



# 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 VLASTNOSTI OXIDU WOLFRAMOVÉHO VRSTEV ZHOTOVENÝCH SOL-GEL PROCESEM

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TUNGSTEN DIOXIDE LAYERS FABRICATED BY THE SOL-GEL  
PROCESS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Helena Hesková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1171/2016  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Helena Hesková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Příprava a vlastnosti oxidu wolframového vrstev zhotovených sol-gel procesem

### Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o WO<sub>3</sub> fotoaktivních vrstvách.
2. Navrhněte materiály a procesy pro zhotovení WO<sub>3</sub> vrstev sol-gel procesem.
3. Prostudujte a optimalizujte proces ovrstvení a mineralizace.
4. Prostudujte fyzikální a chemické vlastnosti připravených vrstev.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

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

-----  
Helena Hesková  
student(ka)

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

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

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

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá optimalizací procesu zhotovením WO<sub>3</sub> vrstev metodou sol-gel a jejich vlastnostmi. Bylo připraveno několik roztoků solů, které byly nanášeny na substrát metodou spin-coating a drop-casting. Nanesené vrstvy byly žháný při teplotě 450°C do úplné degradace polymerní matrice obsažené v solu. Struktura vrstev byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, jejich složení pomocí rentgenové difrakce a pomocí profilometrie byla určena jejich tloušťka. Vlastnosti připravených vrstev byly zkoumány prostřednictvím fotoelektrochemického měření.

## **ABSTRACT**

This work deals with the optimization of the preparation process of WO<sub>3</sub> layers by the sol-gel method and their properties. Several precursor solutions were prepared which were applied to the substrate by spin-coating and drop-casting. The deposited layers were annealed at 450°C until complete degradation of the polymer matrix contained in the precursor. The structure of the layers was observed by scanning electron microscopy, their composition by the X-ray diffraction and their thickness was determined by profilometry. The properties of the prepared layers were also investigated by photoelectrochemical measurements.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Oxid wolframový, metoda sol-gel, příprava tenkých vrstev

## **KEY WORDS**

Tungsten trioxide, sol-gel proces, thin layers preparation

HESKOVÁ, H. *Příprava a vlastnosti oxidu wolframového vrstev zhotovených sol-gel procesem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 37 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

*Poděkování:*

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

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>6</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>7</b>
2.1 Oxid wolframový .....	7
2.1.1 Pásová charakteristika polovodičů .....	7
2.1.2 Fotokatalýza .....	8
2.1.3 Elektrochromní jev .....	9
2.2 Současný stav řešené problematiky .....	10
2.3 Použité analytické metody .....	12
2.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	12
2.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	13
2.3.3 Profilometrická analýza .....	13
2.3.4 Fotoelektrochemická charakteristika .....	14
<b>3 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>16</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>17</b>
4.1 Chemikálie a použítá zařízení .....	17
4.1.1 Chemikálie .....	17
4.1.2 Přístroje a pomůcky .....	17
4.1.3 Software .....	17
4.2 Příprava zásobního roztoku prekursoru .....	18
4.3 Postup optimalizace procesu ovrstvování .....	18
4.3.1 Zkoumání schopnosti polymerů síťovat .....	18
4.3.2 Příprava solu pro nanášení na substrát .....	18
4.3.3 Nanášení tenkých vrstev WO <sub>3</sub> .....	19
4.4 Charakterizace vrstev .....	21
4.5 Fotoelektrochemické měření .....	21
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>22</b>
5.1 Vzhled WO <sub>3</sub> vrstev .....	22
5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie vybraných vzorků .....	23
5.3 Rentgenová difrakční analýza .....	26
5.4 Profilometrická analýza vybraných vzorků .....	28
5.5 Fotoelektrochemická analýza vybraných vzorků .....	31
<b>6 ZÁVĚR</b> .....	<b>34</b>
<b>7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>35</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>37</b>

## 1 ÚVOD

$\text{WO}_3$  povrchy můžou být použity jako aktivní vrstvy ve velkém rozsahu elektrochemických zařízení nebo jako katalyzátory při fotokatalytickém rozkladu organických polutantů. Zkoumání fotokatalytické aktivity závisí i na složení prekursoru  $\text{WO}_3$  a jeho nanášení na pevný substrát. Příprava prekursoru 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 způsoby zpracování roztoků pro výrobu těchto povrchů je k dispozici široká škála cest. Tyto metody příprav povrchů můžou použít celou řadu prekursorů. Tato práce se zaměřuje na chemické způsoby příprav  $\text{WO}_3$  sol-gelové formulace, aplikaci tenkých vrstev na substráty a jejich vlastnosti.

Sol-gel metoda je velmi jednoduchá, účinná a cenově dostupná. Mezi její výhody patří jednoduché provedení, snadné přilnutí filmů k substrátu a může být využita pro pokrytí substrátů, které mají složitý povrch nebo velkou povrchovou plochu. Výraznou nevýhodou ale je, že tepelné zpracování za účelem odstranění hydroxylových a organických funkčních skupin je několik stovek stupňů celsia, což limituje možnost výběru substrátu, který musí být tepelně stabilní.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Oxid wolframový

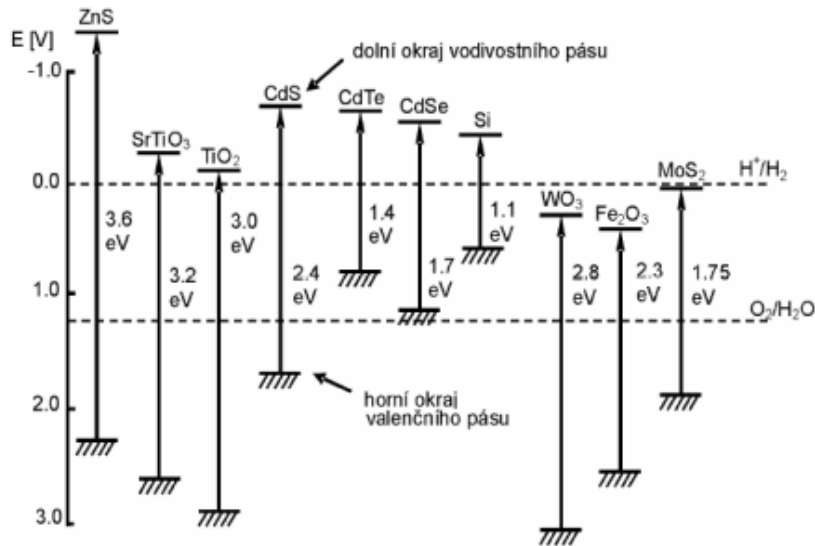
Oxid wolframový je chemická sloučenina obsahující kyslík a přechodný kov wolfram. Získává se jako meziprodukt při výrobě wolframu z jeho minerálů, kdy wolframové rudy reagují s alkáliemi při vzniku  $\text{WO}_3$ . Oxid wolframový se v přírodě vyskytuje ve formě hydrátů, například tungstitu  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , meymacitu  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a hydrotungstitu  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , který se od monohydrátu liší dvěma interkalovanými molekulami vody mezi vrstvami. Tato citronově žlutá prášková sloučenina je ale častěji nazývána kyselinou wolframovou [1]. Atomy wolframu s elektronovou konfigurací valenční sféry  $6s^2 5d^4$  jeví výraznou snahu stabilizovat se 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 [2].

Krystalová struktura  $\text{WO}_3$ , je závislá na teplotě. Při teplotách nad  $740^\circ\text{C}$  je tetragonální, v rozmezí teplot  $330^\circ - 740^\circ\text{C}$  je kosočtvercová. Nejběžnější vyskytující se struktura  $\text{WO}_3$  je ale monoklinická ( $17^\circ - 330^\circ\text{C}$ ). 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 [1] [3].

Pro zkoumání fotokatalytických vlastností je potřebné znát charakter daného oxidu jako polovodiče.  $\text{WO}_3$  je polovodič typu N, kterého hodnota zakázaného pásu je 2.7 eV. Tato hodnota byla pro polykrystalické materiály (pro tenké filmy) změřena při laboratorní teplotě a činila 2.6 eV. U tenkých vrstev hodnota pozice vodivostního pásu závisí na způsobu přípravy [4].

#### 2.1.1 Pásová charakteristika polovodičů

V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy (viz. Obr. 1). 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 [5].



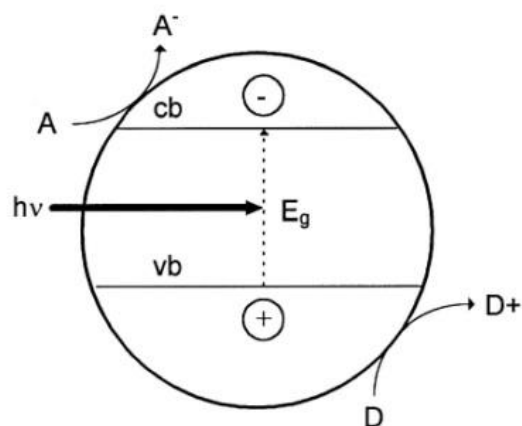
Obr. 1: Energetický diagram vybraných polovodičů. Převzato z [5]

### 2.1.2 Fotokatalýza

Jako fotokatalytické reakce se označují procesy, které probíhají na povrchu polovodičů. V průběhu fotokatalytické reakce dochází k chemické transformaci látek. Pro tu je nezbytné záření vhodné vlnové délky a fotokatalyzátor. 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 fotoproduktem. Na povrchu fotokatalyzátoru pak probíhají současně redukční i oxidační procesy [6].

Jak už bylo zmíněno v kapitole 2.1.1, polovodiče jsou charakterizovány elektronovými strukturálními 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 popisuje rozdíl energií mezi hranami vodivostního a valenčního pásu.. Když katalyzátor (Obr. 2) absorbuje záření (foton), jehož energie je vyšší nebo rovna šířce zakázaného pásu polovodiče, elektron je excitován z valenčního do vodivostního pásu a dojde k vytvoření díry ( $h^+$ ) ve valenčním pásu. Může dojít k rekombinaci páru elektron ( $e^-$ ) a díra ( $h^+$ ) a to na povrchu nebo uvnitř částice. Energie, která se uvolní během rekombinace, je disipována 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) nižší, než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic. K redukcí bude docházet, pokud je energie na spodním okraji valenčního pásu (vb) větší než redukční potenciál redukováných částic [7].

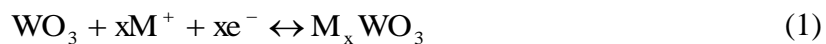




Obr. 2: Zjednodušený diagram znázorňující průběh heterogenního fotokatalytického procesu na ozářeném polovodiči. Převzato z [7]

### 2.1.3 Elektrochromní jev

Elektrochromismus je založen na faktu, že látka může vlivem změny svého složení měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast a dále na principu interkalačních sloučenin, tj. že látka může měnit své složení pomocí inzerce atomů, nebo molekul, aniž by se výrazně změnila její krystalografická struktura. 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:

- Přítomnost barevných center, které zajišťují optickou absorpci ve viditelné části světla.
- Směsná tj. iontová a elektronová vodivost, která je nezbytná k udržení elektronegativity.
- Krystalografická struktura umožňující elektrochemickou interkalaci atomů nebo iontů hosta do hostitele [8].

## 2.2 Současný stav řešené problematiky

### *Sol-gel proces*

Sol-gel proces je technologií umožňující produkci gelů, skel a keramických materiálů hydrolýzou a kondenzací vhodných kovových alkoholátů. Stručně jej lze popsat jako způsob přípravy skelných a keramických materiálů cestou chemické polymerace. 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  $\text{WO}_3$  [9].

### *Depozice $\text{WO}_3$ vrstev a jejich vlastnosti*

V následující kapitole se budeme zabývat současnými trendy depozice tenkých vrstev  $\text{WO}_3$ . Pro depozici tenkých vrstev  $\text{WO}_3$  se používá několik metod, mezi nejvyužívanější fyzikální metody patří vakuové napařování a naprašování, mezi chemické můžeme zařadit elektrodepozici, dip-coating, drop-casting nebo spin-coating. V diskontinuálních procesech nanášení vrstev jako je například spin-coating, je nutné využít cykly nanášení a žihání pro dosažení žádané tloušťky. Ukázalo se, že teplota a délka výpalu mají vliv na konečnou strukturu vrstvy.

Jednou ze studií zabývajících se vlastnostmi a přípravou tenkých vrstev  $\text{WO}_3$  je [10]. Jako prekurzor byl použitý roztok kyseliny wolframové (dále jen  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) připravené okyselením roztoku wolframanu sodného v koloně iontoměničové pryskyřice. Vrstvy byly nanášeny pomocí fyzikální metody elektrodepozice, kde byl substrát namáčen v roztoku prekurzoru po dobu dvacet sekund. Pro zvýšení tloušťky filmu bylo namáčení opakováno pět až osm krát. Depozice se prováděla na substrát z germania, na který byl během doby celého namáčení aplikován negativní potenciál. Jako protielektroda byla použita molybdenová deska. Tyto vrstvy sice nebyly žihány, nicméně byl použitý proces depozice zajímavý.

Uchiyama, Igaraki a Kozuka využili pro přípravu tenkých vrstev metodu low speed dip-coating. Tato práce se věnovala i vlivu pH prekurzoru na vlastnosti výsledné vrstvy. Zjistilo se, že rozpustnost sloučenin wolframu klesá s klesajícím pH, kdy dojde k vysrážení hydrátu oxidu wolframového a hydrátu kyseliny wolframové. Roztok prekurzoru byl připraven rozpuštěním  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  v 36% roztoku HCl při  $60^\circ\text{C}$ . Následně byl nanášen na substrát FTO sklo, sušen 12 hodin při teplotě  $100^\circ\text{C}$ . Byla připravena série vzorků, které byly žihány v rozmezí teplot 200 –  $700^\circ\text{C}$ . Tloušťka vrstev se snižovala se zvyšující se rychlostí vytahování substrátu z roztoku prekurzoru a zvětšovala se stoupající teplotou výpalu. Připravené filmy byly homogenní a ve vzorcích připravených při teplotách 400-  $700^\circ\text{C}$  se prokázala přítomnost monoklinického  $\text{WO}_3$ . Vzhled vrstev závisel na pH prekurzoru a teplotě žihání. Homogenní filmy s hladkým povrchem byly získány z roztoků s pH 3,6-4,4. Filmy  $\text{WO}_3$  zahřáté na teplotu  $500^\circ\text{C}$  vykazovaly fotoanodickou odezvu a dobrou fotoelektrochemickou stabilitu ve vodných roztocích [11].

Autoři Caruso a kolektiv, zkoumali vliv teploty žihání na strukturní vlastnosti vrstev  $\text{WO}_3$ . Pro depozici využili metodu spin-coating a jako substrát bylo použito ITO sklo. Prekurzor byl

připraven rozpuštěním  $\text{WOCl}_4$  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 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, až se při 700°C stal dominantním vznik wolframanu nad oxidem. Tento jev byl ovlivněn tloušťkou vrstvy. V tenčích vzorcích připravených jednovrstvou depozicí, byla tvorba wolframanu kompletní, zatímco v tlustších vrstvách (třívrstvá depozice) je přítomen i  $\text{WO}_3$  [12].

Přípravu tenkých vrstev  $\text{WO}_3$  pomocí sol-gel metody využili autoři literatury [4]. Vzorky byly připraveny nanesením prekurzoru, který obsahoval PEG300 a rozpuštěnou  $\text{H}_2\text{WO}_4$  v 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , metodou drop-casting. Jako substrát bylo použité FTO sklo. Elektrody byly připravené v 5 cyklech nanesení solu na substrát a žiháním při teplotě 500°C. Teplota finálního výpalu byla 520°C. Substrát byl během celého procesu udržován v horizontální poloze. Rentgenová difrakce prokázala přítomnost polykrystalických a monoklinických filmů. Filmy měly tloušťku 2,5  $\mu\text{m}$  a nízkou drsnost. Snímky ze SEM ukázali, že vznikla rovnoměrná vrstva  $\text{WO}_3$ . Tato skutečnost poukazuje na fakt, že polymerní matrice podléhá bezproblémové dekompozici. Fotoelektrochemické vlastnosti byly zkoumány v prostředí elektrolytu 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , ve které je  $\text{WO}_3$  stabilní. Potenciodynamické skenování pod pravoúhlým sektem monochromatického osvětlení ukazuje, že nástup fotoproudu byl dosažen v oblasti kolem 0,2 V proti SCE a své maximum ustálilo v oblasti 1 V. Při potenciálu menším jako 0,2 V, byla pozorována interkalace vodíku do krystalické struktury  $\text{WO}_3$ , což vedlo k modrému zbarvení  $\text{WO}_3$  vrstvy.

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 přidán surfaktant F-127. Vzniklý sol byl míchán hodinu do vzniku čirého roztoku a následně byl odstředivě nanesen na čistý ITO povrch. Tyto vrstvy se nechali schnout při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin, dvě hodiny byly žihány při teplotě 190°C a následně při 300, 350 nebo 400°C po dobu dalších dvou hodin. Strukturní analýza ukázala, že vzorky žihané při teplotě 300°C byly amorfni. Krystalizace  $\text{WO}_3$  filmů byla pozorována při teplotách výpalu vyšších než 350°C včetně. Amorfni formy  $\text{WO}_3$  filmů ale vykazovali lepší elektrochromní vlastnosti než jeho krystalické formy [13].

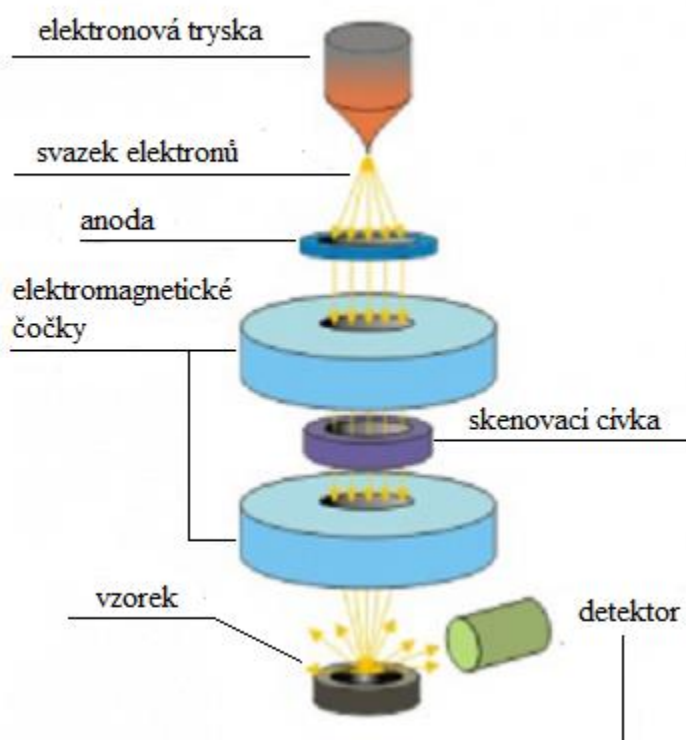
Sol-gel metoda byla použita i při přípravě inkoustů pro inkoustový tisk. Příprava inkoustu zahrnovala syntézu solu přidáním rozpouštědla, propan-2-olu nebo směsi propan-2-olu a 2-propoxyethanolu, k peroxowolframové kyselině. Adice alkoholu vedla k polymeraci kyseliny. Tyto inkousty byly následně nanášené na substrát, FTO sklo, pomocí tiskárny Dimatix Material Printer Series 2800. Funkčnost těchto transparentních vrstev byla úspěšně demonstrována v elektrochromním zařízení [14]. Jiná studie zkoumala syntézu nanočástic oxidu wolframu sol-gelovou metodou za použití kovového wolframu jako prekurzoru. Tyto

nanočástice pak byly tištěny na ohybné PET/ITO elektrody pomocí inkoustového tisku za účelem vytvoření elektrochromních zařízení v pevném stavu [15].

## 2.3 Použité analytické metody

### 2.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronové mikroskopy využívají k zobrazování svazek pohyblivých elektronů. 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 usměrňují proud elektronů na zobrazovaný objekt [16]. Schéma přístroje je zobrazena na Obr. 3.



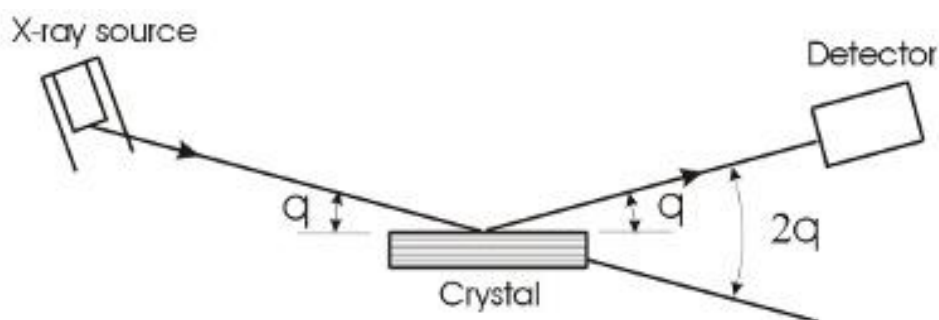
Obr. 3: Schématické znázornění rastrovacího elektronového mikroskopu, převzato z [17]

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 (Energy Dispersive Spectrometer - EDS) nebo podle vlnové délky (Wavelength Dispersive Spectrometer – WDS) [18].

### 2.3.2 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. Měřením uhlů a intenzity těchto difrakčních paprsků může krystalograf vytvořit trojrozměrný obraz hustoty elektronů uvnitř krystalu. Z této hustoty elektronů lze určit střední polohu atomů v krystalu, stejně jako jejich chemické vazby, jejich případný defekt a různé další informace. 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 [19] [20].



Obr. 4: Schéma symetrického skenování rentgenového difraktometru, vlevo se nachází zdroj rentgenového záření, které dopadá na krystalickou strukturu, vpravo se nachází jeho detektor, převzato z [21]

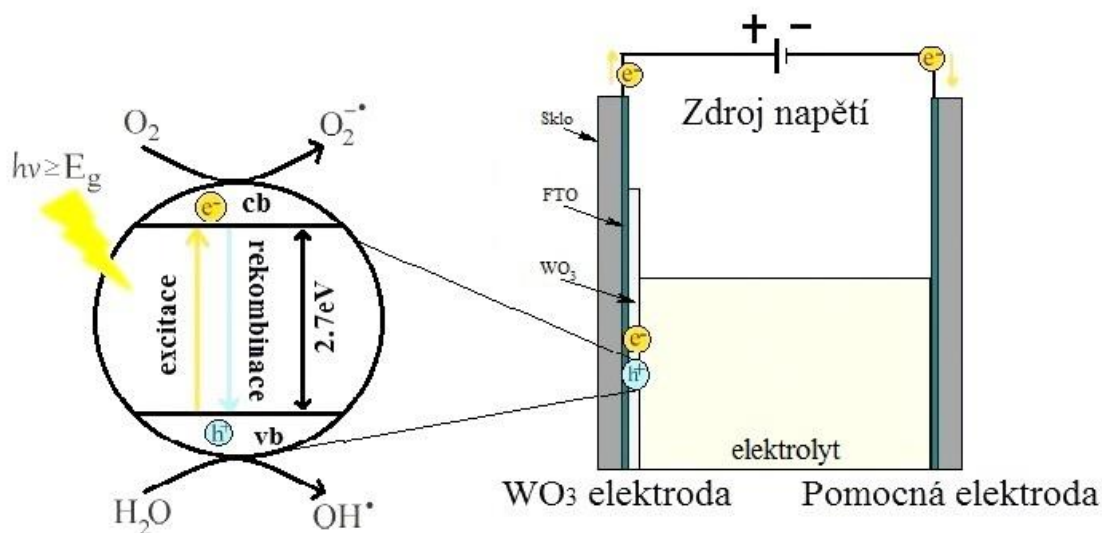
### 2.3.3 Profilometrická analýza

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 stanovovány 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. Profil je zaznamenán pohybem hrotu přímo po vzorku. U vzorku s nižší mechanickou pevností pak může dojít při měření k poškození povrchu z důvodu kontaktu s hrotem [22] [23]

## 2.3.4 Fotoelektrochemická charakteristika

### Fotoelektrochemický článek s $WO_3$ fotoanodou

Fotoelektrochemická charakteristika je založena na elektrochemické reakci. Probíhá tak, že do roztoku elektrolytu se vloží elektrody spojené s vnějším zdrojem o určitém napětí a dodává se světelná energie. Na elektrodách potom dochází k elektrochemickým reakcím mezi anodou a katodou, kde dochází k výměně náboje. Dochází k elektrolyze, při které je roztok elektrolytu rozkládán pomocí elektrického náboje [7]. Tento proces je znázorněn na Obr. 5. Dopadající světelná energie vytváří na povrchu  $WO_3$  volné elektrony a díry, které vyvolávají oxidační a redukční reakce molekul látek, které přicházejí do přímého kontaktu s jeho světlým aktivovaným povrchem. Oxidací naadsorbovaných OH skupin na dírách tak vzniká hydroxylový radikál  $OH^\bullet$  a redukcí kyslíku vzniká superoxidový radikál  $O_2^{\bullet-}$ . Princip tohoto jevu, fotokatalýzy, je popsán v kapitole 2.1.2.



Obr. 5: Fotoelektrochemický článek s  $WO_3$  fotoanodou, kde jako protielektroda bylo použité čisté FTO sklo a schéma procesu fotoaktivity  $WO_3$  vrstev

### Lineární voltametrie

Voltametrie je elektroanalytická metoda, při které se sleduje závislost proudu na potenciálu pracovní elektrody ponořené v elektrolytu. Potenciál se vkládá z vnějšího zdroje a u lineární voltametrie se lineárně mění s časem (roste či klesá). Záznam této závislosti nazýváme voltamogram. Elektrochemický článek – voltametrická cela se skládá z pracovní elektrody a referentní (srovnávací) elektrody, případně ještě z třetí, pomocné elektrody. Napětí ze zdroje vkládané na pracovní a referentní elektrodu je měřeno voltmetrem a proud procházející článkem je měřen ampérmetrem. Potenciál nepolarizovatelné referentní elektrody je konstantní a se změnou vkládaného napětí se mění pouze potenciál polarizovatelné pracovní elektrody. Podle Ohmova zákona platí výraz [24]:

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

Je-li v roztoku podpurný 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 [24] [25].

### ***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 [25].

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo prostudování současného stavu poznání o fotoaktivních vrstvách oxidu wolframového. Byly navrženy materiály a procesy pro zhotovení  $\text{WO}_3$  vrstev sol-gel procesem. Experimentální část práce se zabývá i fyzikálními a chemickými vlastnostmi připravených  $\text{WO}_3$  vrstev.

Je nutné podotknout, že záměrem bylo dosažení vrstev o největší možné tloušťce. Soly nanášené na substrát obsahovaly polymerní matrici, která měla za úkol usnadnit proces ovrstvování vytvořením filmu, který se nerozpustí po nanesení další vrstvy, čili bude aditivní. Účelem bylo získat zároveň tuhý stabilní film ještě před mineralizací. Tento záměr měl být dosažen použitím polymeru, který je schopný zesíťování při expozici UV záření za přítomnosti iniciátoru. Proces nanášení by byl tak kontinuální, bez opakování cyklu žíhání a dalšího nánosu.



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Chemikálie a použítá zařízení

#### 4.1.1 Chemikálie

- Kyselina wolframová  $\geq 99$  % (Sigma Aldrich)
- Peroxid vodíku 15 % (Penta)
- Polyethylénglykol 1000 (Lachema)
- Polyvinylpyrrolidon K15 (Fluka)
- Hydroxyethylcelulóza (Sigma Aldrich)
- Polyethylénglykol dimethakrylát (Sigma Aldrich)
- Modifikovaný Polyvinylalkohol (nekomerční, připravený v laboratoři)
- Acetopropionát celulózy (Sigma Aldrich)
- Polyvinylalkohol 18-88 roztok 20 hm % (Fluka)
- Polyvinylacetát (Druchema)
- Iniciátory: Irgacure 2959 (CIBA) a Benzoan sodný (Chemapol)
- Dowanol
- Destilovaná voda
- Neodisher<sup>®</sup> LM3 (Dr. Weigert)

#### 4.1.2 Přístroje a pomůcky

- Analytická váha Scaltec
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic
- Spin Coater KW-4A – Chemat Technology
- Zdroj UVB Vysokotlaková rtuťová výbojka OSRAM HQL 120 W
- Lampa (UV-A+B+C) Ultralight 80 BQL7
- 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 sestrojen 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
- Profilometr DiktakXT
- Rastrovací elektronový mikroskop
- Rentgenový difraktor Empyrean (Panalytical)

#### 4.1.3 Software

- Microsoft Office Word 2007
- Microsoft Office Excel 2007
- Vachar T 2.0
- Vision 64
- OriginPro verze 7.5

## 4.2 Příprava zásobního roztoku prekurzoru

Bylo připraveno 50 ml zásobního roztoku kyseliny peroxowolframové (dále jen PTA) rozpuštěním žluté práškové 2,4413g  $H_2WO_4$  v 15% peroxidu vodíku za stálého míchání po dobu 24 hodin. Výsledná koncentrace čirého bezbarvého zásobního roztoku činila  $0,19542 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

## 4.3 Postup optimalizace procesu ovrstvování

### 4.3.1 Zkoumání schopnosti polymerů síťovat

Pro zkoumání schopnosti síťovat při expozici UVB s přidavkem PTA byl proveden následující experiment s polymery PEGDMA a modifikovaného polyvinylalkoholu, připraveného samostatným postupem podle [26]. V případě přidavku PTA k m-PVA byl použitý roztok 10 hm% m-PVA s obsahem iniciátoru 3% na sušinu polymeru. Vytvořený roztok se nakápnul na hodinové sklíčko a byla pozorována schopnost polymeru síťovat i s přidavkem kyseliny. Stejný pokus byl proveden i s PEGDMA.

Síťování samotného polymeru m-PVA s přidavkem iniciátoru nastalo v průběhu několika sekund. S přidavkem PTA se tato schopnost výrazně snižovala. Zesíťování polymeru s přidavkem kyseliny nenastalo a nevytvořila se tak očekávaná vrstva gelu ani při těch nejmenších přidavcích. Byl pozorován vznik pěny, který indikoval rozklad PTA na kyslík a vodu. Polymer PEGDMA vytvořil pod UVB zářením pevný gel i s přidavkem PTA. Dále proto byla použita formulace s poměrem polymeru ke kyselině 1:4.

### 4.3.2 Příprava solu pro nanášení na substrát

Bylo připraveno celkem 11 roztoků solů, přičemž bylo použito 8 různých polymerů. Adice polymeru měla za úkol zvýšit viskozitu roztoku prekurzoru a umožnit tak přípravu rovnoměrných vrstev, které by měly dostatečnou adhezi k povrchu substrátu. Roztoky byly složeny z PTA a polymerní matrice.

Sol P1 obsahoval PEG1000. Pro přípravu P2 byl použit krystalický polymer PVP a voda. Pro snížení povrchového napětí byl k PVP a PTA přidán dawanol za vzniku nové formulace P2A. Sol P3 byl připraven přidáním HEC k PTA a  $H_2O$ . Nebylo možné vzniklou formulaci dál použít pro ovrstvování, protože HEC způsobila úplné ztuhnutí roztoku. Sol P4 obsahoval PEGDMA a Irgacure2959. Směs byla míchána na magnetické míchače až do rozpuštění iniciátoru.

V případě P5 byl použitý roztok 10 hm% m-PVA. Roztok solu P5H byl připraven stejným způsobem jako P5, ale po rozpuštění iniciátoru byla směs za stálého míchání odpařována. Výsledný objem tak činil  $\frac{1}{4}$  původního objemu. Formulace P5N byla připravená přidáním sušiny m-PVA přímo do PTA.

Sol P6 byl připraven jako roztok 5 hm% acetopropionátu celulózy (dále CAP) v PTA. Polymer se ale nerozpustil a nebyl použit dále. Jako iniciátor pro zesíťování polymeru (roztok 20 hm% PVA 18-88) byl v roztoku P7 použitý benzoan sodný. V posledním případě, formulace P8 obsahovala PVAc. Přesné složení připravených roztoků je zobrazeno v Tab. 1.

Tab. 1: Přehled složení roztoků solí

Formulace	Použitý polymer	Množství	Přídavek	Množství	$V_{PTA}$ [ml]	$C_{PTA}$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]
P1	PEG 1000	1,5 ml	H <sub>2</sub> O	1,5	1,5	0,0651
P2	PVP K15	1,5 g	H <sub>2</sub> O	1,5	3	0,1302
P2A	PVP K15	1,5 g	Dowanol	1,5	3	0,1302
P3	HEC	0,5 g	H <sub>2</sub> O	1,5	3	-
P4	PEGDMA	3 ml	Irgacure 2959	0,0903	0,25	0,0151
P5	10% m-PVA	3 ml	Irgacure 2959	0,0872	3	0,0977
P5H	10% m-PVA	3 ml	Irgacure 2959	0,0886	3	0,0977
P5N	sušina m-PVA	0,3 g	Irgacure 2959	0,0029	3	0,1954
P6	CAP	0,2497 g	-	-	5	-
P7	20% PVA 18-88	5 ml	benzoan sodný	0,06	10	0,1302
P8	PVAc	0,6 g	-	-	3	0,1954

### 4.3.3 Nanášení tenkých vrstev WO<sub>3</sub>

Jako substrát pro depozici solí bylo použité mikroskopové sklíčko (dále MS) neboli sodno-vápenaté sklo, nebo FTO (SnO<sub>2</sub>:F - vrstva oxidu cínového dopovaného fluórem) skla. Substráty byly ponořené do roztoku tenzidu Neodisher<sup>®</sup> LM3 a H<sub>2</sub>O (1:4) za působení ultrazvuku po dobu 15 minut. Následně byly opláchnuty v destilované vodě a osušeny proudem vzduchu. Byly využity dvě metody ovrstvování substrátu:

#### *Metoda rotačního lití (spin coating)*

Při metodě spin coating (dále jen SC) se substrát otáčel kolem své osy, která byla kolmá k natíranému povrchu. Pro získání rozhraní substrát-vrstva byla přes polovinu substrátu nalepena páska. Na střed odkryté části substrátu byl nanesen sol, který se vlivem odstředivé síly rozestřel po jeho ploše. Při rotaci substrátu docházelo k úletu přebytečného solí a případnému odpaření rozpouštědla. Parametry nastavení přístroje Spin Coater KW-4A pro nanášení tenkých vrstev jsou uvedeny v Tab. 2. Nanášené množství solí pro každou vrstvu činilo 70  $\mu$ 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

V případě nanášení vrstev solí P5H byla vytvořena řada vzorků, která obsahovala 1 až 5 vrstev daného. Řady vzorků P5 obsahovala 1 až 3 vrstvy. Mezi nanášením byl původní film zatvrzován pod zdrojem UVB záření. Na povrchu substrátu tak vznikla pevná vrstva, na kterou byla nanášena další. Stejným způsobem byla vytvořena řada 5 vzorků i pro P8, ale

ztuhnutí filmu bylo docíleno sušením proudem horkého vzduchu. Vrstvy obsahující m-PVA nanášené metodou SC nebyly ale při expozici UVB nijak poškozeny jevem, který byl pozorován při experimentu popsáném v kapitole 4.3.1.

Formulace P5N byla určena pro zkoumání nových expozičních podmínek dané vrstvy na substrátu. Vzorky připravené pomocí SC s jednou vrstvou P5N byly zatvrzovány pod UVB po dobu 10 minut. Zatvrzovaná vrstva byla rozpustná ve vodě. Další 4 vzorky byly zatvrzovány pomocí UVC záření po dobu 15 minut, vrstvy naneseného solu byly rovněž rozpustné ve vodě. Při depozici P7 byl využitý stejný postup jako při formulaci P5N a vrstvy byly též rozpustné.

Tab. 3: Depozice metodou rotačního lití

Formulace	Substrát	Počet vrstev	Expozice UV	Výpal	Vzhled vrstev
P1	FTO	1	-	450°C/ 30 min	Transparentní, nerovnoměrné
	MS	1	-	450°C/ 30 min	Zakalené, nerovnoměrné
P2	FTO	1	-	450°C/ 2 hod	Transparentní, zbytky po PVP
P2A	FTO	1 - 5	-	450°C/ 1 hod	Transparentní, rovnoměrné
P4	FTO	1	UVB	450°C/ 1 hod	Zakalené, nerovnoměrné
P4	MO	1	UVB	450°C/ 1 hod	Zakalené, nerovnoměrné
P5	FTO	1 - 3	UVB	450°C/ 1 hod	Transparentní rovnoměrné
	MS	1 - 5	UVB	450°C/ 1 hod	Transparentní rovnoměrné
P5H	FTO	1 - 5	UVB	450°C/ 1hod	Transparentní rovnoměrné
P5N	MS	1	UVB	-	Vrstvy rozpustné ve vodě
	MS	1	UVB+UVC	-	
P7	MS	1	UVB	-	Vrstvy rozpustné ve vodě
	MS	1	UVB+UVC	-	
P8	MS	1 - 5	-	450°C/ 1 hod	Transparentní, rýhované

### Metoda kapkového lití (drop-casting)

V případě metody drop-casting byl roztok solu nakápnutý na substrát a rozpouštědlo se nechalo spontánně vypařit. Tenhle způsob nanášení byl použitý při depozici solu P4, P5 a P5H. Nanášené množství jsou uvedeny v Tab. 4. Nová série vzorků P4 byla připravena z formulace, která obsahovala poměr kyseliny k polymeru 1:4. Celkem bylo připraveno 5 vzorků, s počtem vrstev 1 až 5, pipetováním 0,05 ml na to samé místo mikroskopického sklíčka, přičemž byla každá vrstva po nanesení zatvrzená pod UVB. Vzorky pak byly sušeny v sušárně při 70°C po dobu 60 minut a následně byly vypalovány při teplotě 450°C v horizontální poloze do úplné dekompozice polymerní matrice přidané k prekurzoru. Pro nanášení solu P5H se pomocí pásky vymezil povrch ve tvaru čtverce (Obr. 7/f).

Tab. 4: Depozice metodou kapkového lití

Formulace	Substrát	Nanesené množství [ml]	Počet vrstev	Expozice UV	Výpal	Vzhled vrstev
P4	MS	0,05	1 – 5	UVB	450°C/ 1hod	Krystalická vrstva
P5	MS	0,01	1	UVB	450°C/ 1hod	Neprůhledné, nerovnoměrné
P5H	FTO	0,05	1	UVB	450°C/ 1hod	Průhledné

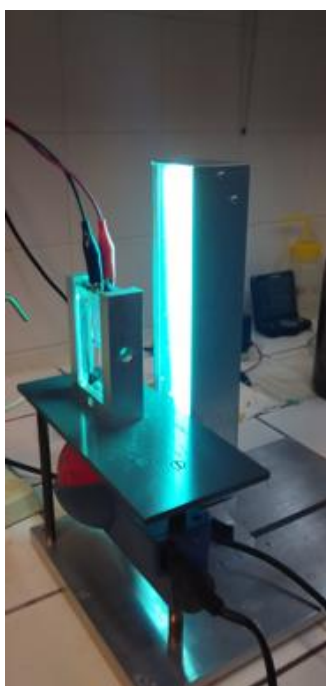
#### 4.4 Charakterizace vrstev

Tloušťka nanosených vrstev byla charakterizována profilometrickou analýzou pomocí profilometru DektakXT. Všechny vzorky byly měřené při identickém nastavení přístroje. Tyto parametry jsou uvedeny v Tab. 6. Měření tloušťky vrstev začalo přechodem měřícího 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. Struktura vrstev byla charakterizována pomocí SEM mikroskopie a jejich složení pomocí XRD analýzy.

#### 4.5 Fotoelektrochemické měření

Měření voltampérových charakteristik probíhalo pomocí programu Vachar T 2.0. Jako pracovní elektroda byl použit připravený vzorek, jako protielektroda bylo použito čisté FTO sklo. Aparatura na Obr. 6 dále obsahovala držák, na němž byla umístěna křemenná kyveta s elektrolytem 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , do které byl umístěn 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 osvit UV lampou Sylvania Lynx S11W s intenzitou ozáření okolo 1 mW/cm<sup>2</sup> (přesná hodnota byla kontrolována radiometricky) zobrazenou v Tab. 7 v kapitole 5.5.

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 osvit. Charakteristika byla proměřena za osvit UV lampy.

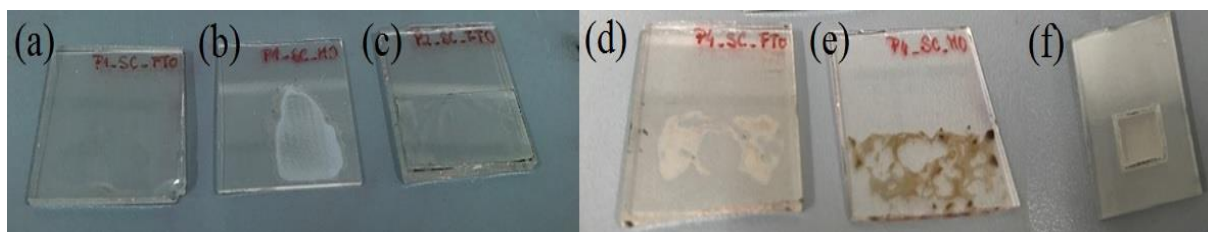


Obr. 6: Aparatura pro fotoelektrochemické měření obsahující držák s křemennou kyvetou obsahující elektrolyt 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , do které je umístěn článek spojený se zdrojem jednosměrného napětí. Jako pracovní elektroda byl použit připravený vzorek, jako protielektroda bylo použité čisté FTO sklo.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

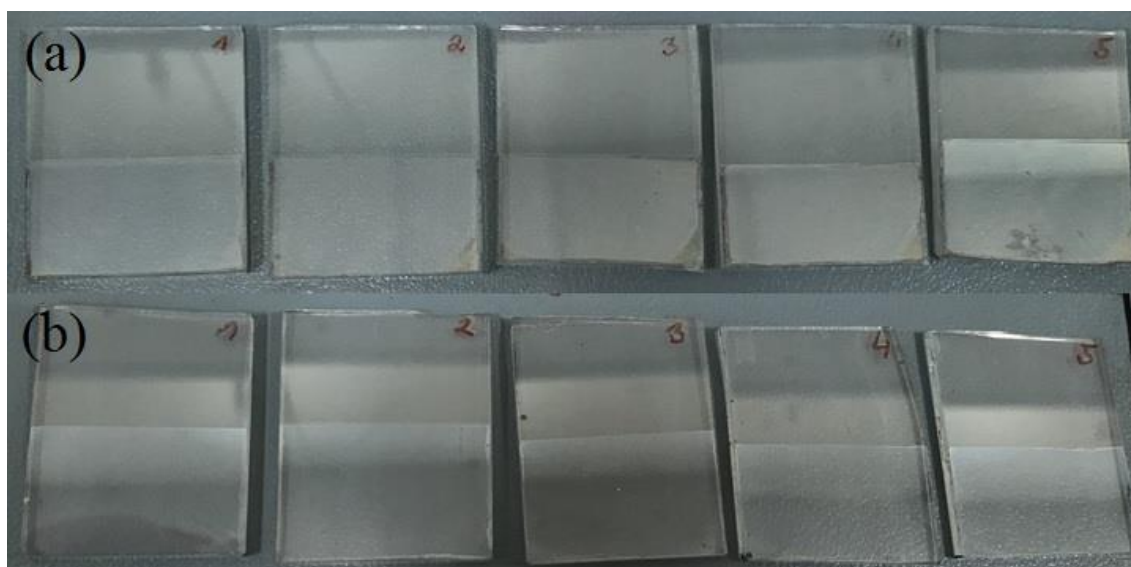
### 5.1 Vzhled $\text{WO}_3$ vrstev

Vzhled nanesených vrstev se pro jednotlivé formulace lišil. Vzorky připravené metodou spin-coating měli pokrýt určitý vymezený povrch. Jak je vidět na Obr. 7, nanesené vrstvy formulací P1 (a, b) a P4 (d, e) nevykazovaly dostatečnou smáčivost na substrátu a nepokryly požadovaný povrch. Vzorky se vrstvou připravenou ze solu P2 (c) byly transparentní a rovnoměrné, nicméně délka jejich výpalu byla 2 hodiny a nedošlo k úplné dekompozici polymerní matrice, která zanechala na okrajích černý povlak. Tyto formulace nebyly dále použity.

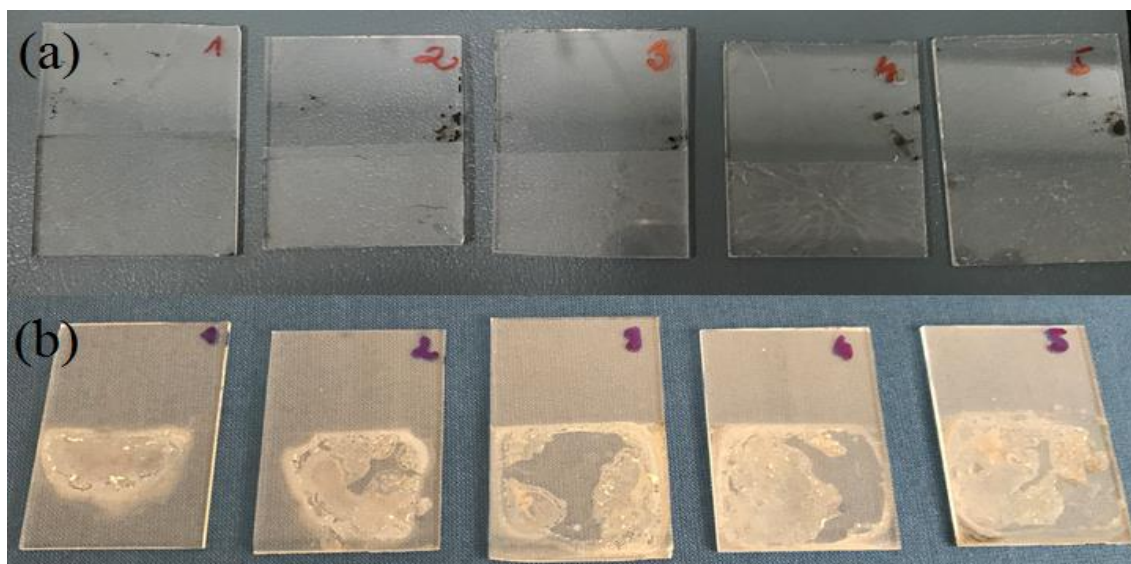


Obr. 7: Snímky vzorků jednovrstvého nánosu metodou spin-coating: formulace P1 na FTO (a), na MS (b); formulace P2 na FTO (c); sol P4 na FTO (d), na MS (e); sol P5H nanášený metodou drop-casting na FTO (f)

Rovnoměrných vrstev bylo dosaženo nanesením solů P2A a P5H na substrát FTO (Obr. 8). Vrstvy připravené ze solu P8 (Obr. 9/a) byly transparentní a na celém žádaném povrchu, ale při sušení horkým vzduchem se ztvrdnutím polyvinylacetátu vytvořili rýhy. Na vzorcích připravených metodou drop-casting za použití solu P4, se po vypálení vytvořili nerovnoměrně rozložené nažloutlé krystalky (Obr. 9/b), opět formulace P4 dostatečně nesmáčela povrch substrátu.



Obr. 8: Snímky série vzorků připravených metodou spin-coating (1 – 5 vrstev): formulace P2A na FTO (a), formulace P5H na FTO (b)

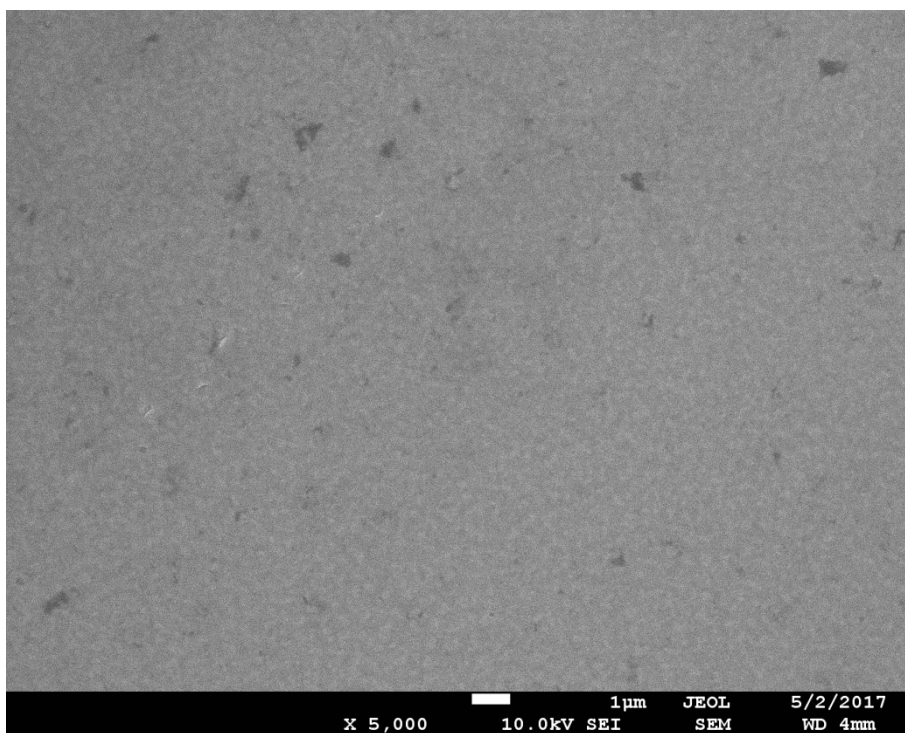


Obr. 9: Snímky série vzorků připravené metodou spin-coating (1 – 5 vrstev) za použití formulace P8 na MS (a) a série vzorků obsahujících 1 – 5 vrstev P4 nanesené metodou drop-casting na MS (b)

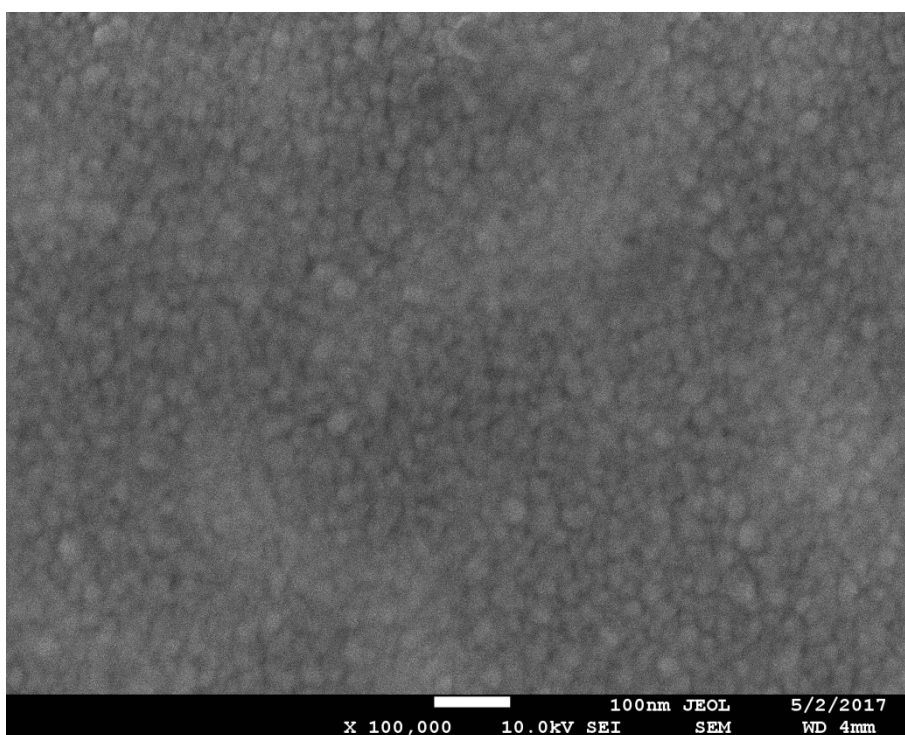
## 5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie vybraných vzorků

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu nám poskytly informace o struktuře připravených vrstev. Opět byly k analýze vybrány transparentní vzorky ze série P2A (Obr. 10 a Obr. 11) a P5H (Obr. 12 a Obr. 13) s pěti nánosy pomocí metody spin-coating. Při zvětšení 5000 krát je sledována topologie vzorku a při větším jeho mikrostruktura. Nosičem signálu jsou zde sekundární elektrony (SEI), urychlovací napětí je 10 kV a detektor SEI je umístěn 4 mm nad povrchem vzorku. Vrstvy se jeví být homogenní, při snímcích o zvětšení 5000 krát jsou pozorovány nečistoty. Při větším zvětšení je u obou vzorků pozorována porézní vrstva o přibližně stejné velikosti částic. Kvůli nepřesnému zaostření ale není možné určit, jestli se jedná o amorfni nebo krystalickou strukturu, nicméně autoři studie [13] pozorovali vznik krystalické struktury při teplotách výpalu 350°C a vyšší. Díky tomu můžeme předpokládat, že krystalická struktura  $\text{WO}_3$  vznikla i v námi připravených vrstvách.



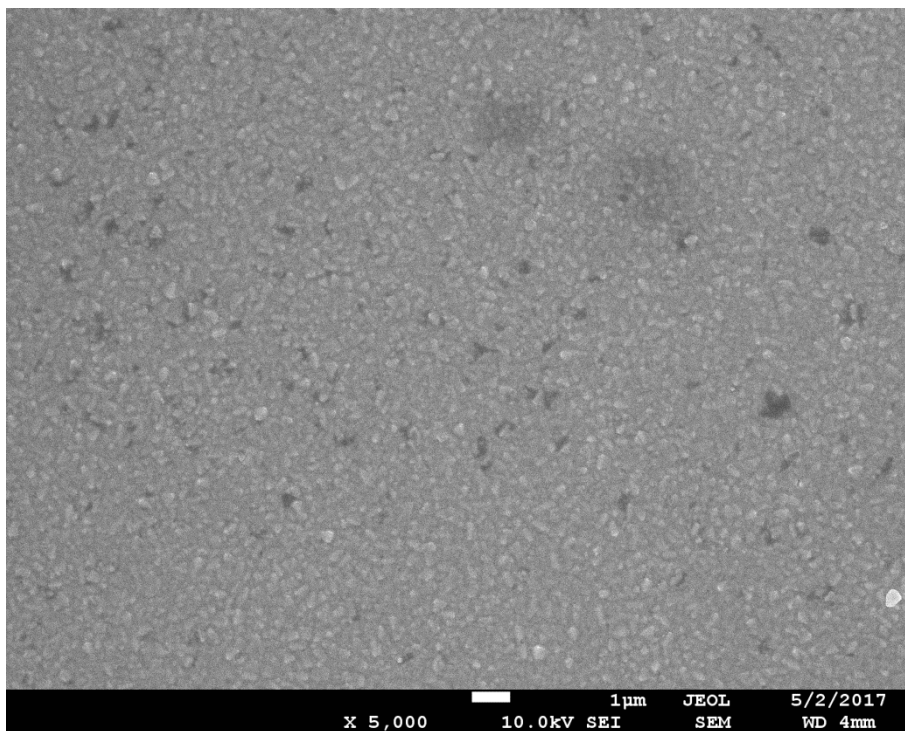


*Obr. 10: Snímek povrchu vzorku P2A s pěti nanesenými vrstvami na FTO substrátu se zvětšením 5000 x*

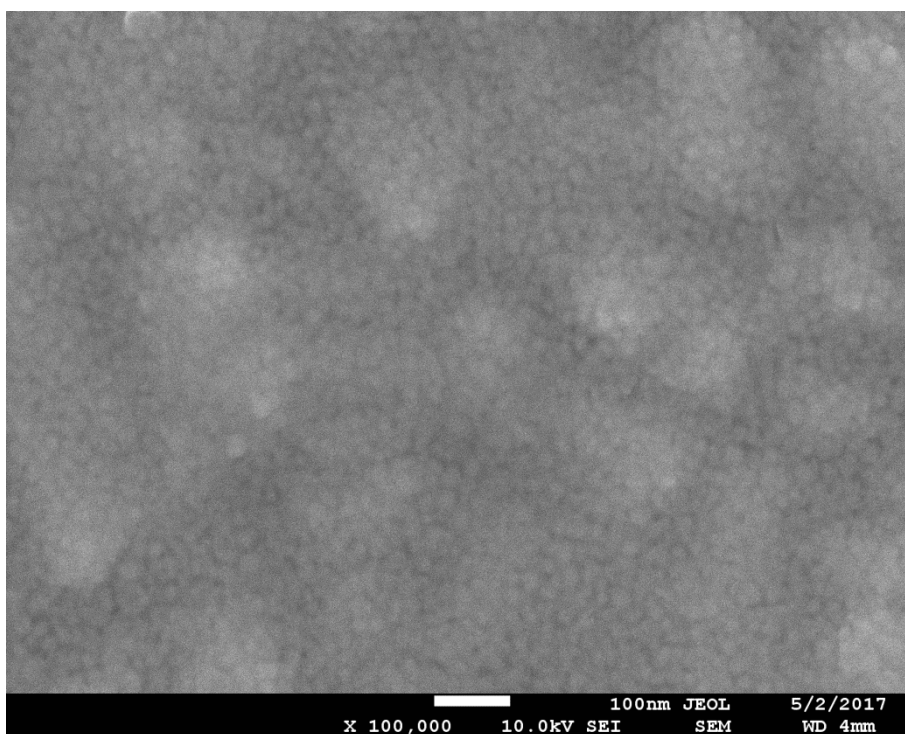


*Obr. 11: : Snímek povrchu vzorku P2A s pěti nanesenými vrstvami na FTO substrátu se zvětšením 100 000 x*





Obr. 12: Snímek povrchu vzorku P5H s pěti nanesenými vrstvami na FTO substrátu se zvětšením 5000 x



Obr. 13: Snímek povrchu vzorku P5H s pěti nanesenými vrstvami na FTO substrátu se zvětšením 100 000 x

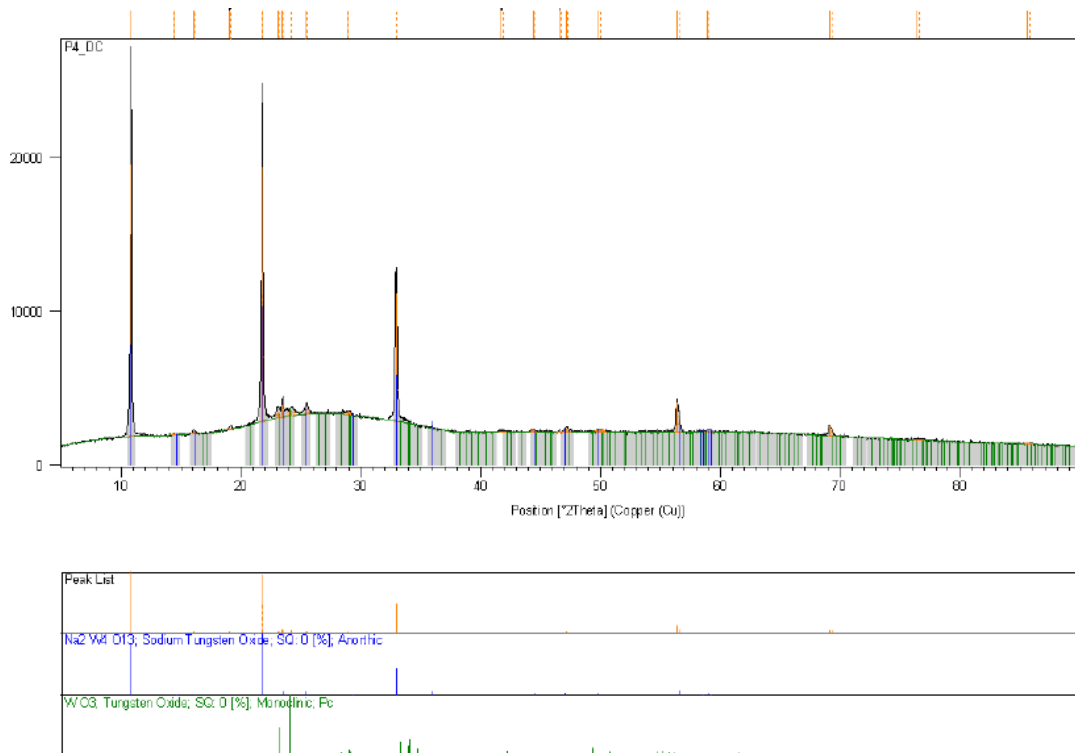
### 5.3 Rentgenová difrakční analýza

U této metody bylo za cíl kladeno určení krystalické struktury připraveného materiálu. Při kalcinaci došlo k úplné degradaci použitých polymerů, proto byl předpokládán vznik vrstev o stejné struktuře. Byly zkoumány dva vzorky a to formulace P4 nanosená metodou drop-casting na substrát MS o pěti nánosech (zobrazena na Obr. 9/b) a P5H příprava metodou drop-casting na substrátu FTO (zobrazeno na Obr. 7/f). Vzorky byly proměřeny při identickém nastavení přístroje Empyrean (Tab. 5). Oba vzorky byly měřeny ve statické poloze.

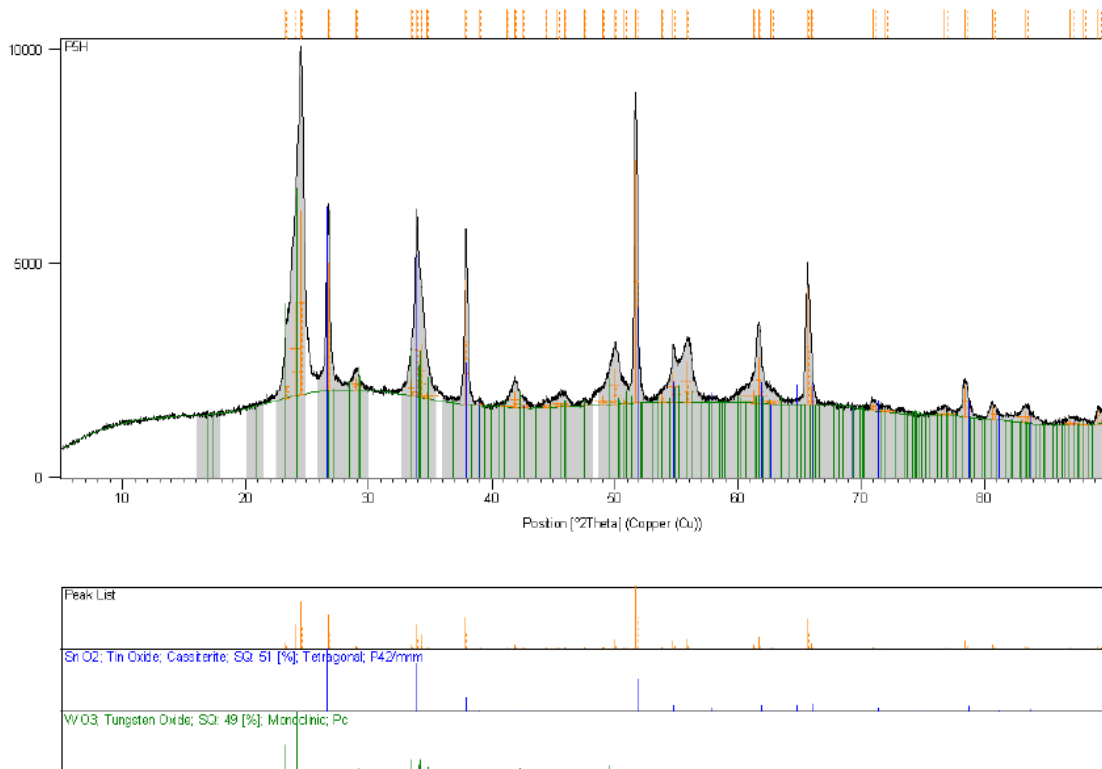
Tab. 5: Parametry nastavení přístroje Empyrean PANalytical

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Anode materiál	Cu	h k l	0 0 0
K-Alpha1 wavelength	1,540598 Å	Scan axis	Gonio
K-Alpha2 wavelength	1,5444260 Å	Scan range	4,994599999-90,00005005
Ratio K-Alpha2/K-Alpha1	0,5	Scan step size	0,0131303
Monochromator used	NO	No. of points	6474
Generator voltage	40 kV	Scan type	CONTINUOUS
Tube current	30 mA	Time per step	95,880 s

Na Obr. 14 můžeme vidět rentgenové difrakční spektrum vzorku obsahující vrstvu připravenou ze solu P4. Byla předpokládána přítomnost monoklinického oxidu wolframového, ten se však ve vrstvě nacházel jen ve velmi malém zastoupení. Tato analýza dokázala přítomnost konkurenčního procesu, a to difúzi sodných iontů od substrátu do filmu za vzniku wolframenu sodného. Tato problematika byla pozorována i u autorů studie [12]. V difrakčním spektru vrstev P5H deponovaných na FTO se ale přítomnost tohoto děje neukázala. Vzniku wolframenu mohla zabránit vodivá vrstva SnO<sub>2</sub>:F, sodné ionty tak nemohly difundovat ze substrátu do filmu. Na Obr. 15 můžeme pozorovat difrakční spektrum zkoumané vrstvy, na kterém je dokázána přítomnost monoklinického WO<sub>3</sub> a oxidu cíničitého.



Obr. 14: XRD spektrum vzorku P4 připraveného metodou drop-casting na mikroskopovém sklíčku (sodno-vápenaté sklo), na kterém můžeme pozorovat spektrum vzniklého wolframanu sodného



Obr. 15: XRD spektrum vzorku P5H připraveného metodou drop-casting na FTO substrát, na kterém můžeme pozorovat spektrum vzniklého  $WO_3$  a  $SnO_2$ , který je součástí FTO substrátu

## 5.4 Profilometrická analýza vybraných vzorků

Tloušťka nanesených vrstev byla charakterizována profilometrickou analýzou pomocí profilometru DektakXT. Nastavení přístroje je uvedeno v Tab. 6. Jedním z cílů této práce bylo získat vrstvy o největší možné tloušťce bez vypalování mezi nanášením vrstev (viz. 4.3.3). Tloušťka vrstev se měla zvyšovat se zvyšujícím se počtem nanášených vrstev. Pro tyto měření byly vybrány vzorky ze série P2A a P5H, které byly nanášeny na FTO a vzorky připravené ze solí P8 a P5H nanášeny na mikroskopové sklíčko.

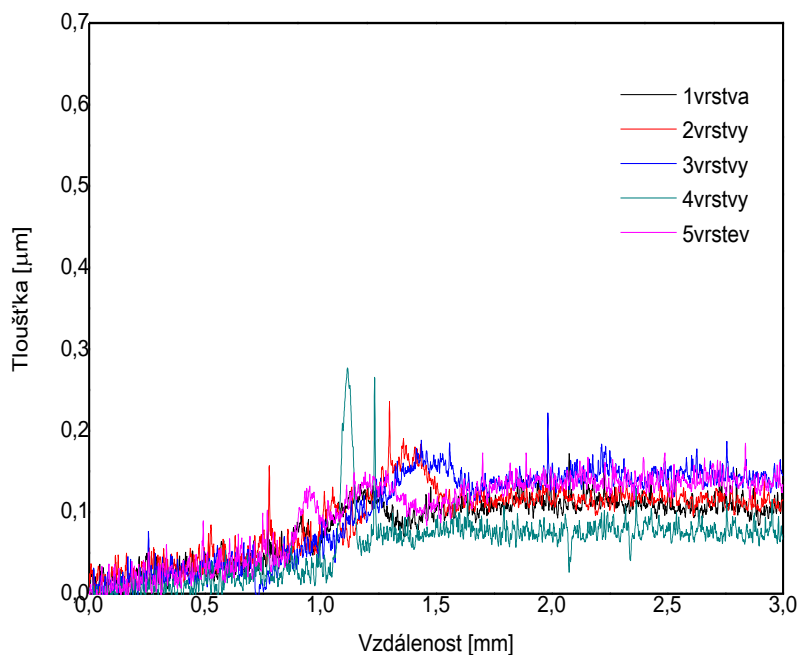
Tab. 6: Parametry nastavení profilometru DektakXT pro profilometrické měření

Parametr	Hodnota
Profil	Hills
Trvání	10 s
Vzdálenost	3000 $\mu\text{m}$
Rozlišení	0,999334 $\mu\text{m}$
Typ	Standart Scan
Síla jehly	3 mg
Rozsah skenu jehly	6,5 $\mu\text{m}$
Typ jehly	Radius: 12,5 $\mu\text{m}$

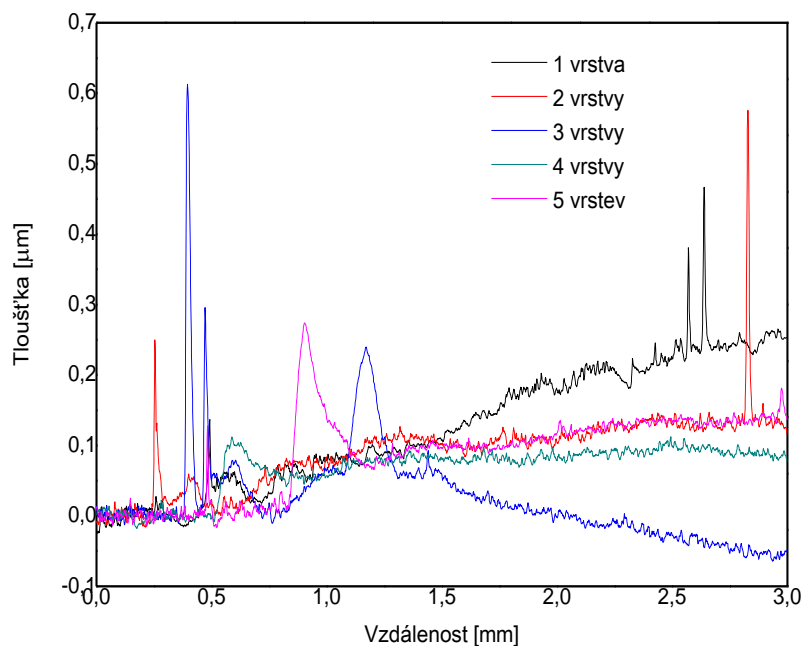
Na Obr. 16 můžeme pozorovat závislost tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků s jednou až pěti vrstvami P2A. Všechny křivky ze začátku vykazují mírné stoupání, až v oblasti přibližně 1 mm na ose  $x$  můžeme pozorovat prudší nárůst. Tento rozdíl indikuje rozhraní substrát-vrstva. Přibližná tloušťka filmu může být odečtena z osy  $y$  dle rozdílu výšky profilu před a po přechodu rozhraní. Nebylo pozorováno zvětšení tloušťky v závislosti na zvyšujícím se počtu nánosů. Výška profilu se obecně pohybovala v rozmezí 0,05 – 0,15  $\mu\text{m}$ . Vrstva o čtyřech nánosech byla nejtenčí, zbylé vzorky měli téměř stejnou tloušťku. Ani jedna ze zobrazených křivek neměla hladký průběh, co může být připsáno drsnosti povrchu FTO skla. Na Obr. 17 lze vidět anomálie zkoumaného povrchu vrstev P5H. Křivka určující profil vzorku se třemi vrstvami klesá pod minimum, které je určené profilem substrátu. Tento defekt je možné připsat drsnosti FTO substrátu a jeho vodivé vrstvě  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , který se během žíhání mohl deformovat. Nejvyšší profil má paradoxně vrstva připravená s jedním nánosem solu P5H a to téměř 0,2  $\mu\text{m}$ .

Kvůli velké drsnosti FTO byly další dvě analyzované série nanášeny na mikroskopová sklíčka. Vzorky s různým počtem vrstev P5H (Obr. 18) nevykazovali aditivitu přesto, že byly bezprostředně po nanášení zatvrzovány pod UV světlem. Můžeme tedy předpokládat, že se po nanášení další vrstvy ta původní rozpustila. Můžeme tak pozorovat profily všech vzorků s přibližně stejnou tloušťkou 0,1  $\mu\text{m}$ . U série vzorků s vrstvami P8 (Obr. 19) profily rovněž nevykazovali aditivitu daného solu přesto, že byly vrstvy po nanášení sušeny horkým vzduchem. Nepravidelný profil lze pozorovat při vzorku o jednom nánosu, kdy nanášená vrstva neoblíná celý povrch substrátu. Zbylé vzorky o větším počtu nanášených vrstev P8 byly výrazně vyšší, měli přibližně stejnou tloušťku v rozmezí 0,1 – 0,2  $\mu\text{m}$ . Lze říct,

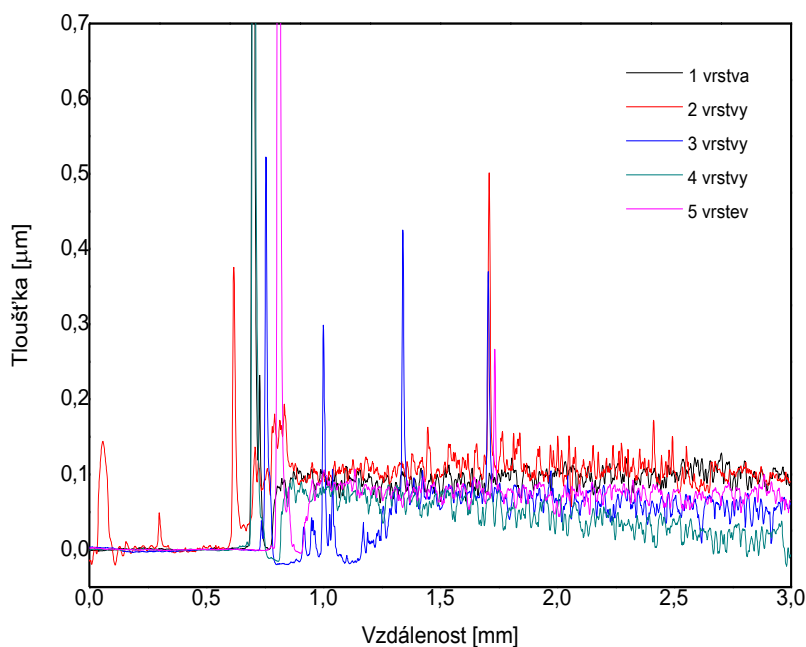
že ze všech formulací měli vzorky s P8 největší tloušťku, nicméně nebylo pozorováno pravidelné zvětšování výšky profilu v závislosti na počtu nanesených vrstev ani u jedné formulace.



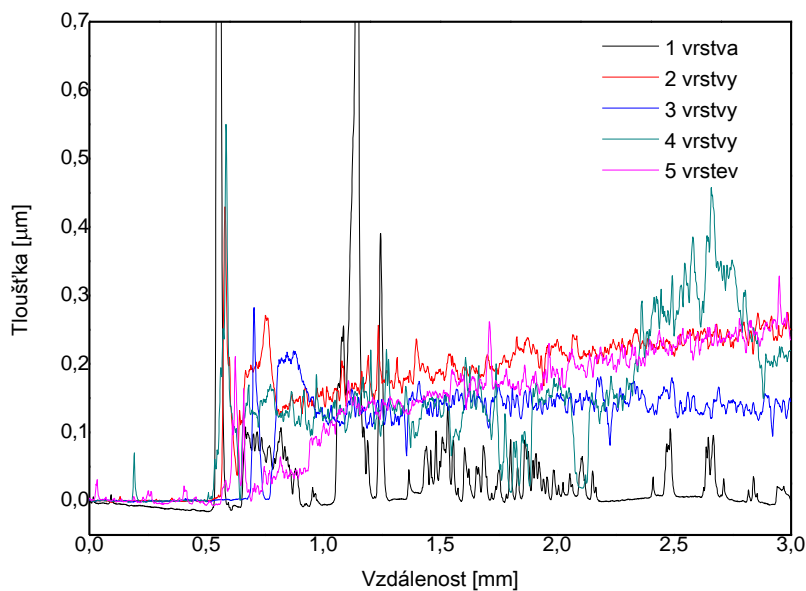
Obr. 16: Graf závislosti tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků P2A na FTO (1 až 5 vrstev)



Obr. 17: Graf závislosti tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků P5H na FTO (1 až 5 vrstev), výrazné píky na začátku rozhraní substrát-vrstva naznačují smáčení okraje krycí pásky, která vyhrazovala prostor pro nanesení solu



Obr. 18: Graf závislosti tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků P5H na mikroskopovém sklíčku (1 až 5 vrstev), výrazné píky na začátku rozhraní substrát-vrsta naznačují smáčení okraje krycí pásky, která vyhrazovala prostor pro nanesení solu



Obr. 19: Graf závislosti tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu vzorků P8 na MS mikroskopovém sklíčku (1 až 5 vrstev), výrazné píky na začátku rozhraní substrát-vrsta naznačují smáčení okraje krycí pásky, která vyhrazovala prostor pro nanesení solu

## 5.5 Fotoelektrochemická analýza vybraných vzorků

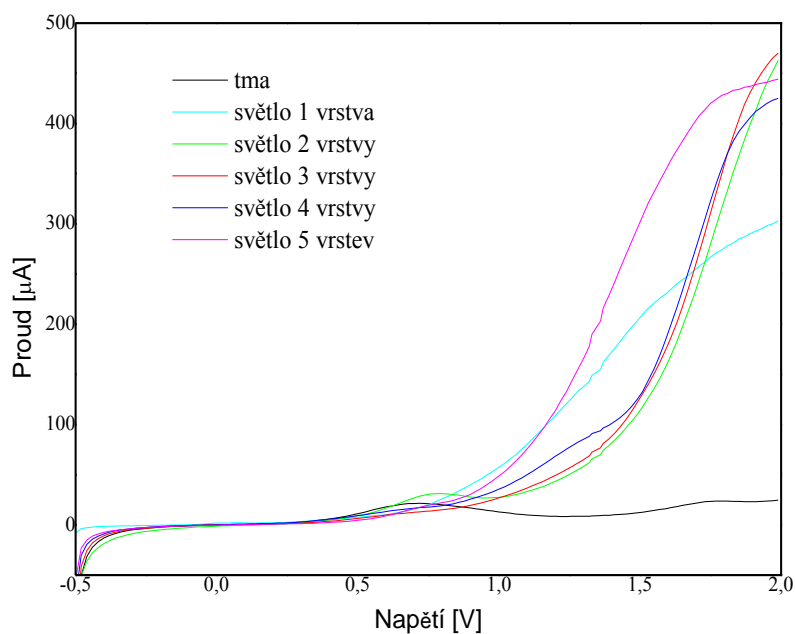
Pro fotoelektrochemickou analýzu byly vybrány vzorky kde bylo jako substrát použité FTO sklo, a to série vzorků obsahující 1 až 5 vrstev solů P2A nebo P5H. Vzorky byly zapojeny do aparatury, která je popsána v kapitole 4.5.

Tab. 7: Intenzita záření UV lampy Sylvania Lynx S11W při měření fotoelektrochemických vlastností

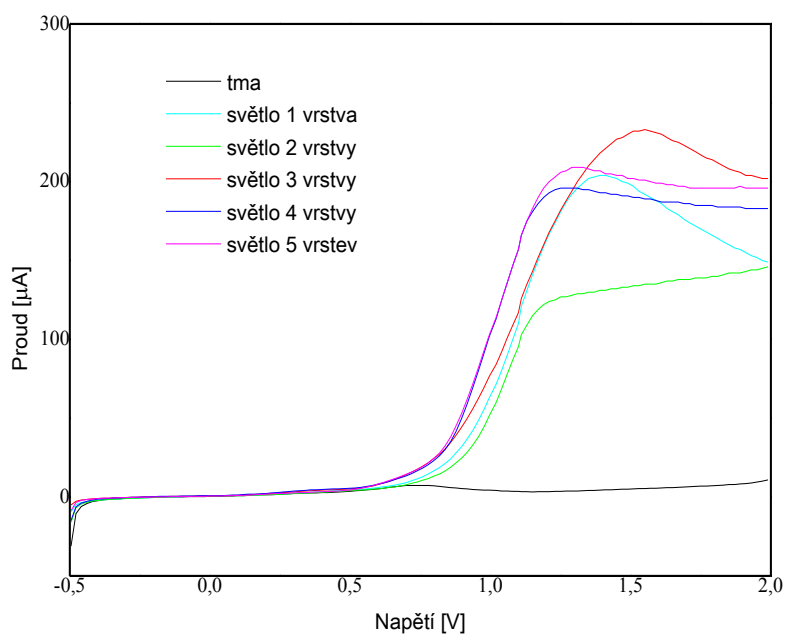
Počet vrstev	Intenzita zdroje UV	Intenzita zdroje UV
	[mW/cm <sup>2</sup> ] P2A	[mW/cm <sup>2</sup> ] P5H
1	0,898	0,899
2	0,907	0,924
3	0,912	0,916
4	0,956	0,978
5	0,925	0,965

U voltampérové charakteristiky lze sledovat dva typy křivek, které popisují profil celkového fotoelektrického proudu dodávaného napětím, odpovídající počtu volných nosičů náboje generovaného v polovodiči. U voltampérové charakteristiky vrstev připravených ze solů P2A (Obr. 20) lze při ozáření UV lampou pozorovat prudký nárůst fotoproudu v rozmezí 1 – 1,5 V, pro všechny vzorky s různým počtem vrstev. Maximum bylo dosažené v oblasti 2 V a nacházelo se v rozmezí 400 – 500  $\mu\text{A}$  pro dvě až pět vrstev a pro jednu vrstvu tato hodnota činila přibližně 300  $\mu\text{A}$ . U vzorků obsahujících vrstvy připravené ze solů P5H (Obr. 21) byl nárůst fotoproudu pozorován v oblasti 0,7 - 1 V a své ustálené maximum dosáhnul v oblasti 1 – 1,5 V. Odezva ale byla v oblasti 100 – 230  $\mu\text{A}$ , v porovnání se vzorky obsahujícími P2A výrazně nižší. Nebyla pozorována závislost velikosti generovaného fotoproudu na počtu nanášených vrstev solů. Rozdíly mezi fotogenerovaným proudem a temnostním proudem odpovídají vždy celkovému proudu článku.

Závislost proudu na čase (Obr. 22, Obr. 23) byla pro výše uvedené články proměřena za konstantního napětí 1 V. Během prvních 60 sekund byl střídán osvit UV lampou s tmou v intervalech deseti sekund. Další 60 sekund byly elektrody vystaveny pouze osvitu. Během osvitu UV lampou lze pozorovat téměř konstantní hodnotu fotoproudu. Vzorky připravené z roztoku solů P2A měli zvyšující se odezvu v pořadí čtyři, dvě, tři, jedna a pět vrstev (Obr. 22). Opět tedy nebyla pozorována závislost zvyšování odezvy na počtu vrstev. U vzorků připravených z formulace P5H se výška generovaného fotoproudu sice zvyšovala v závislosti na počtu vrstev, nicméně výše odezvy vzorků s dvěma a třemi nánosy byly téměř stejné (Obr. 23). Nejvyšší hodnoty odezvy u obou sérií mají vzorky s pěti nánosy roztoku solů.

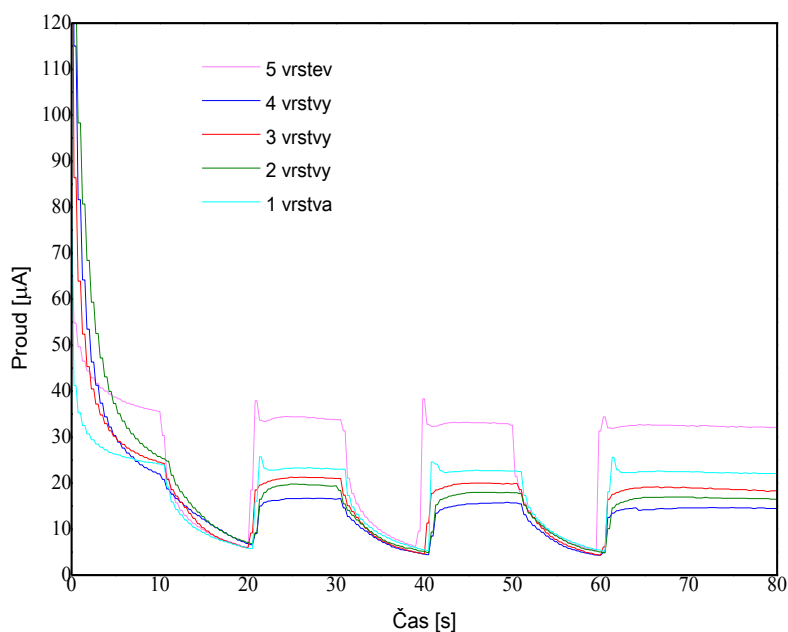


Obr. 20: Voltampérová charakteristika vzorků připravených ze solu P2A (1 - 5 vrstev). Černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi, zbylé křivky odpovídají odezvě vzorků při ozáření UV lampou proti čistému FTO sklu jako pomocné elektrodě

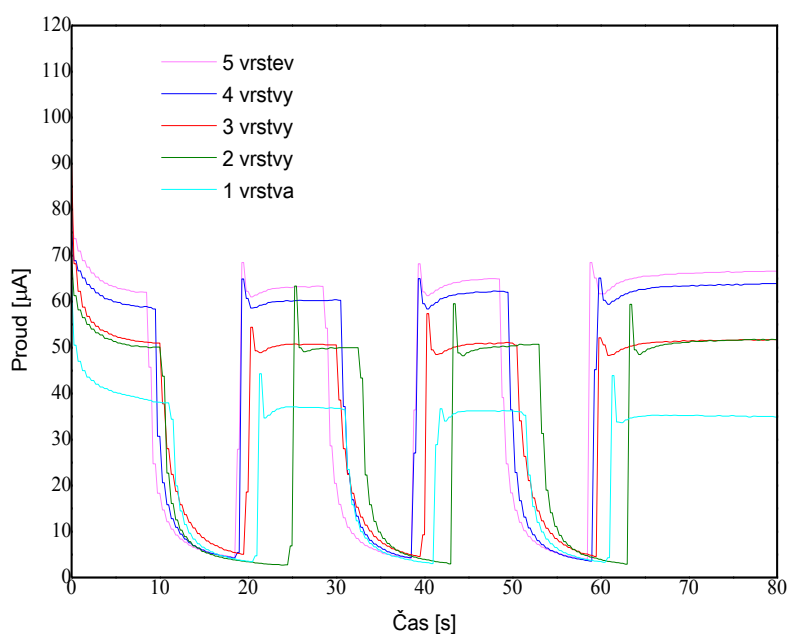


Obr. 21: Voltampérová charakteristika vzorků připravených ze solu P5H (1 - 5 vrstev). Černá křivka odpovídá odezvě vzorku v temnostní fázi, zbylé křivky odpovídají odezvě vzorků při ozáření UV lampou proti čistému FTO sklu jako pomocné elektrodě





Obr. 22: Chronoampérická charakteristika vzorků připravených ze solu P2A (1 - 5 vrstev) 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



Obr. 23: Chronoampérická charakteristika vzorků připravených ze solu P5H (1 - 5 vrstev) 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

## 6 ZÁVĚR

Jedním z cílů této práce bylo prostudování současného stavu poznání o fotoaktivních vrstvách oxidu wolframového. Byly navrženy materiály a procesy pro zhotovení  $\text{WO}_3$  vrstev sol-gel procesem pro dosažení vrstev o největší možné tloušťce. Polymerní matrice obsažené v roztoku solu měla za úkol zvýšit viskozitu roztoku a umožnit tak přípravu rovnoměrných vrstev, které by měly dostatečnou adhezi k povrchu substrátu.

Vlastnosti připravených vrstev se lišily v závislosti od složení ovrstvovacího roztoku. Roztoky solů P1 a P4 obsahující PEG1000 (Obr. 7/a, b) a PEGDMA (Obr. 7/d, e), nevykazovaly dostatečné adhezivní vlastnosti. PVP obsáhnutý v P2 byl těžko degradovatelný při teplotě  $450^\circ\text{C}$ , což způsobilo zanechání černých uhlíkových zbytků na okrajích vzorku (Obr. 7/c). Tento problém byl odstraněn změnou rozpouštědla z vody na dioxan, připravené vrstvy byly tak transparentní. Záměr získat tuhý stabilní film ještě před mineralizací měl být dosažen použitím modifikovaného PVA a PEGDMA. Pozorování schopnosti těchto polymerů síťovat je zmíněno v kapitole 4.3.1. Dále mělo být dosaženo aditivity použitím polyvinylacetátu, který na vzduchu tuhne. Připravené filmy byly žíhány v horizontální poloze při teplotě  $450^\circ\text{C}$  do úplné dekompozice polymerních matic a vzniklé vrstvy byly dále podrobeny analýzám.

Zkoumáním snímků připravených vrstev z rastrovací elektronové mikroskopie nemůže být jednoznačně určena krystalická struktura  $\text{WO}_3$  (viz kapitola 5.2), nicméně na základě studie [13], která uvádí vznik krystalického  $\text{WO}_3$  při teplotě výpalu  $350^\circ\text{C}$  a vyšší, ji ale můžeme předpokládat. Rentgenová difrakční analýza vznik této struktury potvrdila. Bylo zjištěno, že vrstva  $\text{SnO}_2:\text{F}$  na FTO substrátu zabraňuje difúzi sodíkových iontů ze substrátu do filmu, vzniká tedy monoklinický  $\text{WO}_3$ . Vznik wolframanu sodného byl pozorován při analýze vzorků, kde bylo jako substrát použité mikroskopové sklíčko (sodno-vápenaté sklo), monoklinický oxid wolframový se tak ve vrstvě nacházel jen ve velmi malém zastoupení. Analýza profilů nanesených vrstev ukázala, že ani jedna z použitých formulací nebyla jednoznačně aditivní. Výška profilů nanesených vrstev se nezměňovala s počtem nánosů. Zároveň bylo zjištěno, že povrch FTO substrátu podléhá při vysoké teplotě výpalu deformaci a je výrazně drsnější než povrch mikroskopového sklíčka. Dále byly zkoumány fotoelektrochemické vlastnosti. Nebyla pozorována striktně lineární závislost velikosti generovaného fotoproudu na počtu nanášených vrstev solu, ale nejvyšší hodnoty odezvy u obou měřených sérií měli vzorky s pěti nánosy solu.

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PATNAIK, Praydot. *Handbook of inorganic chemicals*. 1. New York: McGraw-Hill, 2003. ISBN 00-704-9439-8.
- [2] KLIKORKA, Jiří. *Obecná a anorganická chemie. 3. část*. Brno: Fakulta chemická VUT, 1995, s.295-384.
- [3] GREENWOOD, N. N., František JURŠÍK a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [4] NEUMANN-SPALLART, M. a S. B SADALE. Photoelectrocatalysis with Drop-Cast Tungsten Trioxide Films. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2010, **13**, 127-131.
- [5] FOX, Mark. *Optical properties of solids*. New York: Oxford University Press, 2001. ISBN 01-985-0613-9.
- [6] VESELÝ, Michal, Petr DZIK a Jiří ZITA. *Fotografické procesy: praktikum*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. ISBN 80-214-2867-8.
- [7] LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B, Environmental*,. 1999, **23**(2), 89-114. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7. ISSN 0926-3373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337399000697>
- [8] DÜRR, Heinz. a Henri. BOUAS-LAURENT. *Photochromism: molecules and systems*. Rev. ed. /. Boston: Elsevier, 2003. ISBN 04-445-1322-1.
- [9] SAKKA, Sumio, ed. *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications*. Boston: Kluwer Academic, 2003. ISBN 9781402072918.
- [10] BADILESCU, S., Nguyen MINH-HA, G. BADER, P.V. ASHRIT, Fernand E. GIROUARD a Vo-Van TRUONG. Structure and infrared spectra of sol–gel derived tungsten oxide thin films. *Journal of Molecular Structure*. 1993, **297**, 393-400. DOI: 10.1016/0022-2860(93)80194-Z. ISSN 00222860. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002228609380194Z>
- [11] UCHIYAMA, Hiroaki, Seishirou IGARASHI a Hiromitsu 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*. 2016, **32**(13), 3116-3121. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00377. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.6b00377>
- [12] CARUSO, T., M. CASTRIOTA, A. POLICICCHIO et al. Thermally induced evolution of sol–gel grown WO<sub>3</sub> films on ITO/glass substrates. *Applied Surface Science*. 2014, **297**, 195-204. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.154. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214002062>
- [13] WU, Ching-Lin, Chun-Kai WANG, Chung-Kwei LIN, Sheng-Chang WANG a Jow-Lay HUANG. Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol–gel process. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **231**, 403-407. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.061. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897212000771>
- [14] VIDMAR, Tjaša, Marko TOPIČ, Petr DZIK a Urša OPARA KRAŠOVEC. Inkjet printing of sol–gel derived tungsten oxide inks. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2014, **125**, 87-95 [cit. 2016-10-03]. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.02.023. ISSN 09270248. Dostupné z:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814001044>
- [15] COSTA, Cláudia, Carlos PINHEIRO, Inês HENRIQUES a César A. T. LAIA. *Inkjet Printing of Sol–Gel Synthesized Hydrated Tungsten Oxide Nanoparticles for Flexible Electrochromic Devices*. b.r. DOI: 10.1021/am201606m. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am201606m>
- [16] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie*. 1. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN 978-80-244-2739-3.
- [17] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR* [online]. Fyzikální ústav AV ČR, 2008-2014. Dostupné také z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [18] MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning*. 1995, **17**(3), 175-185. DOI: 10.1002/sca.4950170309. ISSN 01610457. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sca.4950170309>
- [19] ROBINSON, I K a D J TWEET. Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics*. 1992, **55**(5), 599-651. DOI: 10.1088/0034-4885/55/5/002. ISSN 0034-4885. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0034-4885/55/i=5/a=002?key=crossref.0cac73f7be6001123eda0b42e132fac9>
- [20] GAO, Pengyue, Qunchao TONG, Jian LV, Yanchao WANG a Yanming MA. *X-ray diffraction data-assisted structure searches*. b.r. DOI: 10.1016/j.cpc.2016.11.007. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465516303617>
- [21] A symmetric  $\theta$ - $2\theta$  scan. In: *Institute for Nuclear and Radiation Physics KU Leuven* [online]. KU Leuven, 2016 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
- [22] PAEPEGAEY, Aude-Marine, Matthew L. BARKER, David W. BARTLETT, Miten MISTRY, Nicola X. WEST, Nicola HELLIN, Louise J. BROWN a Philip G. BELLAMY. Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. *Dental Materials*. 2013, **29**(12), 1265-1272. DOI: 10.1016/j.dental.2013.09.015. ISSN 01095641. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564113004466>
- [23] GILMOUR, K.R, S.J PAUL, M.R BOYD, M.T.J ASHBRIDGE a A.G LEACOCK. Modified 2D stylus profilometry and its application to frictional analyses in sheet metal forming operations. *Tribology International*. 1999, **32**(10), 553-558. DOI: 10.1016/S0301-679X(99)00085-7. ISSN 0301679x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X99000857>
- [24] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [25] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [26] CERNA, Marcela, Petr DZIK a Michal VESELY. Influence of Initiator and Plasticizer on Photochemical Cross-linking of Methacrylated Poly(vinyl alcohol). *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2012, **25**(4), 415-426. DOI: 10.2494/photopolymer.25.415. Dostupné také z: <http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/photopolymer/25.415?lang=en>

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>Zkratka</b>	<b>Vysvětlení zkratky</b>
ITO	Indiem dopovaný oxid cíničitý (Indium tin oxide)
FTO	Fluorem dopovaný oxid cíničitý (Fluorine doped tin oxide)
WOCl <sub>4</sub>	Tetrachloroxid wolframový
PEG300	Polyethylenglykol 300
PTA	Kyselina peroxowolframová (Peroxotungstic acid)
PEG1000	Polyethylenglykol 1000
PVP	Polyvinylpyrrolidon
HEC	Hydroxyethylceluloza
PEGDMA	Polyethylénglykol dimethakrylát
m-PVA	Modifikovaný Polyvinylalkohol
CAP	Acetopropionát celulózy (Cellulose acetate propionate)
PVA 18-88	Polyvinylalkohol 18-88
PVAc	Polyvinylacetát (Druchema)
$c_{PTA}$	Koncentrace PTA v roztoku solu
U	Napětí
<i>I</i>	Proud
R	Odpor