ve vzduchu o velmi nízké koncentraci. Dobré detekční vlastnosti byly přisuzovány planárnímu tvaru nanočástic zachycenému na Obr. 10, které umožnili efektivně adsorbovat molekuly ethanolu [34].

Zahoor a kol. se ve své práci věnovali přípravě nanotyčinek  $\text{WO}_3$ . Jako prekurzor pro přípravu  $\text{WO}_3$  nanostruktur byl použit  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a jako činidlo pro řízení struktury byl použit dodecylsulfát sodný. Do vodního roztoku těchto dvou látek byla po kapkách přidávána  $\text{HCl}$  až do dosažení  $\text{pH} \sim 1$ . Roztok byl poté převeden do teflonem lemovaného autoklávu, kde setrval po dobu 48 hodin při teplotě  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Získaný produkt byl separován pomocí centrifugace, poté byl promytý vodou a ethanol. Následně byl materiál sušený při  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , a nakonec žíhaný při teplotě  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Rentgenová difrakce potvrdila přítomnost šesterečné struktury  $\text{WO}_3$ . Připravené nanotyčinky, zachycené také na Obr. 10, vykazovaly vysokou fotoelektrokatalytické a detekční vlastnosti. Zejména při detekci hydroxidu vodíku a rozkladu organických barviv [35].



Obr. 10: SEM snímky  $WO_3$  nanostruktur: vlevo jsou zachyceny nanodeštičky připravené ve studii [34], vpravo jsou zobrazeny nanotyčinky připravené ve studii [35].

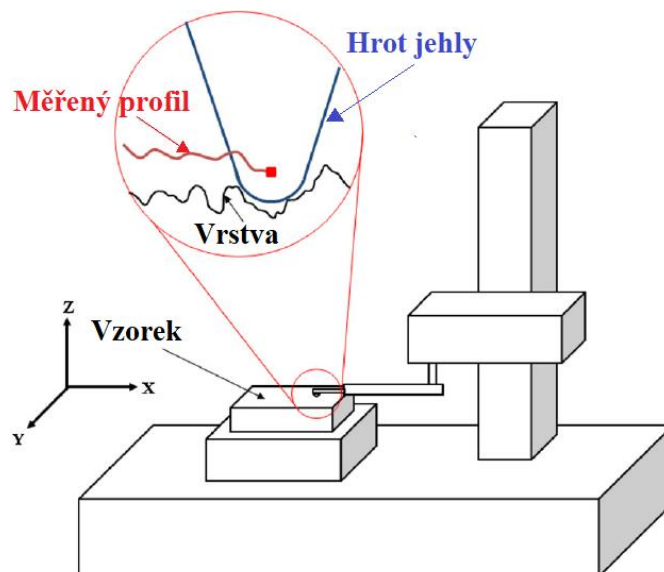
## 2.4 Použité analytické metody

### 2.4.1 Optická (světelná) mikroskopie

Optická (světelná) mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která nachází široké uplatnění v průmyslových a výzkumných laboratořích pro svou relativní nenáročnost a snadné ovládání. Optický mikroskop se skládá z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stůl s křížovým posunem) a optické části (objektiv a okulár). Zvětšení světelného mikroskopu je omezeno vlnovou délkou viditelného záření. Umožňuje zvětšit obraz vzorku až tisíckrát a rozlišit detaily až na úrovni  $0,2 \mu\text{m}$ . Pro kvalitní zobrazení preparátu je potřeba, aby jím procházelo světlo, které se dále soustředí na vzorek pomocí kondenzoru a při použití vhodné kombinace čoček se obraz zaostřuje na úroveň oka. Objektiv tvoří soustava čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný, převrácený a zvětšený obraz objektu, ten se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem je pak tento obraz pozorován zdánlivě zvětšený [36].

### 2.4.2 Kontaktní profilometrie

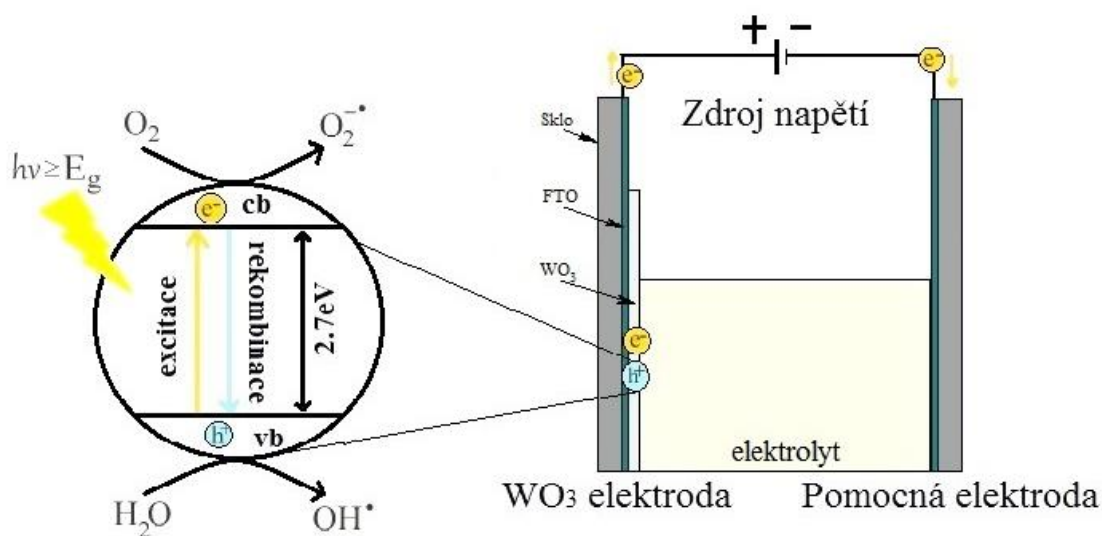
Profilometrická analýza slouží k určení mechanického charakteru povrchu, zejména jeho drsnosti a kontinuity. Podle způsobu, kterým je materiál měřen, se dělí na nekontaktní (optickou) a kontaktní. Principem nekontaktních metod je skenování povrchu paprskem, nejčastěji pomocí laseru, pro obdržení záznamu profilu. Touto metodou však nemohou být stanovované všechny druhy povrchů, například u transparentních nebo zrcadlicích vzorků dochází k chybám měření v důsledku optických jevů. Naopak u kontaktní profilometrie nezáleží na optických vlastnostech vzorku. Jak je naznačeno na Obr. 11, profil je zaznamenán pohybem hrotu přímo po vzorku. Jako hrot se používá diamantová jehla, která prochází po povrchu zkoumaného materiálu a přístroj zaznamenává její vertikální pozici v závislosti na horizontální pozici vůči vzorku. Vertikální pozice pak generuje analogový signál, který je zpracován a v počítači použit pro rekonstrukci povrchu. U vzorku s nižší mechanickou pevností pak může dojít při měření k poškození povrchu z důvodu kontaktu s hrotem [37].



Obr. 11: Schéma kontaktního profilometru, převzato z [38].

### 2.4.3 Fotoelektrochemická charakteristika

Fotoelektrochemická charakteristika je založena na elektrochemické reakci. Probíhá tak, že do roztoku elektrolytu jsou vloženy elektrody, spojené s vnějším zdrojem o určitém napětí a dále může být vzorek ozařován. Na elektrodách potom dochází k elektrodovým reakcím mezi anodou a katodou za současné výměny náboje. Tento proces je znázorněn na Obr. 12. Dopadající světelná energie vytváří na povrchu  $\text{WO}_3$  volné elektrony a díry, které vyvolávají oxidační a redukční reakce molekul látek, které přicházejí do přímého kontaktu s jeho světlem aktivovaným povrchem. Oxidací naadsorbovaných OH skupin na dírách vzniká hydroxylový radikál  $\text{OH}^\bullet$  a redukcí kyslíku vzniká superoxidový radikál  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Princip tohoto jevu, fotokatalýzy, je popsán v kapitole 2.1.2.



Obr. 12: Fotoelektrochemický článek s  $\text{WO}_3$  fotoanodou, kde je jako pomocná elektroda použité FTO sklo (vpravo) a schéma procesu fotoaktivity  $\text{WO}_3$  vrstev (vlevo), převzato z [3].

## Lineární voltametrie

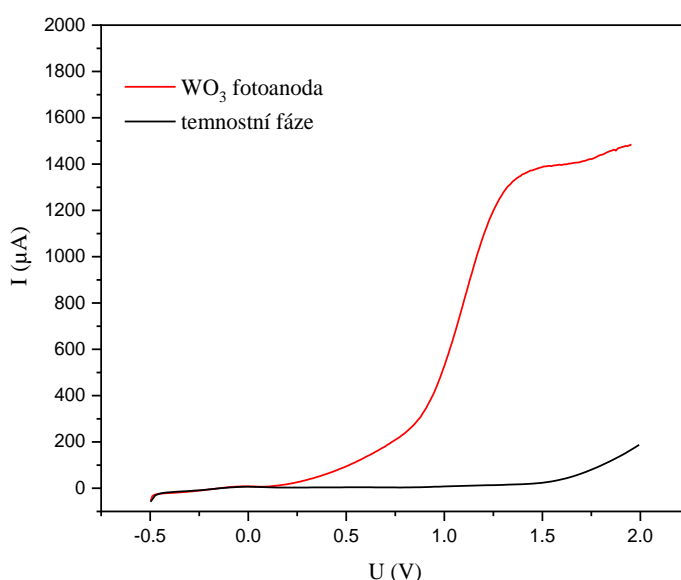
Voltametrie je elektroanalytická metoda, při které je sledována závislost proudu na potenciálu pracovní elektrody ponořené v elektrolytu. Potenciál je vkládán z vnějšího zdroje a u lineární voltametrie se lineárně mění s časem (roste či klesá). Záznam této závislosti nazýváme voltamogram. Elektrochemický článek neboli voltametrická cela se skládá z pracovní elektrody a referenční elektrody ve dvouelektrodovém zapojení. V tříelektrodovém systému článek obsahuje i třetí, pomocnou (srovnávací) elektrodu.

Napětí ze zdroje vkládané na pracovní a referenční elektrodu je měřeno voltmetrem a proud procházející článkem je měřen ampérmetrem. Potenciál nepolarizovatelné referenční elektrody je konstantní a se změnou vkládaného napětí se mění pouze potenciál polarizovatelné pracovní elektrody. Podle Ohmova zákona platí výraz:

$$U_v - U_p = IR. \quad (2)$$

Je-li v roztoku podpůrný elektrolyt, je ohmický úbytek napětí  $IR$  zanedbatelný a vložené napětí se rovná napětí polarizačnímu. Pracovní elektroda je zprvu polarizovaná a prochází jí jen zanedbatelně malý zbytkový proud. Při dosažení hodnoty rozkladného napětí začne na polarizované elektrodě docházet k chemické reakci. Mezi elektrodami začne procházet elektrický proud a dochází k depolarizaci pracovní elektrody. Růst proudu je ukončen dosažením limitního difuzního proudu a opětovou polarizací elektrody [39, 40].

Měření voltampérových charakteristik v této práci probíhalo ve dvouelektrodovém zapojení. Připravená fotoanoda byla použita jako pracovní elektroda a jako pomocná elektroda byl použit FTO substrát. Na článek bylo vkládané jednosměrného napětí v rozsahu od -0,5 V do 2 V. Průběh tohoto jevu je zobrazen na Obr. 13, kde červená křivka odpovídá naměřené fotoelektrochemické odezvě a černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi

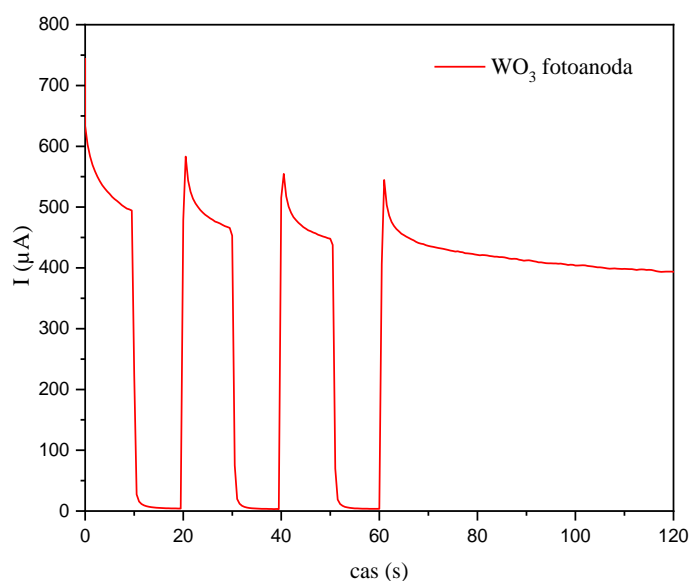


Obr. 13: Příklad lineární voltampérové charakteristiky. WO<sub>3</sub> fotoanoda připravená v této práci byla zapojena jako pracovní elektroda a jako pomocná elektroda byl použit FTO substrát. Černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi, červená křivka odpovídá odezvě vzorku při ozáření UV lampou.

## Chronoampérometrie

Ampérometrie je metoda, při níž je analyt stanoven z velikosti proudu procházejícího pracovní elektrodou při konstantním potenciálu. U chronoampérometrie měříme proud v závislosti na čase a konstantní potenciál je zpravidla zvolen tak, aby elektrodou procházel limitní proud. Jde vlastně o speciální případ voltametrie, a proto lze u chronoampérometrie použít stejnou instrumentaci [40].

Měření chronoampérové charakteristiky v této práci probíhalo za konstantního napětí 1 V s frekvencí 4 Hz. Proud byl měřen po dobu dvou minut, kdy první minutu bylo po 10 sekundách střídáno světlo a tma a druhou minutu byl článek vystaven osvětlu. Charakteristika byla proměřena za osvětlu UV lampy. Příklad naměřené závislosti je ilustrován na Obr. 14.



Obr. 14: Příklad chronoampérické charakteristiky.  $\text{WO}_3$  fotoanoda připravená v této práci byla zapojena jako pracovní elektroda a jako pomocní elektroda byl použit FTO substrát. Měření probíhalo při konstantním napětí 1 V a za střídavého osvětlu UV lampou v intervalech 10 sekund po dobu jedné minuty. Následně byly vzorky vystaveny kontinuálnímu osvětlu další minuty.

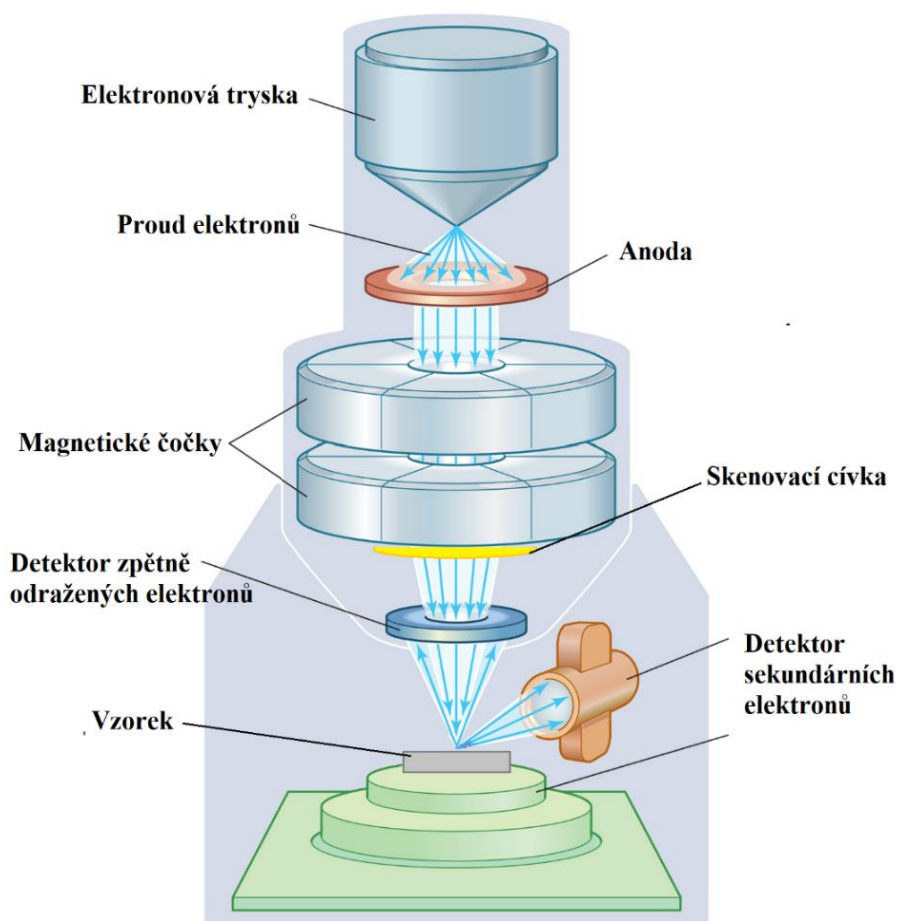
### 2.4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronové mikroskopy využívají k zobrazování svazek pohyblivých elektronů. Pohyblivé elektrony jsou o mnoho řádů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Rastrovací elektronová mikroskopie je metoda určena k pozorování povrchu vzorků. Vnitřní prostor mikroskopu, ve kterém se pohybují elektrony, musí být vakuovaný. Jako zdroj elektronů, který nazýváme elektronová tryska, může být použit termoemisní zdroj (žhavené wolframové vlákno, katoda z  $\text{LaB}_6$ ), autoemisní zdroj (studené wolframové vlákno odleptané do hrotu) nebo aktuálně nejpokročilejší zdroj tzv. Schottkyho zdroj. Další součástí mikroskopu jsou dvě nebo tři elektromagnetické čočky, které usměřňují proud elektronů na zobrazovaný objekt [41]. Schéma přístroje je zobrazena na Obr. 15.

Primární elektrony dopadající na vzorek prolétají elektronovým obalem atomu a jejich interakce se vzorkem generuje signály (sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony,



Augerovy elektrony a rentgenové záření). Sekundární elektrony vystupují z atomu preparátu z hloubky řádově desítek nanometrů, kopírují povrch vzorku a přináší informace o jeho topografii. Zpětně odražené elektrony vystupují z větší hloubky atomu a reagují citlivě na změnu složení. Jsou to v podstatě primární elektrony, vracející se po coulombovské interakci s jádrem atomu s malou ztrátou energie. Augerovy elektrony vznikají, když jsou elektrony vyraženy z vnitřních vrstev elektronového obalu atomu. V této vrstvě vznikne nezaplňená slupka, která je obratem zaplněna elektronem z vnějších vrstev atomu. Uvolněná energie může být vyzářena ve formě rentgenového záření, ale v některých případech je energie předána některému z elektronů ve vnější slupce, který ji tak může opustit. Dostane-li se nad povrch látky jako Augerův elektron, jeho energie je velmi nízká a je registrován z nanometrových hloubek od povrchu. Tento typ elektronů je ideální při popisu povrchových jevů pevných látek. Emitované rentgenové záření, které vystupuje ze vzorku po dopadu elektronů s vysokou energií, umožňuje provést prvkovou analýzu preparátu. Pro získání charakteristického spektra je mikroskop vybaven analyzátozem, který provádí rozklad rentgenového záření podle energie nebo podle vlnové délky [42].



Obr. 15: Schématické znázornění rastrovacího elektronového mikroskopu, převzato z [43].

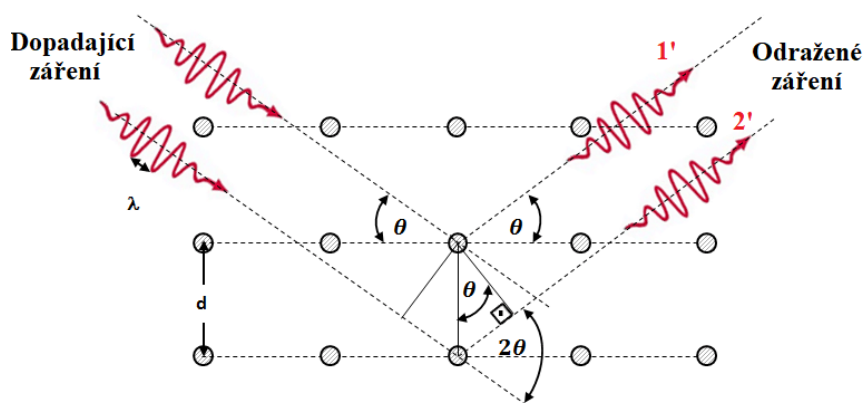
### 2.4.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Jedná se o metodu strukturní analýzy založené na principu difrakce monochromatického rentgenového záření při průchodu pozorovanou látkou. Tato technika se používá pro určení molekulové struktury krystalu, kterého uspořádaná struktura způsobuje difrakci rentgenových paprsků do různých směrů.

Rentgenové záření je generováno ve zdroji. Z katody, tvořící nejčastěji žhavené wolframové vlákno vylétají elektrony, které jsou urychleny intenzivním elektrickým polem. Ty, dopadají na anodu (často se jí říká antikatoda). Zde se malá část energie dopadajících elektronů vyzáří jako primární rentgenové záření. Pro rentgenovou difrakci je nutné použití monochromatického záření a je tedy filtrováno a poté vedeno na vzorek. Při dopadu primárního záření na vzorek dochází k částečnému průchodu do krystalické mřížky, absorpci a opětovné emisi sekundárního rentgenového záření, které je snímáno detektorem. Vzorek a detektor se během měření otáčejí a zaznamenává se intenzita rentgenového záření dopadající na detektor v závislosti na úhlu otočení. V některých pozicích, úhlech, dojde ke konstruktivní interferenci mezi sekundárními zářeními emitovanými v různých vrstvách krystalové mřížky. Interference, vyobrazena také na Obr. 16, nastává v případě, kdy rozdíl vzdáleností uražených paprsků, které se odrazí v různých rovinách krystalové mřížky je  $n$  násobkem vlnové délky použitého záření. Tento jev nastává v případech, které popisuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3)$$

kde  $d$  je vzdálenost mezi vrstvami a  $\theta$  je úhel, který svírají paprsky záření s rovinou v mřížce krystalu. Detekované spektrum je specifické pro každou krystalickou látku. Tato metoda je nepoužitelná u amorfních látek, u kterých uspořádaná struktura absentuje. Doléhající paprsky se tak navzájem ruší. Výstupem měření jsou spektra s označenými polohami největších intenzit. Na základě těchto informací jsou dohledány specifické struktury v databázi [44, 45].



Obr. 16: Princip rentgenové difrakce, převzato z [46].

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem této práce je prostudovat a sestavit rešerši shrnující současný stav poznání o přípravě a vlastnostech tenkých vrstev oxidu wolframového a na základě toho navrhnout kapalné formulace pro jeho depozici. Experimentální část práce se dále zabývá fyzikálními a chemickými vlastnostmi připravených fotoelektrochemických článků.

Záměrem je optimalizovat proces přípravy tenkých vrstev tak, aby bylo možné formulaci deponovat metodou materiálového tisku. Podle vlastností zkoumaných kapalných kompozic je žádoucí zvolit složení, které ve výsledku poskytne hybridní  $WO_3$  vrstvy, složené z krystalických nanočástic oxidu a amorfního pojiva. Pro výběr vhodné tiskové formulace je zkoumán vliv mletí částic prekurzoru na vlastnosti deponované vrstvy. Dále je zkoumána schopnost studovaných kompozic tvořit tlustší vrstvy při opakované imobilizaci na substrát. Zároveň je ale žádáno, aby výsledná fotoanoda dosahovala co nejvyšší fotoelektrochemické odezvy výsledných fotoanod.



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Chemikálie a použité zařízení

#### 4.1.1 Chemikálie

- Kyselina wolframová ( $\geq 99\%$ ), Sigma Aldrich
- Oxid wolframový, nanočástice ( $< 100\text{ nm}$ ), Sigma Aldrich
- Peroxid vodíku ( $15\%$ ), Penta
- Kondenzát organokřemičitého pojiva ( $20\text{ hm}\%$ ), FCH VUT
- Isobutylalkohol (p.a.), Sigma Aldrich
- Ethanol, (absolutní), Sigma Aldrich
- Kyselina chloristá ( $60\%$  roztok), Sigma Aldrich
- Dowanol® PM (1-methoxy-2-propanol,  $\geq 99.5\%$ ), Sigma Aldrich
- Destilovaná voda
- Neodisher® LM3, Dr. Weigert

#### 4.1.2 Přístroje a pomůcky

- Analytická váha, Scaltec
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l, Powersonic
- Třepačka Heidolph, Vibramax 100
- Skleněné mlecí kuličky, průměr 1 mm
- Injekční stříkačky
- Spin Coater KW-4A, Chemat Technology
- Laboratorní pec, Elsklo
- Zdroj UV pro fotoelektrochemické měření- lampa Sylvania Lynx S11W
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- Měřicí modul National Instruments, nekomerční produkt sestroyen FCH VUT
- Radiometr Gigahertz-Optic X97 s čidlem pro měření UV 315–400 nm
- Elektromagnetické míchadlo (IKA RW 11 Basic)
- Křemenná kyveta
- Notebook HP
- Automatické pipety
- Mikroskop Nikon Eclipse E200
- Fotoaparát Nikon D5000 – přiblížení objektivu 10x
- Profilometr DiktakXT, Bruker
- Rentgenový difraktor Empyrean, Panalytical
- Rastrovací elektronový mikroskop

#### 4.1.3 Software

- Microsoft Office Word 365
- Vachar T 2.0
- Vision 64, Bruker software
- OriginPro verze 2019b
- Camera Control Pro 2

## 4.2 Příprava kompozic

### 4.2.1 Příprava zásobních roztoků

#### *Zásobní disperze kyseliny wolframové*

Na analytických váhách byla navážena kyselina wolframová a následně byla dispergována v Dowanolu. Výsledná hmotnostní koncentrace činila přibližně 20 % hm. Disperze byla výrazně žlutá neprůhledná kapalina, ve které se po čase začaly na dně usazovat žluté částice kyseliny.

#### *Zásobní disperze oxidu wolframového*

Na analytických váhách byl navážen pastelově zelený nanočásticový prášek  $\text{WO}_3$ . K němu bylo přidáno rozpouštědlo Dowanol. Výsledná hmotnostní koncentrace činila opět přibližně 20 % hm. Disperze byla pastelově žlutá neprůhledná kapalina, ve které po čase začal na dně sedimentovat nazelenalý prášek  $\text{WO}_3$ .

#### *Zásobní roztok organokřemičitého pojiva SiBi*

Zásobní roztok organokřemičitého pojiva (v práci také označen jako SiBi) byl připraven kolegou o koncentraci 20 % hm v bezvodém ethanolu. Pojivo bylo syntetizováno kyselou hydrolyzou methyl-triethoxy-silikátu. Přesná struktura pojiva nebyla dosud uspokojivě objasněna, lze však předpokládat, že má charakter oligo-kondenzátu výchozí látky.

#### *Zásobní roztok kyseliny peroxowolframové*

Byl připraven zásobní roztok kyseliny peroxowolframové (dále jen PWK) rozpuštěním žluté práškové kyseliny wolframové v 15 % peroxidu vodíku za stálého míchání po dobu 24 hodin. Výsledná koncentrace čirého bezbarvého zásobního roztoku činila přibližně  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

### 4.2.2 Příprava kompozic pro nanášení tenkých vrstev

Pro přípravu fotoanod s vrstvou oxidu wolframového byly použity čtyři ovrstvovací kompozice. Jednalo se o kombinace dvou prekurzorů se dvěma typy pojiva. Jako prekurzor byl použitý  $\text{WO}_3$  a kyselina wolframová, které byly ve stejných poměrech smíchány s pojivy. Kromě PWK, bylo použito i SiBi. V Tab. 1 je uvedený stručný přehled těchto kompozic s označením K-X, kde X je specifické číselné označení. Ovrstvovací formulace byly připraveny smícháním disperze prekurzoru, roztoku pojiva a isobutylalkoholu v poměru 3:1:3.

Tab. 1: Přehled složení kompozic určených pro nanášení tenkých vrstev

Označení kompozice	Prekurzor	Pojivo
K-X		
K-1	$\text{WO}_3$	SiBi
K-2	$\text{H}_2\text{WO}_4$	SiBi
K-3	$\text{WO}_3$	PWK
K-4	$\text{H}_2\text{WO}_4$	PWK

V připravených kompozicích docházelo k shlukování nanočástic prekurzoru a jejich následnému usazování na dně nádoby. Pro zamezení vzniku agregátů byly přidány skleněné dispergační kuličky o průměru 1 mm. Z každé kompozice byly odebrány čtyři vzorky, které byly v pečlivě uzavřených víálkách třepány na vibrační třepačce Heidolph, Vibramax 100 (nastavené na 900 kmitů za minutu) po dobu 1, 2, 4 a 8 dní. Cílem bylo pozorovat změnu charakteru nanosené vrstvy v závislosti na délce mletí částic prekurzoru.

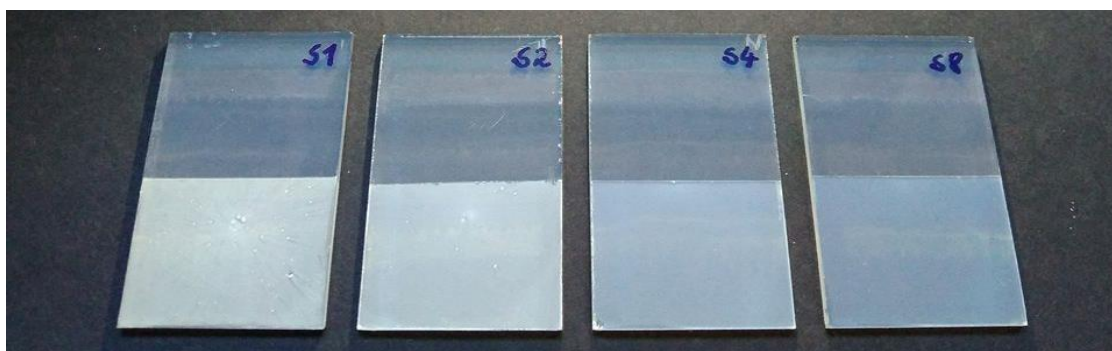
### 4.3 Příprava tenkých vrstev

Jako substrát pro imobilizaci vrstev bylo použité FTO sklo. Substráty byly ponořeny do roztoku tenzidu Neodisher® LM3 a destilované vody v poměru 1:3 za působení ultrazvuku po dobu 15 minut. Následně byly opláchnuty v destilované vodě a osušeny proudem vzduchu. Pro nanášení byla použita metoda spin-coating.

Při metodě spin-coating se substrát otáčel kolem své osy, kolmé k ovrstvovanému povrchu. Pro získání rozhraní substrát-vrstva byla přes polovinu substrátu nalepena lepicí páska. Na střed odkryté části substrátu byl nanesen sol, který se vlivem odstředivé síly rozestřel po jeho ploše, jak je vidět na Obr. 17. Při rotaci substrátu docházelo k úletu přebytečného solu a případnému odpaření rozpouštědla. Parametry nastavení přístroje Spin Coater KW-4A pro nanášení tenkých vrstev jsou uvedeny v Tab. 2. Nanášené množství solu pro každou vrstvu činilo 100  $\mu$ l. Tyto parametry nebyly při depozici měněny, každá vrstva tak byla nanášena za stejných podmínek.

Tab. 2: Parametry nastavení přístroje Spin Coater KW-4A

Přístroj	Fáze	Čas (s)	Otáčky (rpm)
Spin Coater KW-4A	1	10	500
	2	20	2000



Obr. 17: Řada kalcinovaných vzorků s vrstvou  $WO_3$  připravených metodou spin-coating. Nanosená vrstva  $WO_3$  se nachází v dolní části substrátu, vrchní část vzorků byla během depozice překryta lepicí páskou.

Pro každou ze čtyř zkoumaných kompozic byla připravena řada vzorků, na které byla nanášena jedna vrstva formulace, třepané po různě dlouhou dobu. Následně byly vzorky žíhány v peci při teplotě 450 °C po dobu 1 hodiny. Tyto připravené fotoanody byly určeny pro zkoumání změny charakteru nanesené vrstvy v závislosti na délce mletí částic prekurzoru. Pro studium aditivity byly použité formulace mleté po dobu dvou dní. Každou nanesenou vrstvu bylo nutné vyžít při 450 °C po dobu jedné hodiny, až poté bylo možné nanášet znovu. Pro každou kompozici byla připravena řada vzorků sestávající z jedné až čtyř vrstev vybrané formulace.

## 4.4 Charakterizace vzorků

### 4.4.1 Charakterizace povrchu fotoanod

Nanesené vrstvy byly charakterizovány optickou mikroskopií pomocí mikroskopu NikonEclipse E200. Snímky z optického mikroskopu byly pořízeny za použití fotoaparátu Nikon D5000 a programu Camera Control Pro 2. Dále byly také vybrány vzorky pro charakterizaci imobilizovaných vrstev rastrovací elektronovou mikroskopií. Složení kompozic bylo zkoumáno pomocí XRD analýzy.

Tloušťka nanesených vrstev byla charakterizována profilometrickou analýzou pomocí profilometru DektakXT. Všechny vzorky byly měřené při identickém nastavení přístroje přes program Vision 64, kterého parametry jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3: Parametry nastavení profilometru DektakXT pro profilometrické měření

Parametr	Nastavená hodnota
Profil	Hills
Trvání	10 s
Vzdálenost	3 mm
Typ	Standart Scan
Síla jehly	3 mg
Rozsah skenu jehly	6,5 μm
Typ jehly	Radius: 12,5 μm

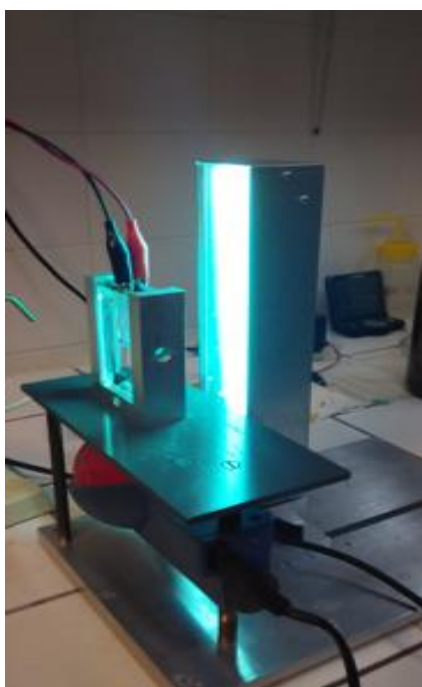
Měření tloušťky vrstev začalo přechodem měřicího hrotu po substrátu, z kterého hrot přešel rozhraním substrát-vrstva, a pokračoval po povrchu filmu. Celková vzdálenost měření se tedy rovnala součtu vzdáleností substrátu a vrstvy, kterými hrot přešel. Drsnost vrstvy byla spočítána jako střední kvadratická odchylka profilu neboli Root Mean Squared (RMS), kterého výpočet ukazuje rovnice:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (4)$$

#### 4.4.2 Fotoelektrochemické měření

Měření voltampérových charakteristik probíhalo v sestavě vybudované na platformě Natinal Instruments Labview a pomocí programu Vachar T 2.0. Připravená fotoanoda byla zapojena jako pracovní elektroda, jako protielektroda bylo použito čisté FTO sklo. Aparatura na Obr. 18 dále obsahovala držák, na němž byla umístěna křemenná kyveta s elektrolytem 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , do které byl vložen článek spojený se zdrojem jednosměrného napětí. Následně bylo aplikováno napětí od -0,5 V do 2 V s krokem 20 mV. Charakteristika proudu byla proměřena za osvitu UV lampou Sylvania Lynx S11W s intenzitou ozáření okolo 1  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Přesná hodnota ozáření byla kontrolována pomocí radiometru Gigahertz-Optic X97, při každém měření.

Pro měření chronoampérové charakteristiky byla použita stejná aparatura popsaná výš. Měření probíhalo za konstantního napětí 1 V s frekvencí 4 Hz. Proud byl měřen po dobu dvou minut, kdy první minutu bylo po 10 sekundách střídáno světlo a tma a druhou minutu byl článek vystaven osvitu.



*Obr. 18: Aparatura pro fotoelektrochemické měření obsahující držák s křemennou kyvetou obsahující elektrolyt 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , do které je umístěn článek spojený se zdrojem jednosměrného napětí. Jako pracovní elektroda byla použita připravená fotoanoda, jako protielektroda bylo použité čisté FTO sklo.*

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

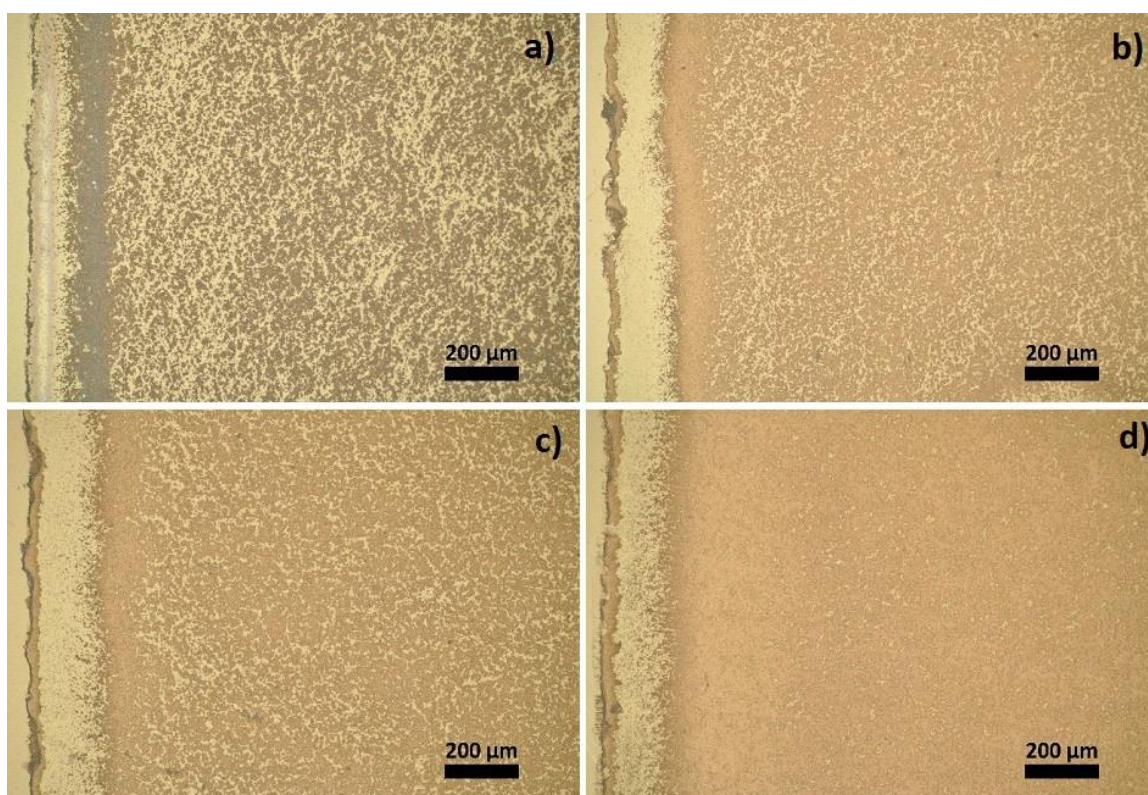
### 5.1 Studie mletí částic prekurzoru

#### 5.1.1 Snímky povrchu nanesených vrstev

Na snímcích pořízených optickým mikroskopem Nikon Eclipse E200 o zvětšení  $10\times$  je možné pozorovat rozhraní substrátu a začínající vrstvy  $WO_3$  na připravených fotoanodách. Fotografie zejména zachytávají měnící se charakter nanesených vrstev v závislosti na rozdílné délce mletí částic prekurzoru. Je zjevné, že proces mletí ovlivnil velikost shluků částic v deponované vrstvě rozbitím částic prekurzoru na agregáty menšího rozměru.

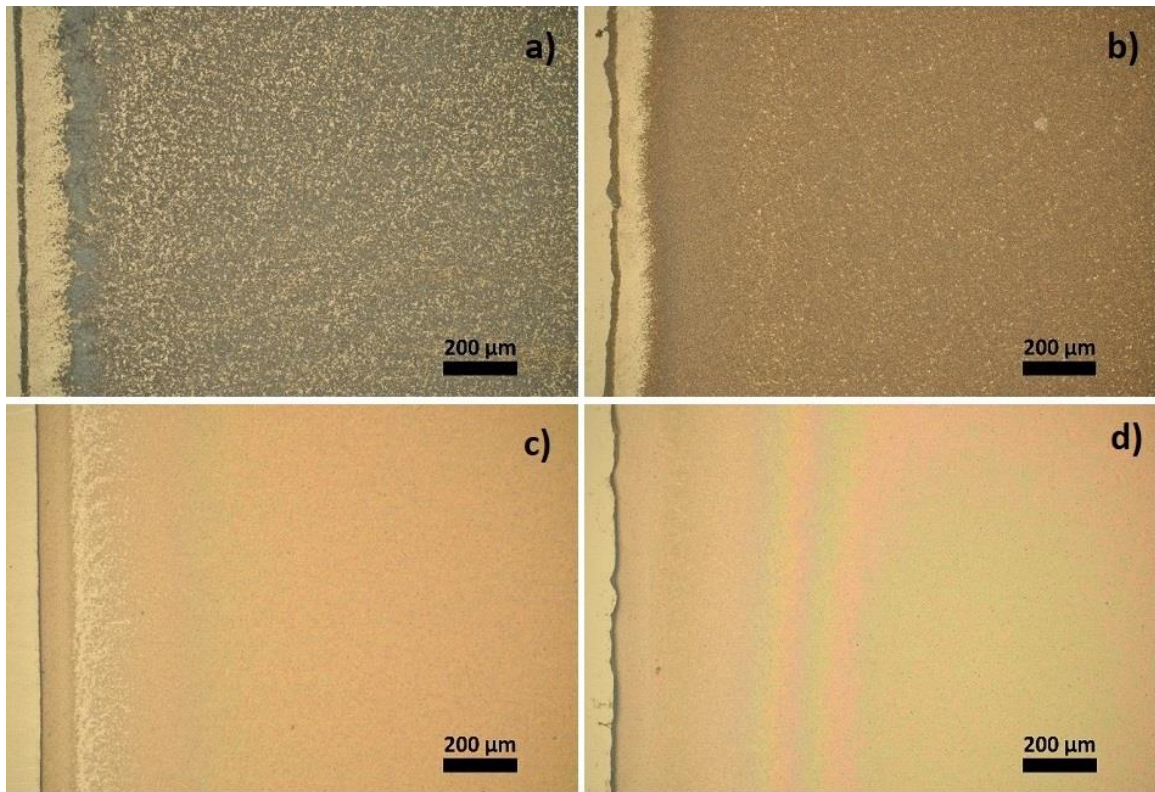
Vzhled vrstev se odvíjel také i od použitého pojiva. U vrstev připravených z kompozic K1 (Obr. 19) a K2 (Obr. 20), u kterých bylo použité pojivo SiBi, můžeme pozorovat více kompaktní povrch v porovnání s vrstvami připravenými z kompozic K3 (Obr. 21) a K4 (Obr. 22), u kterých byla jako pojivo použita PWK.

SiBi distribuovalo částice prekurzoru po povrchu substrátu více homogenně u vrstev připravených z více dní mleté formulace. U vrstvy připravené z formulace K2 mleté čtyři dny (Obr. 20 c) a osm dní (Obr. 20 d) je dokonce možné pozorovat rozptyl světla z mikroskopu. Duhové zbarvení při osvětlení bílým světlem nastane, jeli tenká vrstva tvořena dokonale rovinnými rovnoběžnými plochami. Na snímcích vzorků z kompozic K3 (Obr. 21) a K4 (Obr. 22) je možné pozorovat, že čím delší bylo mletí a shluky částic prekurzoru se zmenšovaly, tím více byly od sebe vzdálené ostrůvky naneseného materiálu.

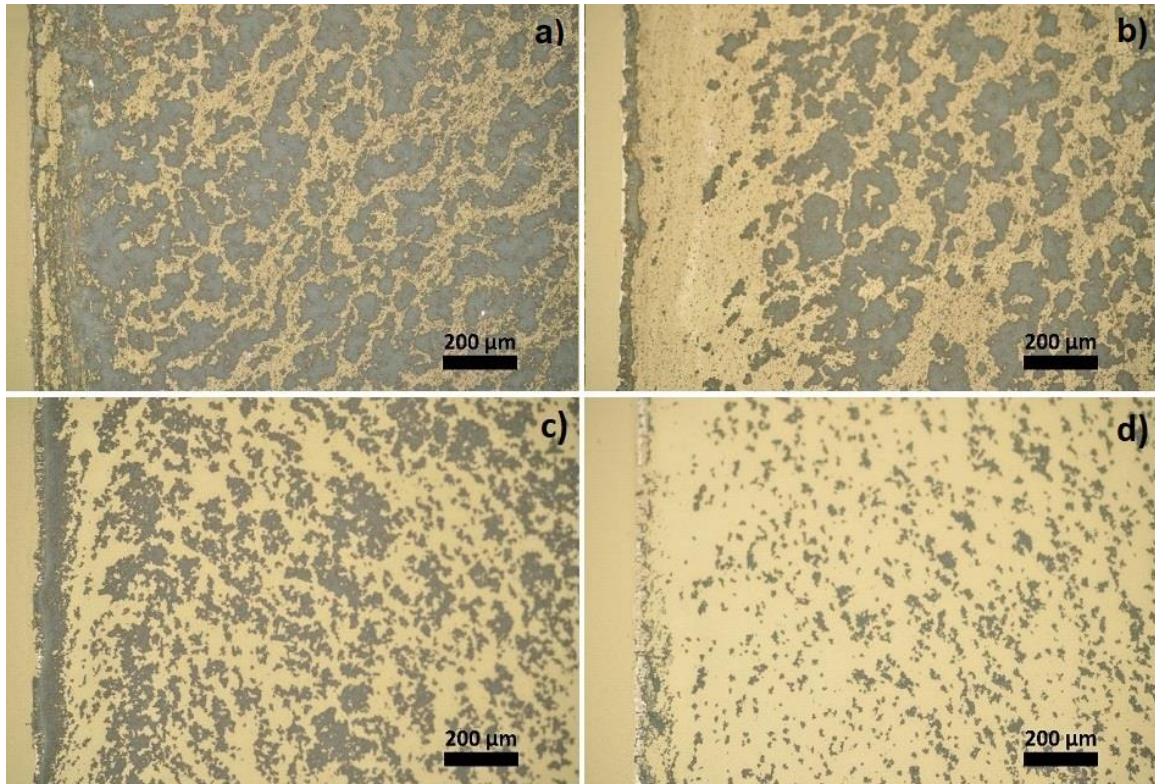


Obr. 19: Snímky rozhraní substrátu a nanesené vrstvy  $WO_3$  z kompozice K1 ( $WO_3$ , SiBi) mleté a) 1 den b) 2 dny c) 4 dny d) 8 dní pořízené optickým mikroskopem, použitý objektiv zvětšující  $10\times$



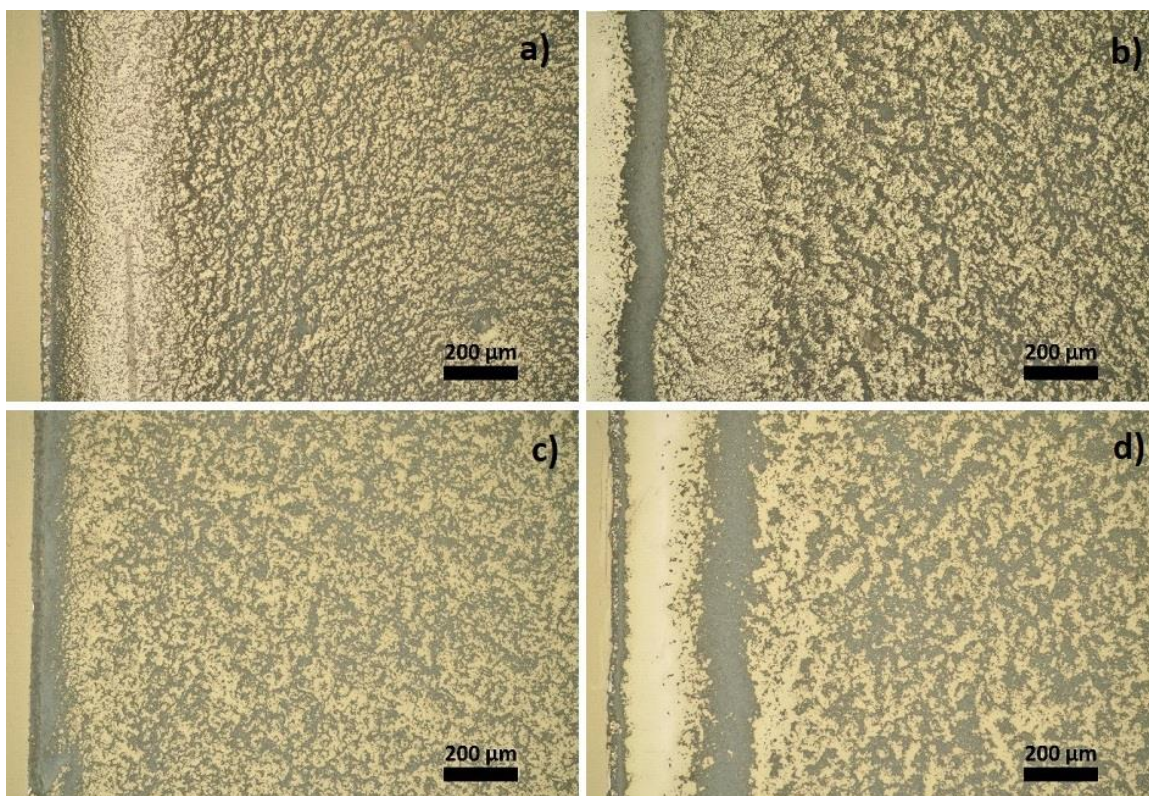


Obr. 20: Snímky rozhraní substrátu a nanesené vrstvy  $WO_3$  z kompozice K2 ( $H_2WO_4$ , SiBi) mleté a) 1 den b) 2 dny c) 4 dny d) 8 dní pořízené optickým mikroskopem, použitý objektiv zvětšující  $10\times$



Obr. 21: Snímky rozhraní substrátu a nanesené vrstvy  $WO_3$  z kompozice K3 ( $WO_3$ , PWK) mleté a) 1 den b) 2 dny c) 4 dny d) 8 dní pořízené optickým mikroskopem, použitý objektiv zvětšující  $10\times$





Obr. 22: Snímky rozhraní substrátu a nanesené vrstvy  $WO_3$  z kompozice K4 ( $H_2WO_4$ , PWK) mleté a) 1 den b) 2 dny c) 4 dny d) 8 dní pořízené optickým mikroskopem, použitý objektiv zvětšující  $10\times$

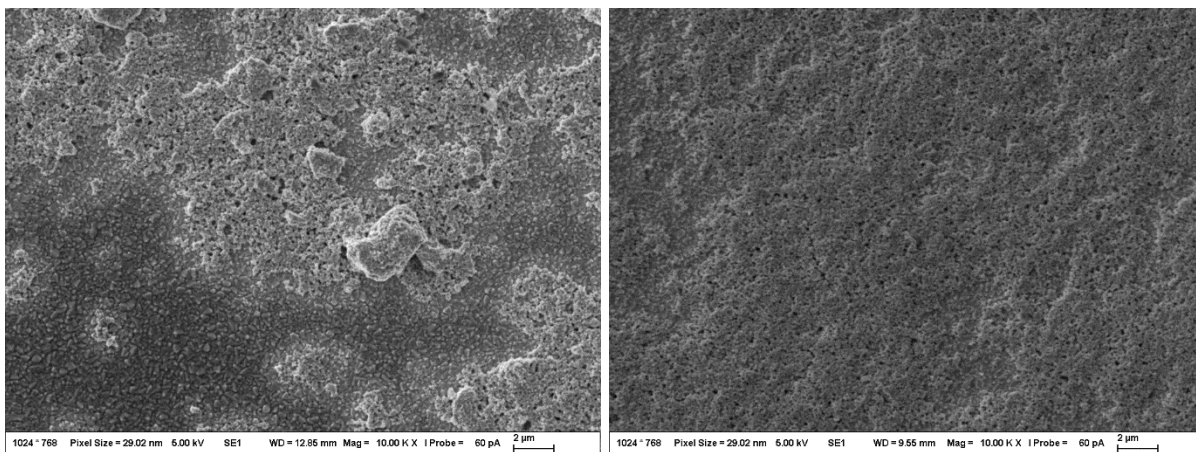
### 5.1.2 SEM vybraných vzorků

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu poskytli informace o struktuře vrstev na připravených fotoanodách. K analýze byly vybrány sintrované vzorky s vrstevmi jeden a osm dní mletých kompozic.

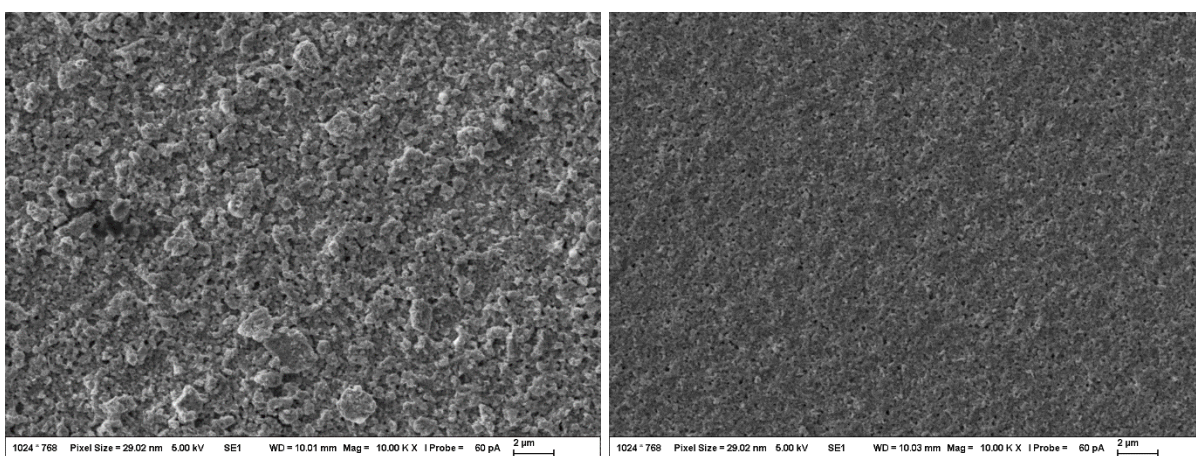
Jak už bylo pozorováno optickou mikroskopií, kompozice K1 a K2 obsahující SiBi jako pojivo poskytly homogenní vrstvy. Na Obr. 23 a Obr. 24 lze pozorovat, že vlivem mletí došlo k rozbití částic prekurzoru. U jeden den mleté kompozice jsou zřetelné malé ostrůvky deponovaného materiálu. Osm dní mleté kompozice už poskytly homogenní vrstvy, které téměř zcela pokryly plochu substrátu.

Na snímcích vzorků připravených z kompozic K3 (Obr. 25) a K4 (Obr. 26) je možné pozorovat ostrůvkovitý charakter  $WO_3$  jak u jeden, tak u osm dní mletých kompozic. Lze konstatovat, že shluky částic prekurzoru se sice při mletí zmenšovaly, ale nebyly schopny vytvořit kompaktní vrstvy. Nehomogenitu vrstev zapříčinila PWK, která nebyla schopna při nanášení udržet menší shluky částic na povrchu substrátu tak efektivně, jako organokřemičitý kondenzát. Díky přiblížení  $10\,000\times$  je možné pozorovat výraznou vzdálenost mezi ostrůvky  $WO_3$ , odkrývající povrch FTO substrátu.

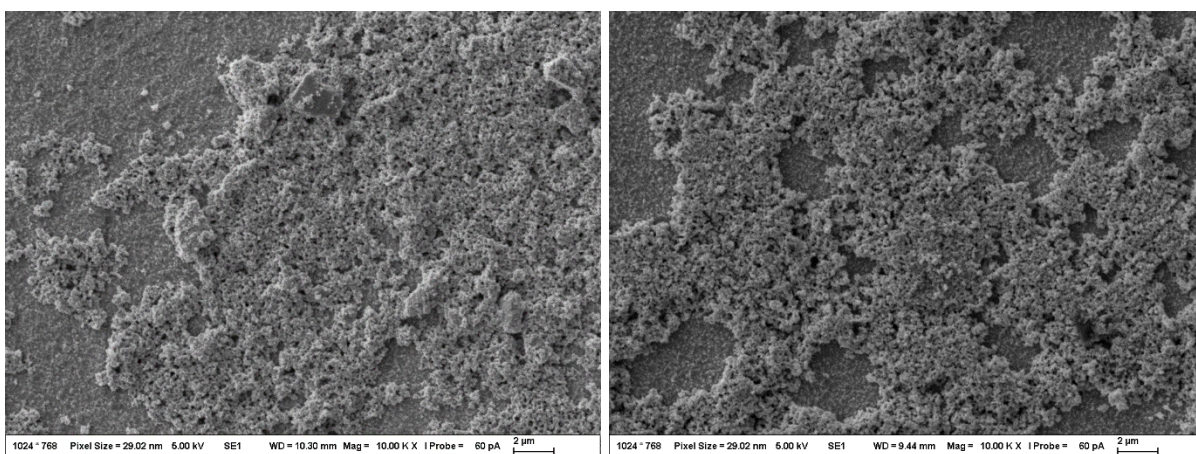




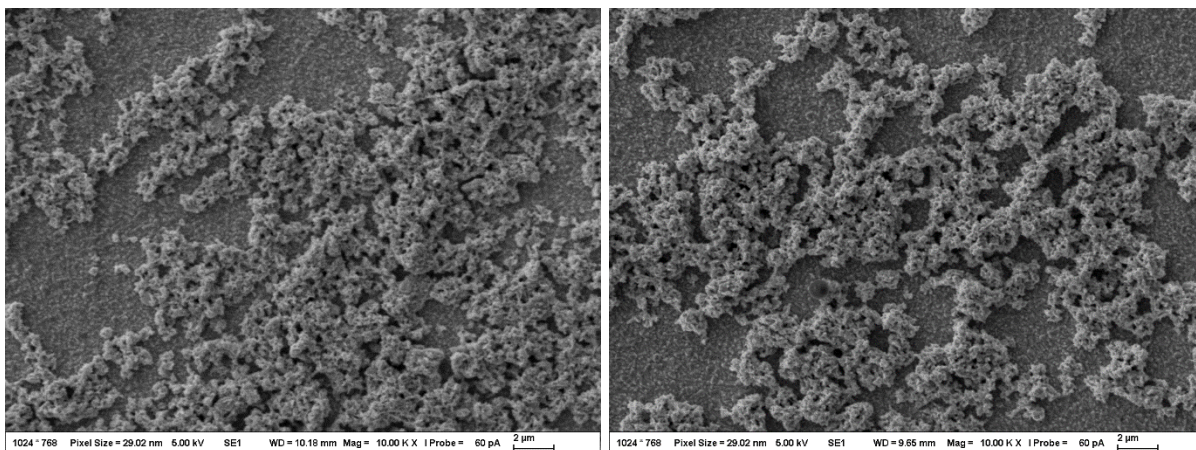
*Obr. 23: Snímky povrchu  $WO_3$  fotoanod připravených z kompozice K1 ( $WO_3$ , SiBi) mleté 1 den (vlevo) a 8 dní (vpravo), se zvětšením 10 000×*



*Obr. 24: Snímky povrchu  $WO_3$  fotoanod připravených z kompozice K2 ( $H_2WO_4$ , SiBi) mleté 1 den (vlevo) a 8 dní (vpravo), se zvětšením 10 000×*



*Obr. 25: Snímky povrchu  $WO_3$  fotoanod připravených z kompozice K3 ( $WO_3$ , PWK) mleté 1 den (vlevo) a 8 dní (vpravo), se zvětšením 10 000×*



*Obr. 26: Snímky povrchu  $WO_3$  fotoanod připravených z kompozice K4 ( $H_2WO_4$ , PWK) mleté 1 den (vlevo) a 8 dní (vpravo), se zvětšením 10 000×*

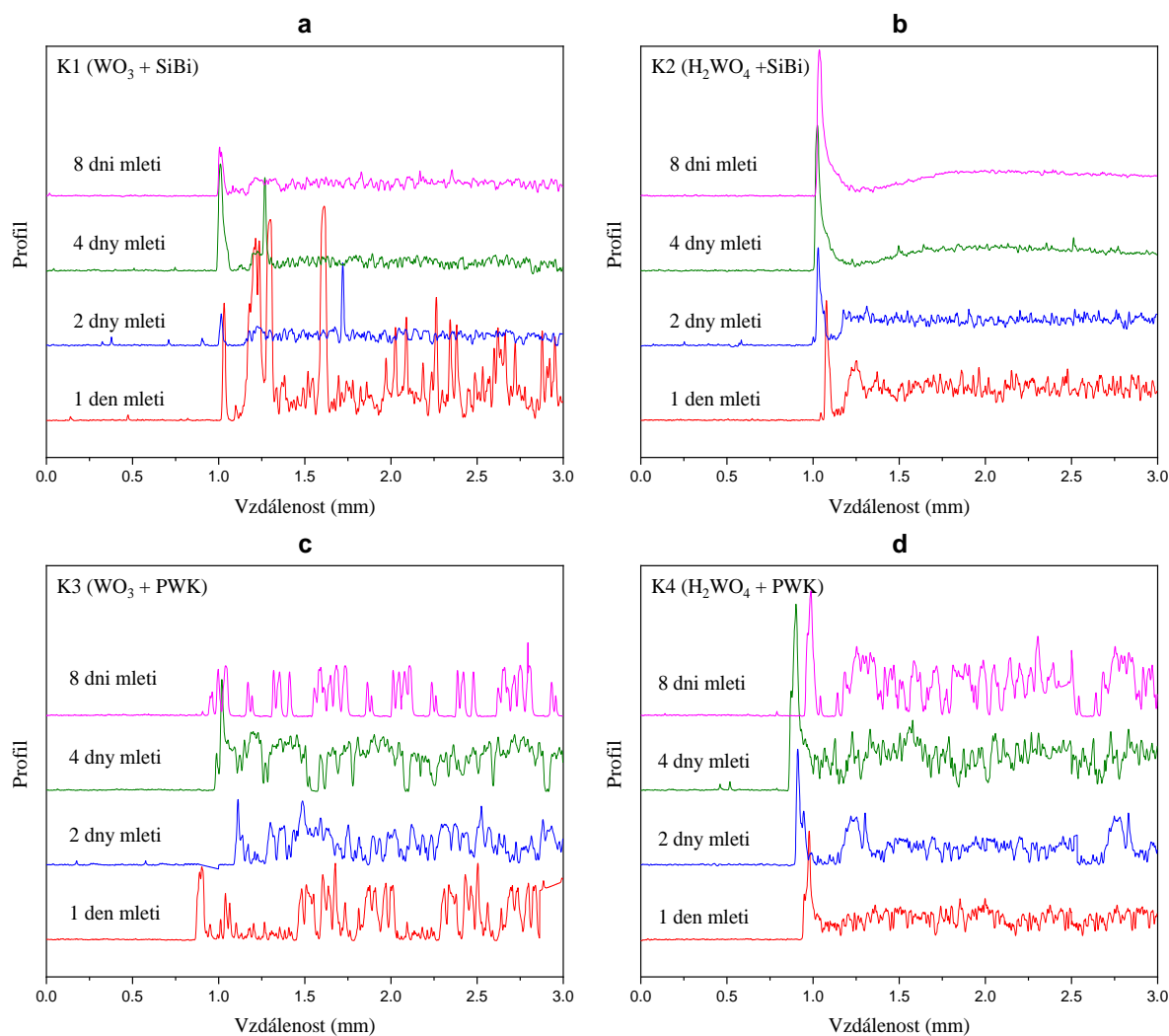
### 5.1.3 Profilometrická analýza vrstev při studiu mletí

Na Obr. 27 můžeme pozorovat závislost profilu vrstev na době mletí částic prekurzoru. Všechny křivky ze začátku vykazují mírné stoupání, až v oblasti přibližně 1 mm na ose  $x$  můžeme pozorovat prudší nárůst. Tento rozdíl indikuje rozhraní substrát-vrstva.

Je možné pozorovat rozdílný charakter profilu v závislosti na použitém pojivu. Formulace, u kterých bylo jako pojivo použité SiBi (Obr. 27 a, Obr. 27 b), vykazovaly zjevnou snižující se drsnost povrchu vrstvy se zvyšující se dobou mletí. Jak už bylo pozorováno na snímcích z optického a rastrovacího mikroskopu, vrstvy připravené z kompozic K3 (Obr. 27 c) a K4 (Obr. 27 d) nejsou kompaktní a ostrůvky částic oxidu wolframového jsou od sebe výrazně vzdálené.

Vypočtené hodnoty drsnosti vrstev uvedené v Tab. 4 jsou vyobrazeny v grafické závislosti na Obr. 28. V případě organokřemičitého pojiva se jedná o výrazně klesající závislost drsnosti vrstvy na délce třepání kompozice. U vrstev, kde byla jako pojivo použita kyselina peroxowolframová, tedy K3 a K4, byl pozorován stoupající trend. U těchto vzorků bylo pomocí optické mikroskopie a SEM možné pozorovat nárůst ostrůvkovitěho charakteru vrstev s délkou mletí. Profilometrická analýza tedy jen prokazuje tvrzení, že PWK nebyla schopna při nanášení vrstev udržet menší shluky částic na povrchu substrátu tak efektivně, jako SiBi.

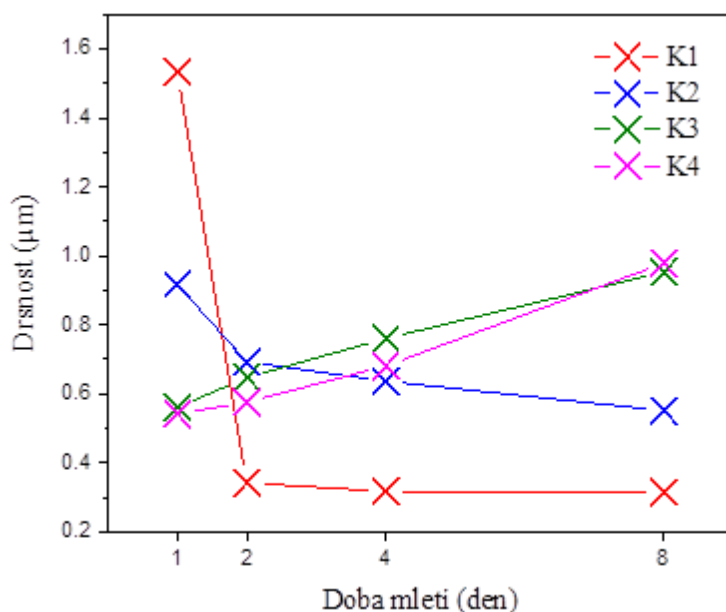




Obr. 27: Profil vrstev nanesených na FTO substrát. Jedná se o kompozice a) K1, b) K2, c) K3, d) K4 s různou délkou mletí částic prekurzoru. Výrazné píky na začátku rozhraní substrát-vrstva naznačují smáčení okraje lepicí pásky, která vyhrazovala prostor pro nanesení solů.

Tab. 4: Hodnoty tloušťky a drsnosti vrstev pro studium vlivu mletí částic prekurzoru na vlastnosti nanesených vrstev

Doba mletí	Tloušťka vrstvy ( $\mu\text{m}$ )				Drsnost ( $\mu\text{m}$ )			
	K1	K2	K3	K4	K1	K2	K3	K4
1 den	1.071	0.867	0.958	0.314	1.534	0.917	0.561	0.542
2 dny	0.328	0.675	0.814	0.576	0.342	0.693	0.648	0.576
4 dny	0.265	0.551	0.916	0.588	0.317	0.637	0.761	0.681
8 dní	0.237	0.516	0.482	0.905	0.315	0.551	0.953	0.979



Obr. 28: Závislost drsnosti nanesených vrstev na době mletí částic prekurzoru.

#### 5.1.4 Fotoelektrochemická odezva fotoanod při studiu mletí

Byla proměřena lineární voltampérová charakteristika fotoanod lišící se délkou mletí nanášených kompozic (Obr. 29). Všechny vzorky, které podstoupili fotoelektrochemickou analýzu byly nanášeny na FTO substrát, a to série vzorků obsahující jednu vrstvu z 1 až 8 dní mletých kompozic. Vzorky byly zapojeny do aparatury, která je popsána v kapitole 4.4.2. Charakteristiky byly proměřovány při plynulém nárůstu vkládaného napětí a při osvětlení UV lampou o intenzitě záření  $1 \text{ mW/cm}^2$ , po dosažení napětí 2 V.

Jak lze předpokládat, se zvyšující se dobou mletí částic prekurzoru (tedy s klesající velikostí shluků  $\text{WO}_3$  v nanesené vrstvě) klesá hodnota generovaného fotoproudu. Snižování generovaného fotoproudu s délkou mletí částic prekurzoru lze vysvětlit tím, že mletím došlo k rozbití agregátů částic prekurzoru na menší shluky, čehož důsledkem bylo menší množství  $\text{WO}_3$  ve vrstvě fotoanody. Nejvyšších hodnot proudu při osvětlení UV lampou dosahují vrstvy z jeden den mleté kompozice u všech kompozic kromě K4 (Obr. 29 d), kde je tato hodnota nejnižší v řadě.

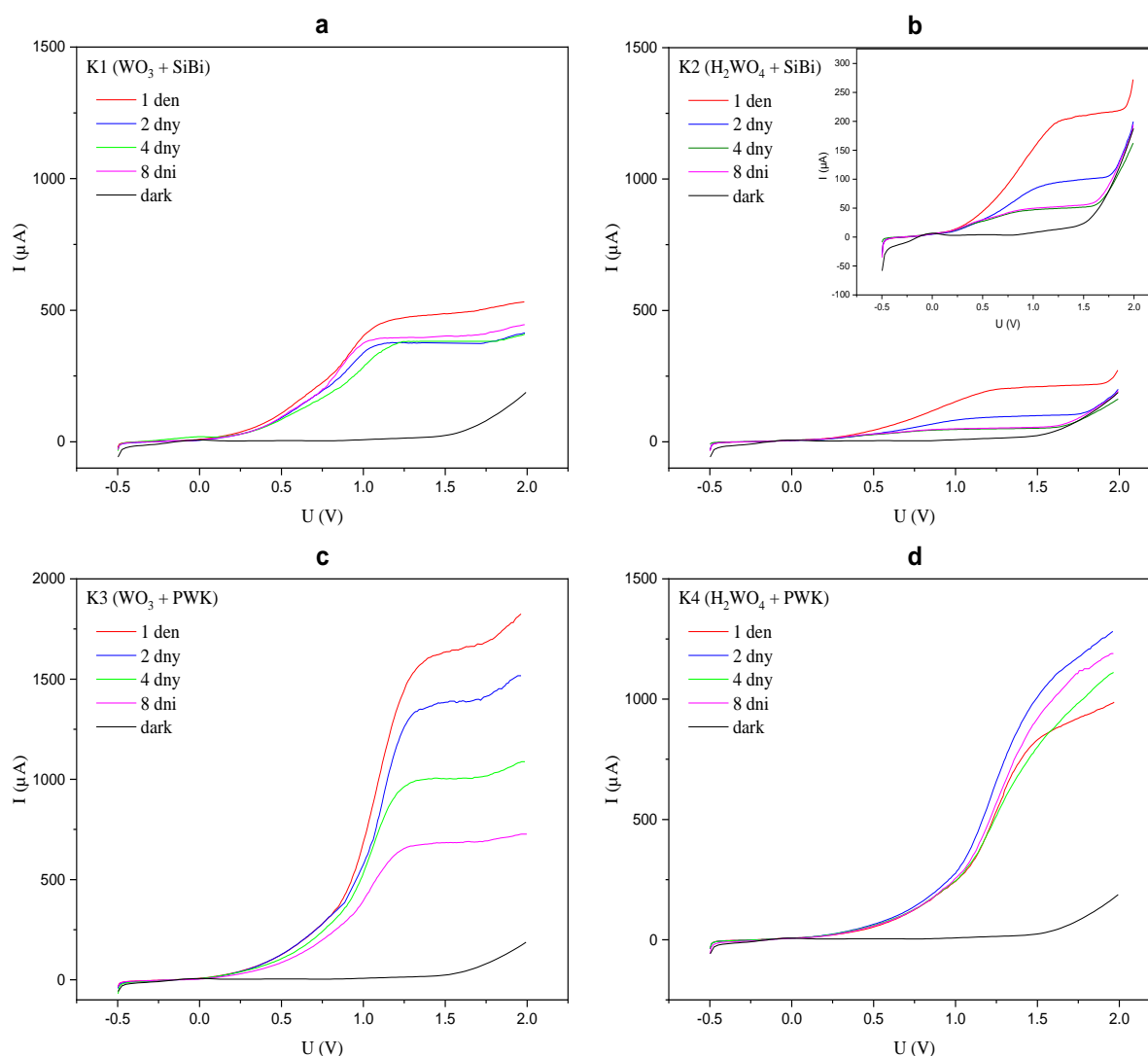
U vzorků připravených z kompozic K1 (Obr. 29 a) a K2 (Obr. 29 b) lze pokles odezvy vysvětlit použitím SiBi jako pojiva. Profilometrickou analýzou se prokázala zřetelná kompaktnost povrchu těchto vrstev a snižující se drsnost povrchu s délkou mletí částic prekurzoru. Shluky částic pokryly substrát rovnoměrně čím se snížila možnost generovaného náboje migrovat z aktivního povrchu osvětleného UV zářením k vodivému substrátu a následně dál do obvodu.

Obecně nejnižších hodnot generovaného fotoproudu dosahují vzorky připravené z kompozice K2 (Obr. 29 b). Pozorování lze odůvodnit složením této kompozice, u které byla jako prekurzor použita  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , která při kalcinaci přešla do oxidové struktury. Lze tedy tvrdit, že v porovnání s kompozicí K1 (Obr. 29 a), kde byl jako prekurzor použit  $\text{WO}_3$ , byl výsledný

obsah  $\text{WO}_3$  v sintrovaných vzorcích nižší. Můžeme také pozorovat, že výška odezvy u vzorků připravených z kompozice mleté čtyři a osm dnů byla přibližně stejná.

Obecně nejvyšších hodnot generovaného fotoproudu dosahují vrstvy připravené z kompozice K3 (Obr. 29 c). Generovaný fotoproud vzorku z jeden den mleté kompozice činil téměř 1,6 mA. Lze to vysvětlit skladbou kompozice K3, která byla složena z nanočásticového  $\text{WO}_3$  a kyseliny peroxowolframové. Tato kombinace tak po kalcinaci poskytla vrstvy s nejvyšším obsahem  $\text{WO}_3$ . U této kompozice je také nejzjevnější postupnost klesání odezvy s délkou mletí částic prekurzoru.

U vzorků připravených z kompozice K4 (Obr. 29 d) nebyl pozorován klesající trend fotoproudu v závislosti na délce mletí částic prekurzoru. Nejvyšší odezvy vykazuje fotoanoda s vrstvou kompozice mleté dva dny, pak následují odezvy vrstev z kompozice mleté osm a čtyř dní a nejnižší odezva byla pozorována u vzorku z jeden den mleté kompozice K4.

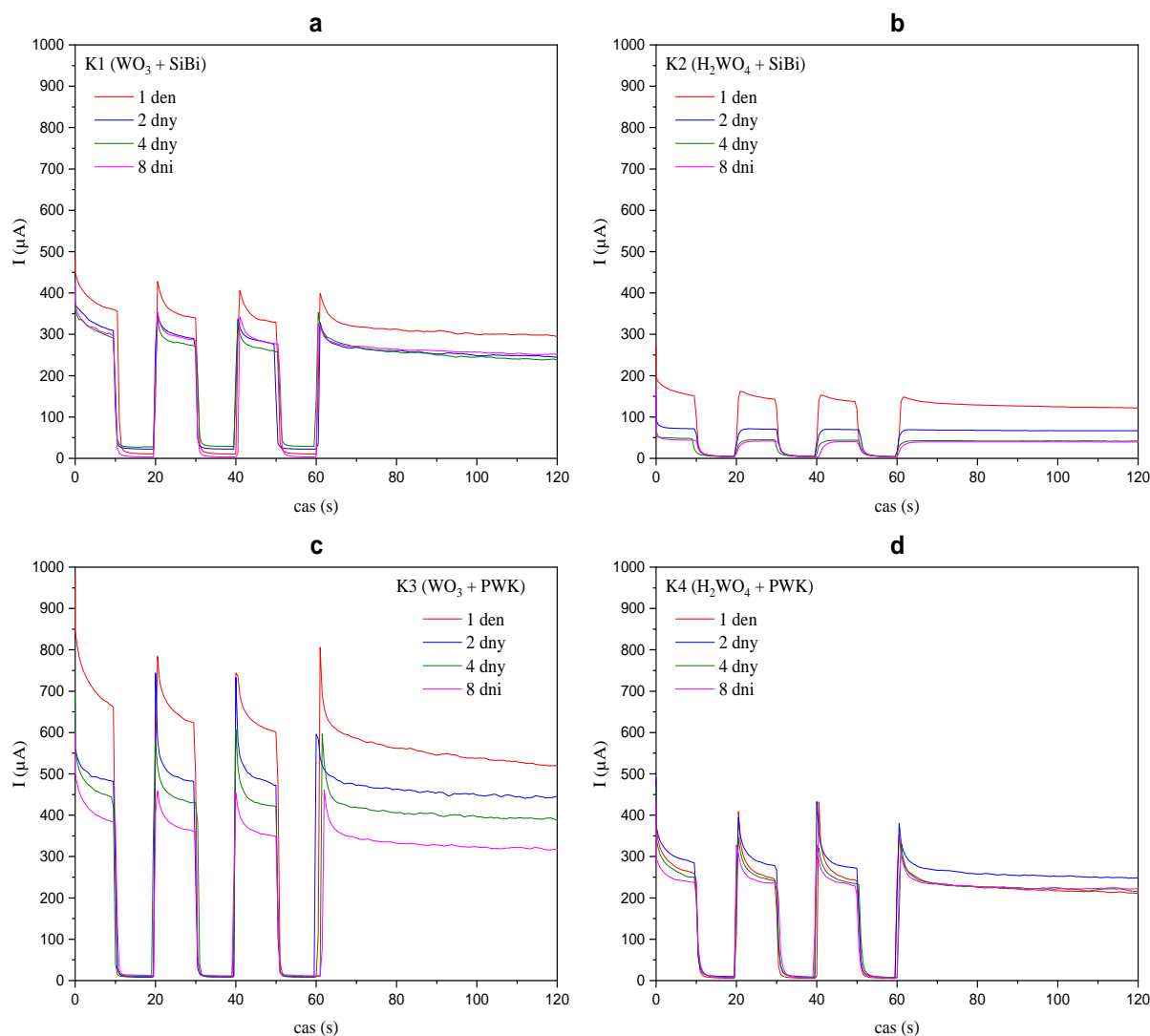


Obr. 29: Voltampérové charakteristiky vzorků připravených z kompozic a) K1, b) K2, c) K3, d) K4 pro studii mletí. Černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi, zbylé křivky odpovídají odezvě vzorků při ozáření UV lampou. Pro jednotné zobrazení a možnost porovnání vlastností kompozic mezi sebou, jsou grafy ve stejném měřítku. Naměřené hodnoty v grafu (b) jsou výrazně nižší, proto do něj bylo vloženo přiblížení.

Obr. 30 znázorňuje chronoampérické charakteristiky připravených fotoanod, jejichž vrstvy byly nanesené na FTO substrát. Hodnoty fotoproudů byly měřeny za střídavého osvětlení UV lampou s intenzitou  $1 \text{ mW/cm}^2$  a při konstantním napětí  $1 \text{ V}$ .

Nejvyšší generovaný fotoproud lze pozorovat u vrstev připravených z jeden den mleté kompozice. U kompozice K1 (Obr. 30 a) tato hodnota činila přibližně  $350 \mu\text{A}$ , kompozice K2 (Obr. 30 b) poskytla odezvu vrstvy jeden den mleté kompozice v hodnotě  $150 \mu\text{A}$ . Následně došlo k poklesu v závislosti na délce mletí částic prekurzoru.

Pokles odezvy v závislosti na počtu dnů mletí částic prekurzoru je zřetelný zejména u kompozice K3 (Obr. 30 c). Kompozice K3 také poskytla vrstvy s obecně nejvyšší fotoelektrochemickou odezvou u jeden den mleté kompozice, a to v hodnotě přibližně  $600 \mu\text{A}$ . Kompozice K4 (Obr. 30 d) mletá dva dny vykazala nejvyšší odezvu o přibližně  $300 \mu\text{A}$ , zbylé tři vzorky připravené z této kompozice mleté jeden, čtyři a osm dní, poskytly odezvu v přibližně stejné hodnotě, a to  $250 \mu\text{A}$ .



Obr. 30: Chronoampérická charakteristika vzorků připravených z kompozic a) K1, b) K2, c) K3, d) K4 pro studii vlivu mletí částic prekurzoru, při konstantním napětí  $1 \text{ V}$  a ozáření UV lampou za střídavého osvětlení.

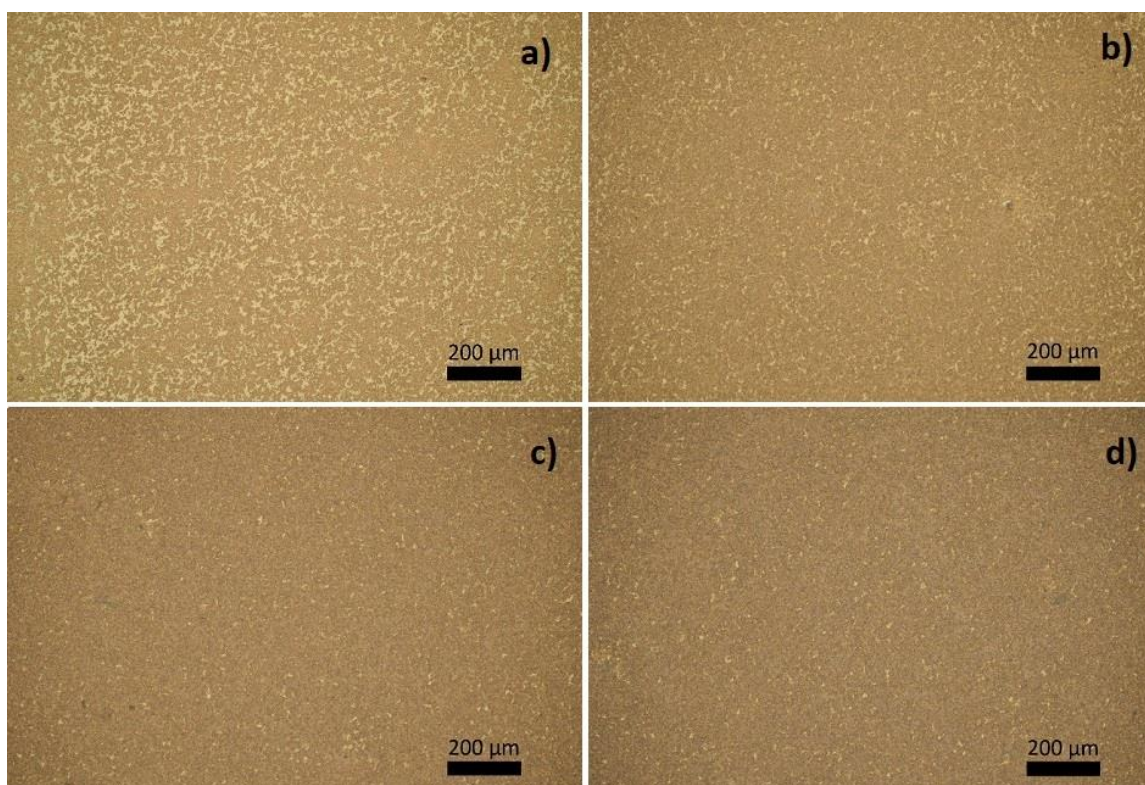
## 5.2 Studie aditivity nanosených vrstev

### 5.2.1 Snímky povrchu nanosených vrstev

Na snímcích pořízených optickým mikroskopem NikonEclipse E200 o zvětšení  $10\times$  je možné pozorovat měnící se charakter povrchu fotoanod v závislosti na počtu nánosů. Stejně jako při studiu mletí, vzhled vrstev se odvíjel také i od použitého pojiva.

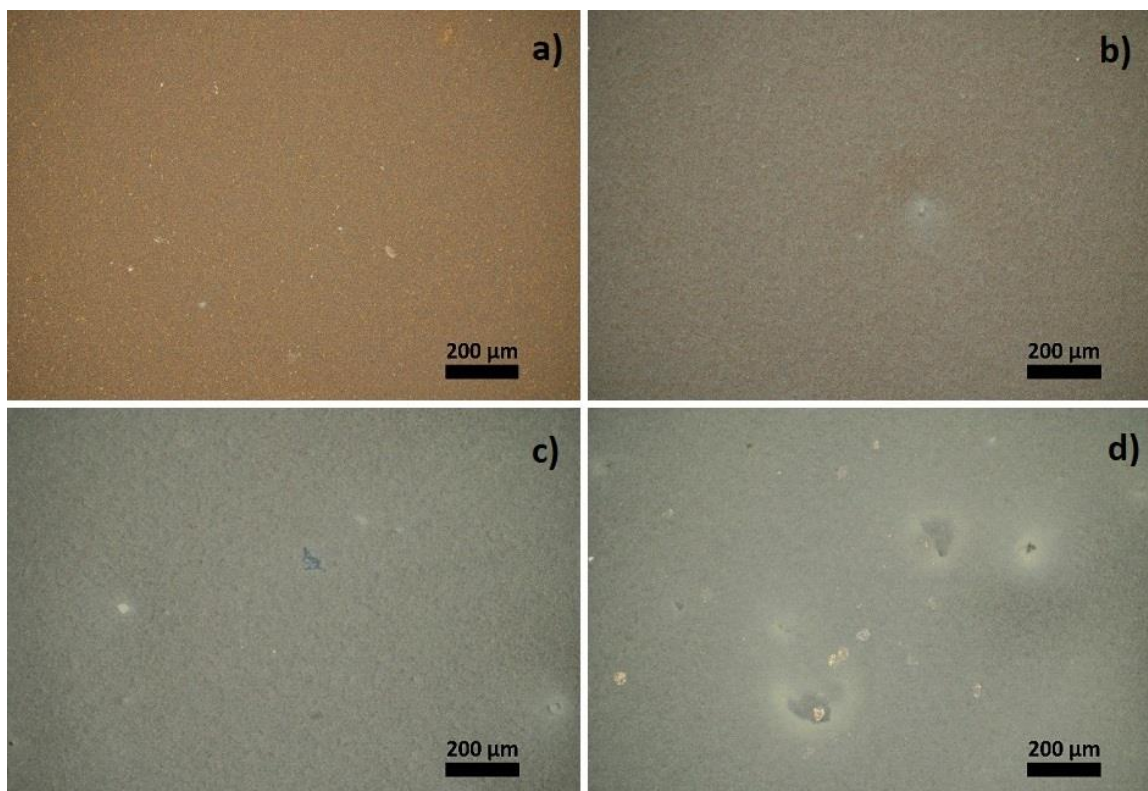
U vrstev připravených z kompozic K1 (Obr. 31) a K2 (Obr. 32), u kterých bylo použité organokřemičité pojivo, můžeme opět pozorovat více kompaktní povrch v porovnání s vrstvami připravenými z kompozic K3 (Obr. 33) a K4 (Obr. 34), u kterých byla jako pojivo použita PWK.

Při opakovaném nanášení vrstev lze dobře vidět pokrytí substrátu nanášenými kompozicemi s organokřemičitým pojivem. Na Obr. 31, resp Obr. 32 lze pozorovat, jak s každým nánosem vrstva tučněla. Zejména u kompozice K2 (Obr. 32), kde při více jak jednom nánosu už vrstva oxidu wolframového nepropouští světlo z mikroskopu. Na snímcích vzorků z kompozic K3 (Obr. 33) a K4 (Obr. 34) je možné pozorovat, že nedošlo k homogennímu pokrytí substrátu stejně při všech nanosených vrstvách, ale vytvoření ostrůvků.

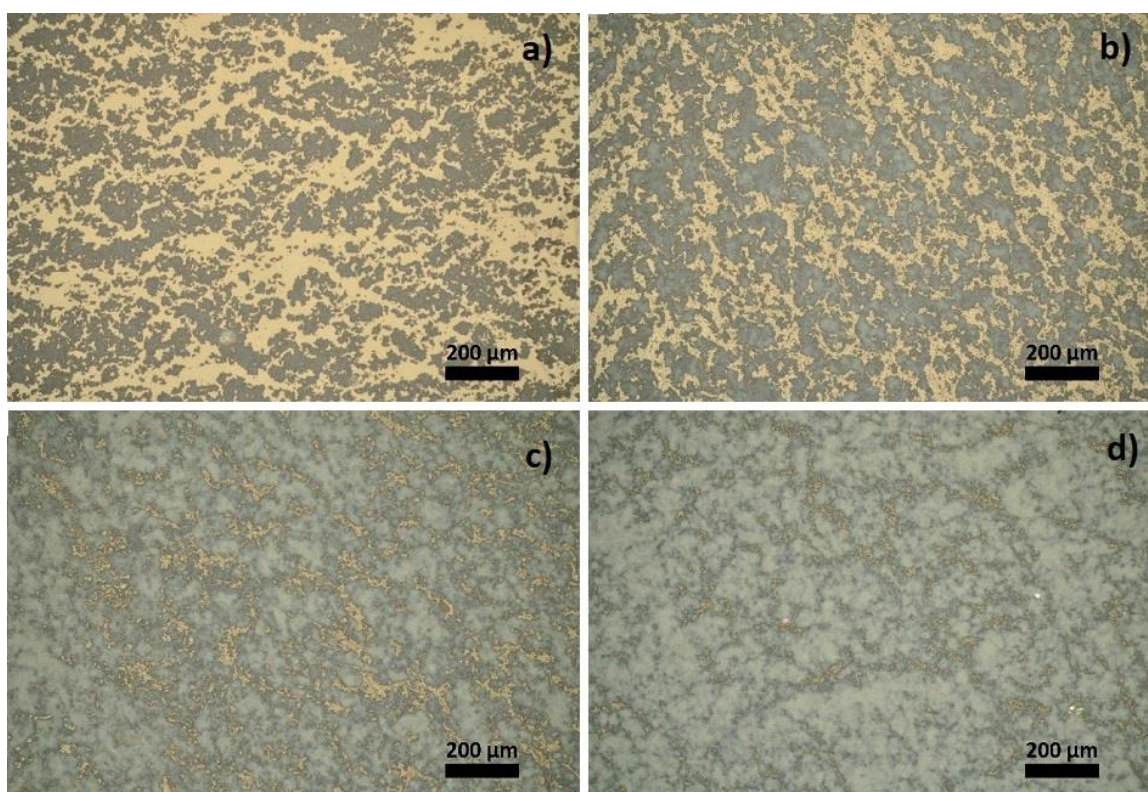


Obr. 31: Snímky nanesené vrstvy oxidu wolframového z kompozice K1 ( $WO_3$ , SiBi) o počtu nánosů a) 1 vrstva b) 2 vrstvy c) 3 vrstvy d) 4 vrstvy pořízené optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující  $10\times$



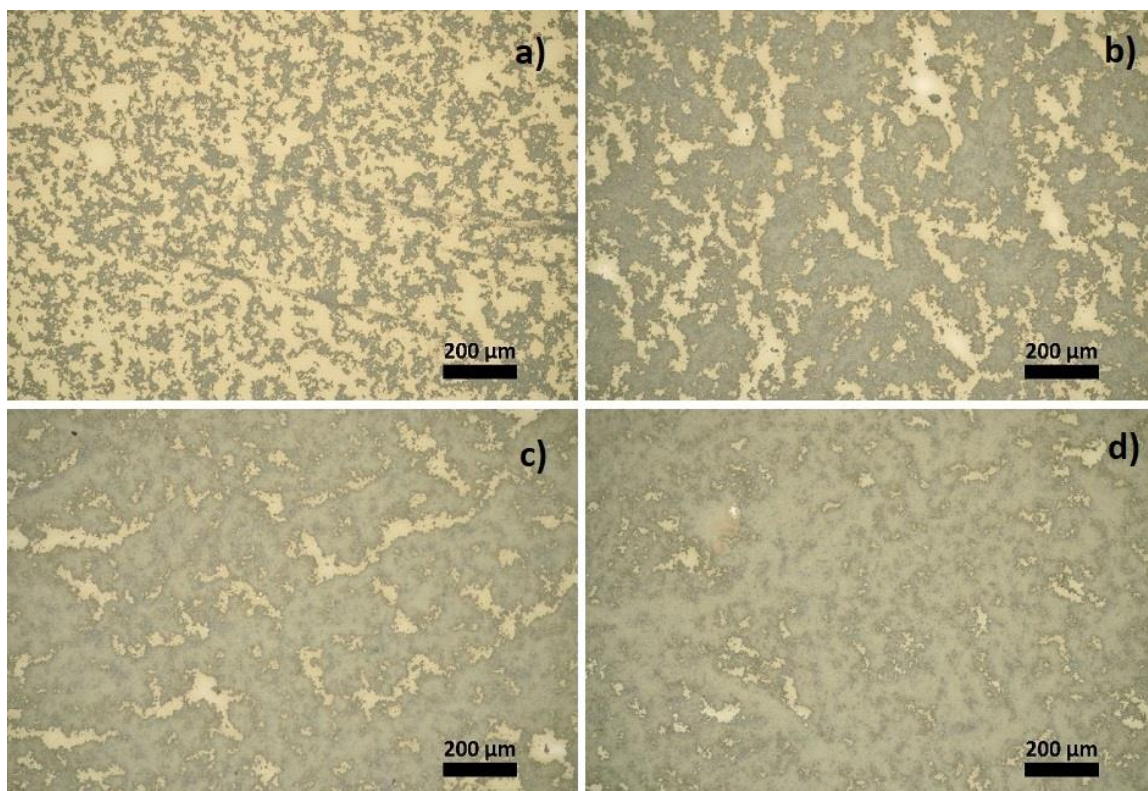


Obr. 32: Snímky nanesené vrstvy oxidu wolframového z kompozice K2 ( $H_2WO_4$ , SiBi) o počtu nánosů a) 1 vrstva b) 2 vrstvy c) 3 vrstvy d) 4 vrstvy pořizené optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×



Obr. 33: Snímky nanesené vrstvy oxidu wolframového z kompozice K3 ( $WO_3$ , PWK) o počtu nánosů a) 1 vrstva b) 2 vrstvy c) 3 vrstvy d) 4 vrstvy pořizené optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×.



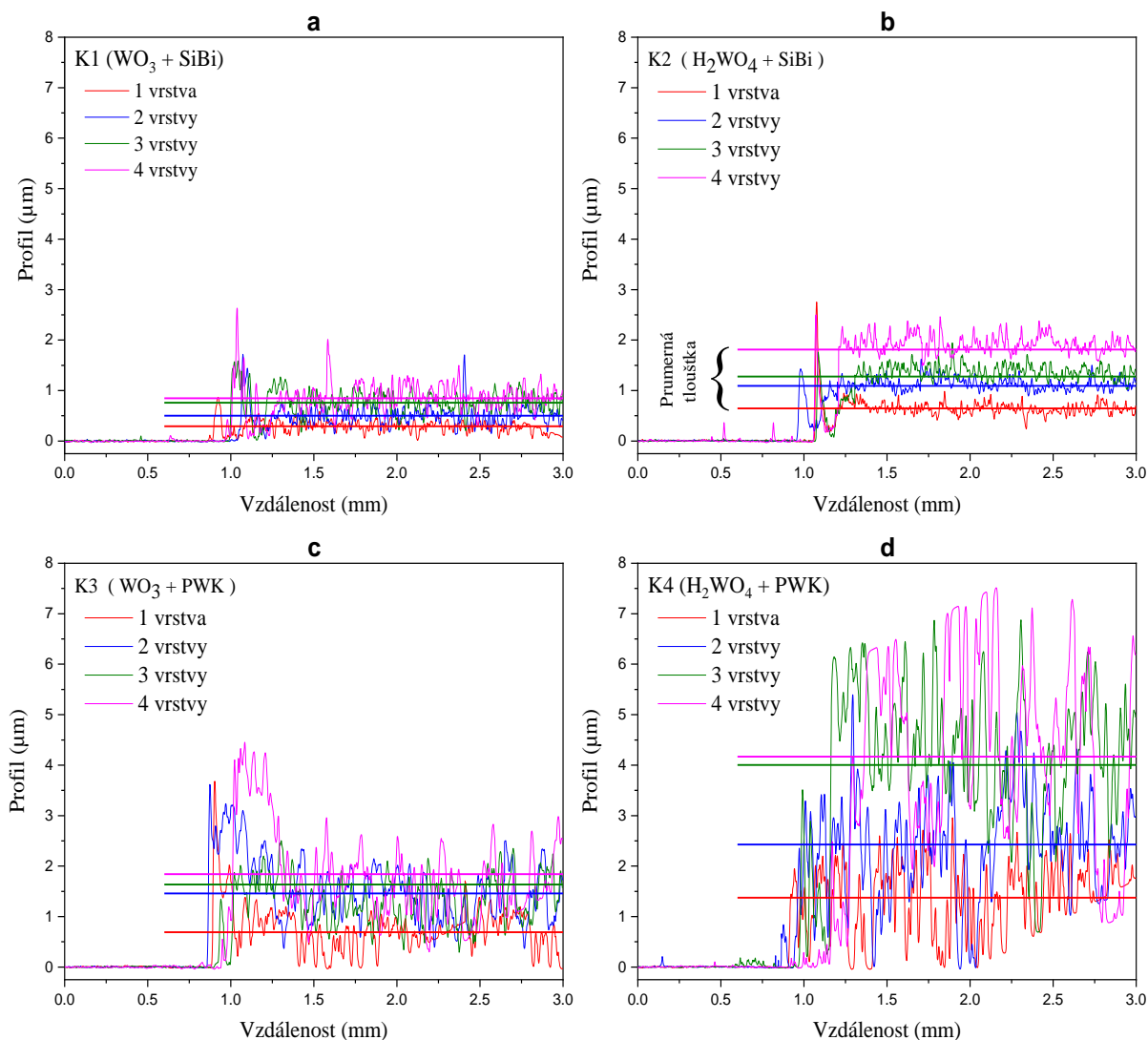


Obr. 34: Snímky nanesené vrstvy oxidu wolframového z kompozice K4 ( $H_2WO_4$ , PWK) o počtu nánosů a) 1 vrstva b) 2 vrstvy c) 3 vrstvy d) 4 vrstvy pořízené optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10 $\times$ .

### 5.2.2 Profilometrická analýza vrstev při studiu aditivity

Na Obr. 35 můžeme pozorovat závislost tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků s jednou až čtyřmi vrstvami nanesených kompozic. Nejtenčí byly vrstvy připraveny z kompozice K1 (Obr. 35 a), jejichž tloušťka byla menší než 1  $\mu m$ . Lze to odůvodnit výrobcem charakterizovanou velikostí částic použitého  $WO_3$  prekurzoru, která činila méně než 100 nm. Největší tloušťka byla pozorována u vzorků připravených z kompozice K4 (Obr. 35 d), kde se projevila ale i výrazná drsnost. Jak už bylo pozorováno na snímcích z optického mikroskopu, zvyšující se drsnost mohla být způsobena vlastnostmi pojiva PWK, která nebyla schopna vytvořit kompaktní vrstvy tak, jako SiBi. Aditivitu vrstev je možné pozorovat nejlépe u kompozice K2 na Obr. 35 b, kde je zvyšující se profil nanesených vrstev zjevný. U zbylých tří kompozic bylo nutné proložit naměřené tloušťky křivkou v hodnotě výšky průměrné tloušťky vrstvy kvůli výrazně nepravidelnému profilu.

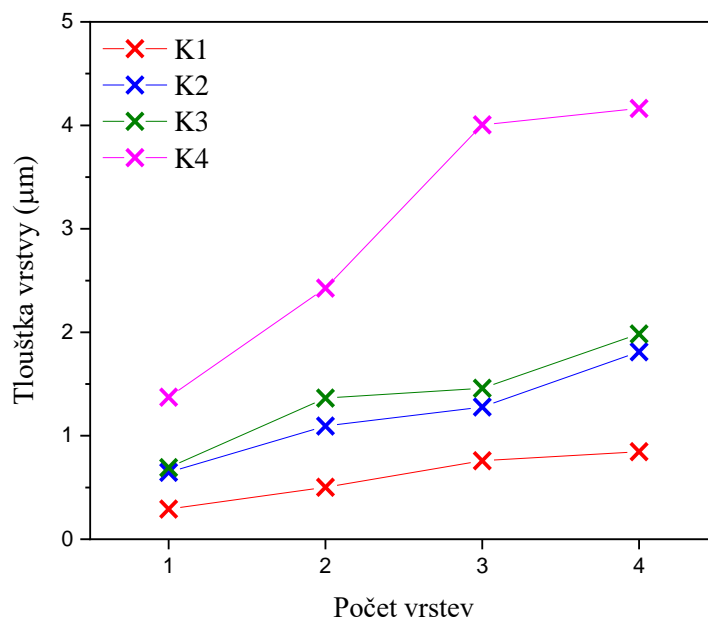
Vypočtené průměrné hodnoty tloušťky vrstev a drsnosti povrchu uvedené v Tab. 5. Závislost tloušťky na počtu nánosů je také vyobrazena na Obr. 36. U všech kompozic je možné sledovat zvětšení tloušťky vrstvy se zvyšujícím se počtem nánosů. S počtem nánosů se ale i zvyšovala drsnost vrstev. Závislost drsnosti vrstev na počtu imobilizovaných vrstev je zobrazena na Obr. 37. Drsnost vrstev u kompozic K1 a K2 stoupala pozvolně, jelikož byly vrstvy kompaktní a každá další nanesená vrstva byla rozložena rovnoměrně po povrchu. U kompozic K3 a K4 bylo stoupání drsnosti mnohem prudší, jelikož každý další nános způsobil zvýšení ostrůvků.



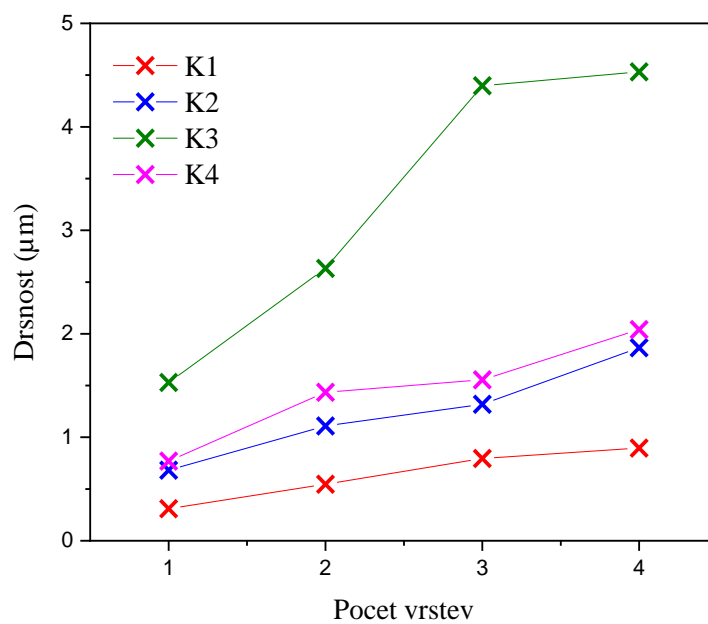
Obr. 35: Závislosti tloušťky nanesených vrstev na délce měřeného povrchu vzorků. Porovnání výšky profilu vrstev připravených z kompozic a) K1, b) K2, c) K3, d) K4 mleté 2 dny, s různým počtem nánosů (1–4 vrstvy). Naměřené tloušťky jsou proloženy křivkou v hodnotě výšky průměrné tloušťky vrstvy kvůli výrazně nepravidelnému profilu

Tab. 5: Hodnoty tloušťky a drsnosti vrstev pro studium aditivity kompozic na vlastnosti nanesených vrstev

Počet vrstev	Tloušťka vrstvy ( $\mu\text{m}$ )				Drsnost ( $\mu\text{m}$ )			
	K1	K2	K3	K4	K1	K2	K3	K4
	0.291	0.646	0.692	1.373	0.313	0.682	0.771	1.529
	0.502	1.094	1.36	2.426	0.545	1.109	1.435	2.632
	0.758	1.278	1.36	4.046	0.795	1.318	1.558	4.396
	0.846	1.811	1.36	4.164	0.896	1.864	2.042	4.530



Obr. 36: Závislost tloušťky vrstvy na počtu vrstev nanášené kompozice.



Obr. 37: Závislost drsnosti povrchu vrstvy na počtu vrstev nanášené kompozice.

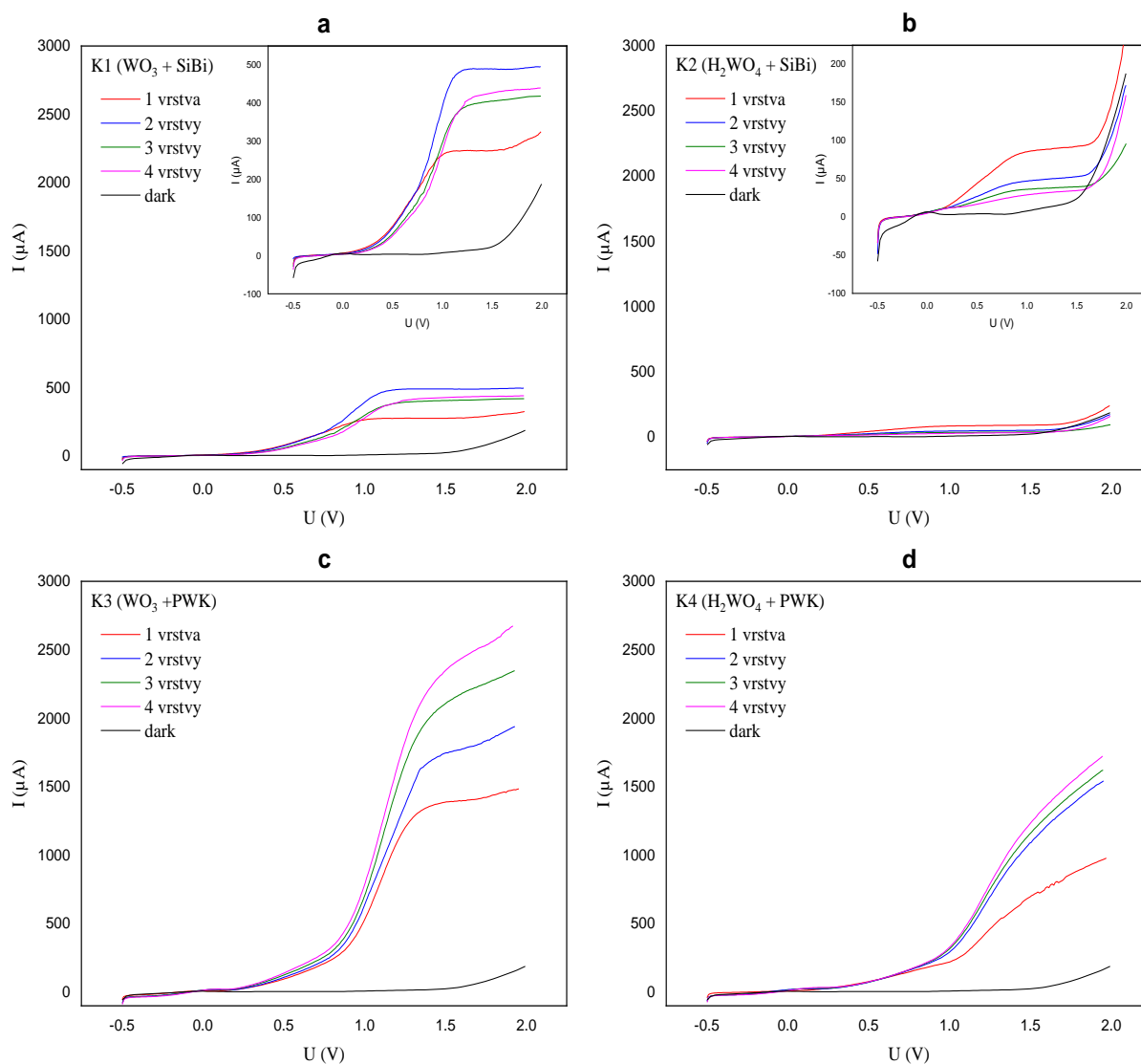
### 5.2.3 Fotoelektrochemická odezva fotoanod při studiu aditivity

Byla proměřena lineární voltampérová charakteristika fotoanod lišící se počtem deponovaných vrstev (Obr. 38). Všechny vzorky, které podstoupili fotoelektrochemickou analýzu, byly nanášeny na FTO substrát, a to série vzorků obsahující jednu až čtyři vrstvy připravených kompozic. Charakteristiky byly proměřovány při plynulém nárůstu vkládaného napětí a při osvětlení UV lampou o intenzitě záření  $1 \text{ mW/cm}^2$ , po dosažení napětí 2 V. U fotoanod připravených z kompozice K1 (Obr. 38 a) nebyl pozorován žádný trend fotoproudu v závislosti na počtu nanášených vrstev deponované kompozice. Nejvyšší odezvy v této sérii vykazuje fotoanoda se dvěma nánosy kompozice, pak následují odezvy fotoanod se čtyřmi a třemi nánosy a nejnižší odezva byla pozorována u vzorku s jednou vrstvou kompozice K1.

U vzorků připravených z kompozice K2 (Obr. 38 b) lze pozorovat pokles odezvy v závislosti na zvyšujícím se počtem deponovaných vrstev. Toto chování lze odůvodnit použitím SiBi jako pojiva, u kterého byla pozorována schopnost tvořit znatelně kompaktní vrstvy. Každá další depozice pak vyplnila už i tak malé mezery mezi nanášenými shluky, čímž zabraňovala pohybu generovaného náboje z ozářeného povrchu vrstvy k vodivému substrátu a pak dále do obvodu. Tato kompozice také poskytla obecně nejnižší hodnoty generovaného fotoproudu. Nízkou odezvu je možné vysvětlit složením této kompozice, u které byla jako prekurzor použita kyselina wolframová. Lze tedy tvrdit, že v porovnání s kompozicí K1, byl výsledný obsah  $\text{WO}_3$  v sintrované vrstvě nižší.

Se zvyšujícím se počtem nánosů stoupala hodnota generovaného fotoproudu u kompozic K3 (Obr. 38 c) a K4 (Obr. 38 d). Nejvyšších hodnot proudu při osvětlení UV lampou dosahovaly fotoanody se čtyřmi vrstvami. Zvyšování generovaného fotoproudu v závislosti na zvyšujícím se počtu vrstev lze vysvětlit použitím PWK jako pojiva. U těchto kompozic totiž nedošlo k homogennímu pokrytí substrátu, ale vytvoření ostrůvků, které umožnily pohyb generovaného náboje z osvětleného povrchu k vodivému substrátu a dále do obvodu.

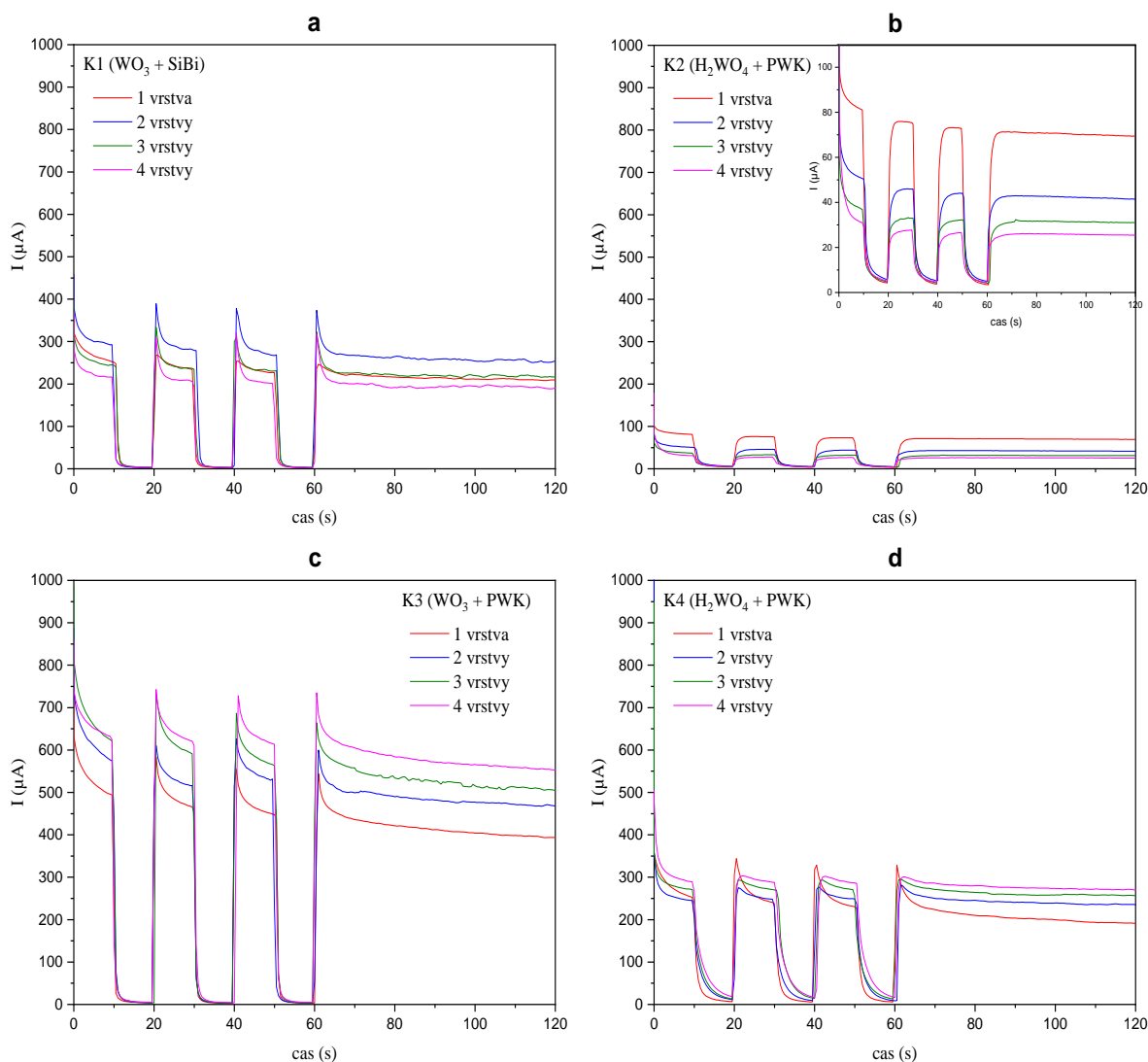
Obecně nejvyšších hodnot generovaného fotoproudu dosahují vrstvy připravené z kompozice K3 (Obr. 38 c). Generovaný fotoproud vzorku obsahujícího čtyři vrstvy této kompozice činil téměř 2,5 mA. Lze to vysvětlit skladbou kompozice K3, která byla složena z nanočásticového  $\text{WO}_3$  a PWK. Tato kombinace tak po kalcinaci poskytla vrstvy s nejvyšším obsahem  $\text{WO}_3$ . Navíc byly tyto vrstvy výrazně drsné, což dovolilo generovanému náboji přechod vrstvou do obvodu. U této kompozice je také nejzjevnější postupnost zvyšování odezvy s počtem nánosů.



Obr. 38: Voltampérové charakteristiky vzorků připravených z kompozic a) K1, b) K2, c) K3, d) K4 pro studii aditivity vrstev. Černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi, zbylé křivky odpovídají odezvě vzorků při ozáření UV lampou. Pro jednotné zobrazení a možnost porovnání vlastností kompozic mezi sebou, jsou grafy ve stejném měřítku. Naměřené hodnoty v grafech (a) a (b) jsou výrazně nižší, proto jsou do nich vloženy přiblížení.

Obr. 39 znázorňuje chronoampérické charakteristiky připravených fotoanod, jejichž vrstvy byly nanášeny na FTO substrát. Hodnoty fotoproudů byly měřeny za střídavého osvětlení UV lampou a při konstantním napětí 1 V.

U fotoanod připravených z kompozice K1 (Obr. 39 a) byl pozorován nejvyšší generovaný fotoproud v hodnotě  $300 \mu\text{A}$  u dvou nanášených vrstev. Pokles odezvy v závislosti na počtu deponovaných vrstev je možné pozorovat u kompozice K2 (Obr. 39 b), kde je nejvyšší hodnota fotoprodu ( $80 \mu\text{A}$ ) pozorována u jedné vrstvy. Nárůst odezvy v závislosti na počtu deponovaných vrstev je zřetelný u kompozice K3 (Obr. 39 c) a K4 (Obr. 39 d). Kompozice K3 také poskytla fotoanody s obecně nejvyšší fotoelektrochemickou odezvou, kde u vzorku se čtyřmi deponovanými vrstvami tato hodnota činila přibližně  $600 \mu\text{A}$ .



Obr. 39: Chronoampérická charakteristika vzorků připravených z kompozic K1 (a), K2 (b), K3 (c) a K4 (d) pro studii aditivity vrstev (1–4 vrstvy), při konstantním napětí 1 V a ozáření UV lampou proti čistému FTO sklu za střídavého osvětlení UV lampou v intervalech 10 sekund po dobu jedné minuty, následně byly vzorky vystaveny kontinuálnímu osvětlení po dobu dalších 60 sekund. Pro jednotné zobrazení a možnost porovnání vlastností kompozic mezi sebou, jsou grafy ve stejném měřítku. Naměřené hodnoty v grafu (b) jsou výrazně nižší, proto je do něj vloženo přiblížení.

### 5.3 XRD analýza

U této metody bylo za cíl kladeno určení krystalické struktury připraveného materiálu. Analyzovány byly kompozice v práškové formě. Jednalo se o prášky získané buď sušením nebo žiháním zásobního roztoků kompozic určených pro imobilizaci tenkých vrstev. Sušením byly získány prášky, kterých difrakční spektra měli odrážet složení kompozic před kalcinací. Žihané vzorky tedy zachycují strukturu materiálu na připravených fotoanodách.

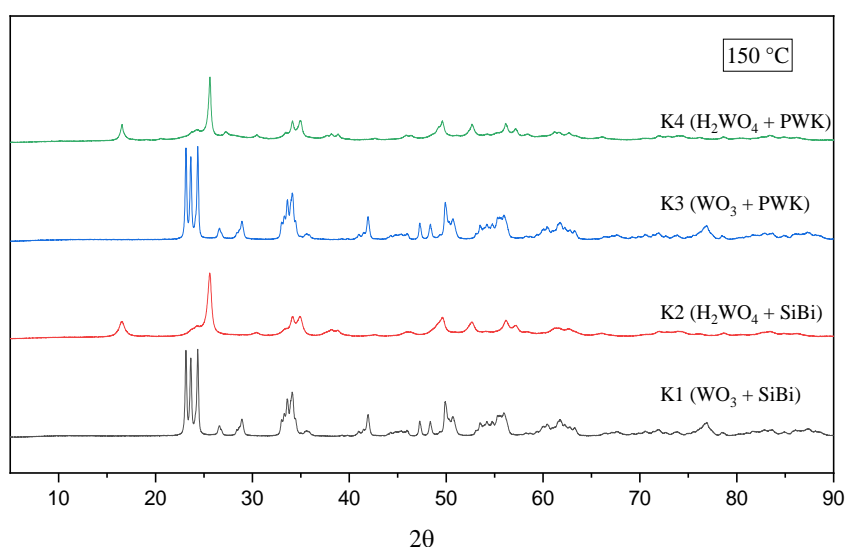
Na Obr. 40 jsou zobrazeny difrakční spektra sušených kompozic při teplotě 150 °C. U vzorků kompozic K2 a K4, u kterých byla jako prekurzor použita  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , difrakční spektrum odpovídalo kosočtverečné struktuře  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , jehož struktura je ilustrována také na Obr. 1 a.



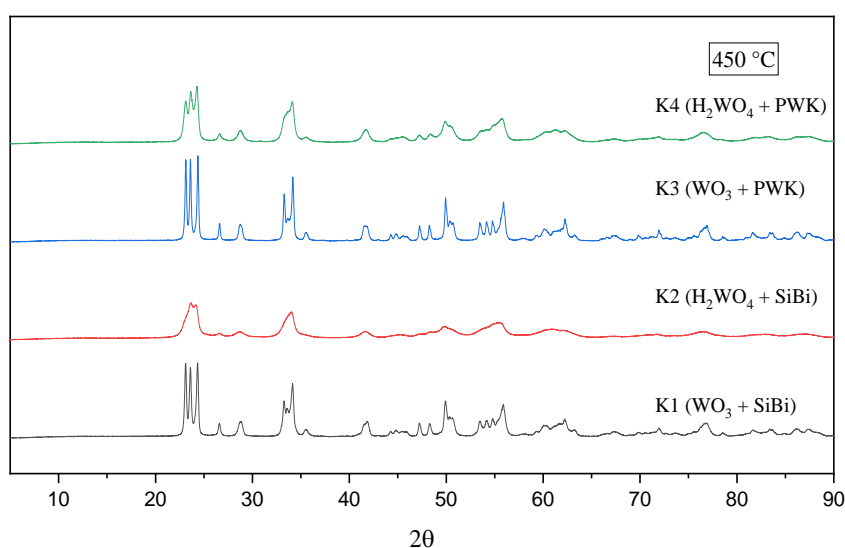
Kompozice K1 a K3 obsahující  $\text{WO}_3$  jako prekurzor vykazaly přítomnost jednoklonné a v menším zastoupení i trojklonné soustavy tohoto oxidu.

Difrakční spektra kalcinovaných vzorků jsou vyobrazena na Obr. 41. Po žíhání všech vzorků při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  byla analýzou prokázána přítomnost monoklinického  $\text{WO}_3$ . Výskyt této struktury byl předpokládán u všech kalcinovaných vzorků podle studie [26–29], podle které dochází ke krystalizaci  $\text{WO}_3$  už při teplotě  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . U vzorku K3 byla potvrzena monoklinická struktura  $\text{WO}_3$  v stoprocentním zastoupení u žíhané formy. U vzorků K2 a K4 došlo k přeměně  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na monoklinický  $\text{WO}_3$ .

Dále byla ve vzorcích kompozic K1 a K2, kde bylo použité pojivo SiBi, očekávána přítomnost  $\text{SiO}_2$ , jeho výskyt ale difrakční analýzou nebyl prokázán jak u sušených, tak žíhaných vzorků. Podle práce [48], která se věnovala charakterizaci tohoto pojiva, se i po žíhání při vyšší teplotě jednalo o amorfnní strukturu.



Obr. 40: XRD spektra sušených kompozic při teplotě  $150\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin.



Obr. 41: XRD spektra kalcinovaných kompozic při teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodin.

## 6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navrhnout a zoptimalizovat kompozici pro přípravu  $\text{WO}_3$  fotoanod, potenciálně vhodnou pro materiálový tisk. Podle vlastností zkoumaných kompozic je žádoucí zvolit složení, které ve výsledku poskytne hybridní  $\text{WO}_3$  vrstvy, složené z krystalických nanočástic oxidu a amorfního pojiva.

Pro výběr vhodné kapalné formulace byl zkoumán vliv mletí částic prekurzoru na vlastnosti deponované vrstvy. Snímky z optického mikroskopu a SEM poskytly informace o struktuře vrstev na připravených fotoanodách a lze konstatovat, že vlivem mletí došlo k rozbití agregátů částic prekurzoru v nanášených disperzích. Kompozice K1 a K2 obsahující organokřemičitý kondenzát SiBi jako pojivo, poskytly kompaktní vrstvy, jejichž drsnost se snižovala s dobou mletí. Na snímcích vzorků připravených z kompozic K3 a K4 je možné pozorovat, že vrstvy byly ostrůvkovitěho charakteru. Čím delší bylo mletí, tím vzdálenější byly ostrůvky od sebe, vrstvy byly méně kompaktní a jejich drsnost stoupala. Profilometrická analýza prokázala, že PWK nebyla schopna při nanášení vrstev udržet menší shluky částic na povrchu substrátu tak efektivně, jako SiBi. Fotoelektrochemická odezva klesala se zvyšující se dobou mletí. Snižování generovaného fotoproudu lze vysvětlit tím, že mletím došlo k rozbití agregátů částic prekurzoru, jehož důsledkem je menší množství  $\text{WO}_3$  v aktivní vrstvě fotoanody. U vzorků připravených z kompozic K1 a K2 lze pokles odezvy vysvětlit také použitým pojivem. Shluky částic pokryly substrát rovnoměrně čímž se snížila drsnost povrchu. Možnost generovaného náboje migrovat z aktivního povrchu osvětleného UV zářením k vodivému substrátu a následně dál do obvodu byla omezená.

Dále byla zkoumána schopnost studovaných kompozic tvořit tlustší vrstvy při opakované imobilizaci na substrát. U vrstev připravených z kompozic, u kterých bylo použito pojivo SiBi, můžeme opět pozorovat více kompaktní povrch vrstev, jejichž tloušťka i drsnost se zvětšovala s každým nánosem. Lze pozorovat pokles odezvy v závislosti na zvyšujícím se počtu deponovaných vrstev. Toto chování lze odůvodnit použitím SiBi. Každá další depozice vyplnila už i tak malé póry mezi nanesenými shluky, čímž zabraňovala pohybu generovaného náboje z aktivního povrchu vrstvy k vodivému substrátu a pak dále do obvodu. U vrstev, u kterých byla jako pojivo použita PWK, došlo k zvyšování generovaného fotoproudu v závislosti na zvyšujícím se počtu vrstev. Lze to vysvětlit ostrůvkovitým charakterem vrstev, které nepokryly povrch substrátu homogenně a umožnili tak transport generovaného náboje k elektrodě.

V této práci se kyselina peroxowolframová prokázala jako funkční materiál, který ale neposkytuje kompaktní vrstvy. Z hlediska morfologie vrstev vykazovaly kompozice, kde bylo jako pojivo použito SiBi, nejnižší drsnost. Nicméně jejich odezva byla nízká. Nejlepší vlastnosti z hlediska fotoelektrochemické odezvy poskytla kompozice K3. Při žihání pojiva, použitého v této kompozici, došlo ke změně krystalové struktury na monoklinický  $\text{WO}_3$ , čímž se zvýšil obsah oxidu ve vrstvě.



## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] J. Y. Gan, X. H. Lu, and Y. X. Tong, "Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation," (in English), *Nanoscale*, Review vol. 6, no. 13, pp. 7142-7164, 2014, doi: 10.1039/c4nr01181c.
- [2] A. J. More *et al.*, "Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application," (in English), *Materials Letters*, Article vol. 134, pp. 298-301, Nov 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.07.059.
- [3] H. Hesková, "Příprava a vlastnosti oxidu wolframového vrstev zhotovených sol-gel procesem," ed, 2017.
- [4] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [5] J. Klikorka, *Obecná a anorganická chemie. 3. část*. Brno: Fakulta chemická VUT, 1995.
- [6] A. K. Nayak, S. Lee, Y. I. Choi, H. J. Yoon, Y. Sohn, and D. Pradhan, "Crystal Phase and Size-Controlled Synthesis of Tungsten Trioxide Hydrate Nanoplates at Room Temperature: Enhanced Cr(VI) Photoreduction and Methylene Blue Adsorption Properties," (in English), *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, Article vol. 5, no. 3, pp. 2741-2750, Mar 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b03084.
- [7] N. N. Greenwood, F. Jursík, and A. Earnshaw, *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993.
- [8] M. Neumann-Spallart and S. B. Sadale, "Photoelectrocatalysis with Drop-Cast Tungsten Trioxide Films," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. v. 13, pp. 127-131, 2010.
- [9] M. Fox, *Optical properties of solids*. New York: Oxford University Press, 2001.
- [10] M. Veselý, P. Dzik, and J. Zita, *Fotografické procesy: praktikum*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005.
- [11] M. Litter, "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems," *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. V. 23, no. 2, pp. 89-114, 1999.
- [12] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: molecules and systems*. Boston: Elsevier, 2003.
- [13] *Sol-gel science and technology : topics in fundamental research and applications*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [14] K. Jittavanich, C. B. Clemons, K. L. Kreider, M. Aljarrah, E. Evans, and G. W. Young, "Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique," (in English), *Chemical Engineering Science*, Article vol. 65, no. 23, pp. 6169-6180, Dec 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.09.001.
- [15] D. Quere, "Fluid coating on a fiber," (in English), *Annual Review of Fluid Mechanics*, Review vol. 31, pp. 347-384, 1999, doi: 10.1146/annurev.fluid.31.1.347.
- [16] "Processes of dip coating." [http://www.dip-coater.com/english/about\\_dip\\_coating.html](http://www.dip-coater.com/english/about_dip_coating.html) (accessed).
- [17] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, "SPIN COATING - ONE-DIMENSIONAL MODEL," (in English), *Journal of Applied Physics*, Article vol. 66, no. 11, pp. 5185-5193, Dec 1989, doi: 10.1063/1.343754.
- [18] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors: from flask to film," (in English), *Chemical Society Reviews*, Review vol. 40, no. 11, pp. 5406-5441, 2011, doi: 10.1039/c1cs15065k.
- [19] R. a. C. A. Das, "Fabrication and Properties of Spin-Coated Polymer Films," pp. 283-306, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-39715-3\_10.

- [20] J. Z. Ou *et al.*, "The anodized crystalline WO<sub>3</sub> nanoporous network with enhanced electrochromic properties," (in English), *Nanoscale*, Article vol. 4, no. 19, pp. 5980-5988, 2012, doi: 10.1039/c2nr31203d.
- [21] J. R. de Andrade, I. Cesarino, R. Zhang, J. Kanicki, and A. Pawlicka, "Properties of Electrodeposited WO<sub>3</sub> Thin Films," (in English), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Article vol. 604, no. 1, pp. 71-83, Nov 2014, doi: 10.1080/15421406.2014.968030.
- [22] I. Jakubis, "Tenké vrstvy oxidu wolframového pro elektrochromní součásti," ed, 2009.
- [23] S. M. Karadeniz, D. Tatar, M. Ertugrul, and A. E. Ekinici, "Structural, Optical and Electrochromic Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Versus Spin Coating Technique," (in English), *Spectroscopy and Spectral Analysis*, Article vol. 38, no. 9, pp. 2982-2988, Sep 2018, doi: 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)09-2982-07.
- [24] "General schematic of a spray pyrolysis deposition process." <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html> (accessed).
- [25] Kaplanová and M., *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010.
- [26] H. Uchiyama, S. Igarashi, and H. Kozuka, "Evaporation-Driven Deposition of WO<sub>3</sub> Thin Films from Organic-Additive-Free Aqueous Solutions by Low-Speed Dip Coating and Their Photoelectrochemical Properties," *Langmuir*, vol. vol. 32, no. issue 13, pp. 3116-3121, 2016.
- [27] T. Caruso *et al.*, "Thermally induced evolution of sol-gel grown WO<sub>3</sub> films on ITO/glass substrates," *Applied Surface Science*, vol. vol. 297, pp. 195-204, 2014.
- [28] M. Zlamal and J. Krysa, "Photo-electrochemical properties of WO<sub>3</sub> particulate layers," (in English), *Catalysis Today*, Article; Proceedings Paper vol. 252, pp. 162-167, Sep 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.10.032.
- [29] C. L. Wu, C. K. Wang, C. K. Lin, S. C. Wang, and J. L. Huang, "Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process," (in English), *Surface & Coatings Technology*, Article vol. 231, pp. 403-407, Sep 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.061.
- [30] T. Vidmar, M. Topič, P. Džik, and U. Opara Krašovec, "Inkjet printing of sol-gel derived tungsten oxide inks," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. vol. 125, pp. 87-95, 2014.
- [31] C. Costa, C. Pinheiro, I. Henriques, and C. A. T. Laia, "Inkjet Printing of Sol-Gel Synthesized Hydrated Tungsten Oxide Nanoparticles for Flexible Electrochromic Devices," (in English), *Acs Applied Materials & Interfaces*, Article vol. 4, no. 3, pp. 1330-1340, Mar 2012, doi: 10.1021/am201606m.
- [32] V. C. Ferrari, I. S. Dupim, V. Sousa, and F. L. Souza, "Photoactive multilayer WO<sub>3</sub> electrode synthesized via dip-coating," (in English), *Ceramics International*, Article vol. 44, no. 18, pp. 22983-22990, Dec 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.097.
- [33] Y. S. Fan, X. L. Xi, Y. S. Liu, Z. R. Nie, Q. H. Zhang, and L. Y. Zhao, "Growth mechanism of immobilized WO<sub>3</sub> nanostructures in different solvents and their visible-light photocatalytic performance," (in English), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Article vol. 140, p. 9, May 2020, Art no. 109380, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109380.
- [34] J. M. Ma *et al.*, "Topochemical Preparation of WO<sub>3</sub> Nanoplates through Precursor H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Their Gas-Sensing Performances," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, Article vol. 115, no. 37, pp. 18157-18163, Sep 2011, doi: 10.1021/jp205782a.
- [35] M. T. Zahoor *et al.*, "Tungsten oxide multifunctional nanostructures: Enhanced environmental and sensing applications," (in English), *Materials Chemistry and*

- Physics*, Article vol. 221, pp. 250-257, Jan 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.09.034.
- [36] Karasová and A., "Optická (světelná) mikroskopie," Nistor and A., Eds., 20202-05-15 ed, p. [https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8\\_cFAA.pdf?redirected](https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected).
- [37] K. R. Gilmour, S. J. Paul, M. R. Boyd, M. T. J. Ashbridge, and A. G. Leacock, "Modified 2D stylus profilometry and its application to frictional analyses in sheet metal forming operations," (in English), *Tribology International*, Article vol. 32, no. 10, pp. 553-558, Oct 1999, doi: 10.1016/s0301-679x(99)00085-7.
- [38] D.-H. a. C. N. G. Lee, "Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer," *Measurement Science & Technology - MEAS SCI TECHNOL*, vol. 23, 2012, doi: 10.1088/0957-0233/23/10/105601.
- [39] P. Klouda, *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003.
- [40] J. Barek, F. Opekar, and K. Štulík, *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005.
- [41] Kubínek and Roman, Vůjtek and Milan, Eds. *Elektronová mikroskopie*, 1 ed. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [42] D. McMullan, "Scanning electron microscopy 1928–1965," *Scanning*, vol. 17, no. 3, pp. 175-185, 1995, doi: 10.1002/sca.4950170309.
- [43] Joy and D. C. "Scanning electron microscope." Encyclopædia Britannica, inc. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (accessed).
- [44] I. K. Robinson and D. J. Tweet, "Surface X-ray diffraction," *Reports on Progress in Physics*, vol. vol. 55, no. issue 5, pp. 599-651, 1992.
- [45] P. Gao, Q. Tong, J. Lv, Y. Wang, and Y. Ma, "X-ray diffraction data-assisted structure searches."
- [46] M. Kot, "In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO<sub>2</sub>-based RRAM," 2014.
- [47] C.-L. Wu, C.-K. Wang, C.-K. Lin, S.-C. Wang, and J.-L. Huang, "Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process," *Surface and Coatings Technology*, vol. vol. 231, pp. 403-407, 2013.
- [48] T. Svoboda, "Příprava a vlastnosti organokřemičitých pojiv pro nanočásticové vrstvy oxidu titaničitého," ed, 2017.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Vysvětlení zkratky
$E_g$	šířka zakázaného pásu
vb	valenční pás (valence band)
cb	vodivostní pás (conduction band)
$h^+$	díra
$e^-$	elektron
$OH^\bullet$	hydroxylový radikál
$O_2^{\bullet-}$	superoxidový radikál
UV	ultrafialové záření
$U_V$	napětí vložené
$U_P$	napětí polarizační
$I$	proud
$R$	odpor
$\lambda$	vlnová délka
$WO_3$	oxid wolframový
$WO_3 \cdot H_2O$	tungstit
$WO_3 \cdot 2H_2O$	meymacit
$H_2WO_4 \cdot H_2O$	hydrotungstit
$SnWO_4$	wolframan cínatý
$(NH_4)_2WO_4$	wolframan amonný
$Na_2WO_4 \cdot H_2O$	hydrát wolframanu sodného
$WOCl_4$	oxytetrachlorid wolframu
$H_2WO_4$	kyselina wolframová
$HClO_4$	kyselina chloristá
$TiO_2$	oxid titaničitý
$SiO_2$	oxid křemičitý
PWK	kyselina peroxowolframová
SiBi	organokřemičitý kondenzát (Silica binder)
PANI	Polyanilín
ITO	Indiem dopovaný oxid cíničitý (Indium tin oxide)
PET/ITO	PET folie s vrstvou indiem dopovaného oxidu cíničitého
FTO	Fluorem dopovaný oxid cíničitý (Fluorine doped tin oxide)
RMS	Střední kvadratická odchylka (Root mean squared)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy)
XRD	Rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)