

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

**FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD**

Katedra fyziky



**FAKULTA  
APLIKOVANÝCH VĚD  
ZÁPADOČESKÉ  
UNIVERZITY  
V PLZNI**

**Studium elektrických a elektrochemických  
vlastností tenkovrstvých materiálů pro rozklad vody**

Jan Vosejпка

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.

Plzeň, 2022

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením pana doc. Ing. Jiřího Čapka, Ph.D. a výhradně s využitím odborné literatury, která je citována v práci a uvedena v seznamu literatury.

V Plzni, dne

.....

Jan Vosejпка

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu této práce panu doc. Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a podporu při práci. Dále děkuji i všem na katedře fyziky za vstřícný přístup a cenné rady.

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá fotoelektrochemickým rozkladem vody a produkcí vodíku. Nejprve rozebírá fotokatalytický rozklad látek se zaměřením na vodu, včetně podmínek pro průběh chemických reakcí. Následně se zevrubně věnuje fotoelektrochemickému rozkladu vody jako kompromisu mezi fotokatalytickým a elektrolytickým procesem. Popsány jsou funkce potenciostatu včetně úloh pracovní a protielektrody a referenční elektrody, která má důležitou úlohu nejen při měření, ale i při diskuzi výsledků. Dále jsou uvedeny procesy ve fotoelektrochemické komoře při štěpení vody a nároky, které jsou kladeny na pracovní polovodičovou elektrodu, která je fotoaktivní a generuje volné nosiče náboje schopné redoxních dějů. Následuje metodika fotoelektrochemických experimentů a jejich vyhodnocení včetně výpočtů účinností.

Získané teoretické poznatky jsou následně aplikovány při zkoumání fotoelektrochemických vlastností tenké vrstvy Cu-W-O, která byla připravena reaktivní magnetronovou depozicí. Elipsometrickým měřením byla určena šířka zakázaného pásu, extinkční koeficient a absorpce vrstvy. Základní fotoelektrochemické vlastnosti vrstvy jako je polarita polovodiče, míra rekombinace a fotoaktivní zóna s malými temnostními proudy byly měřeny při osvětlení intenzivní ultrafialovou lampou ( $\lambda = 370 \text{ nm}$ ,  $P = 3,9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Pokročilejší spektroskopická měření proběhla s využitím světelného zdroje J. A. Woollam HS-190. Změřeny byly fotoproudy pro vybrané vlnové délky a spočtena vnější kvantová efektivita (IPCE). Předpokládaný spočtený fotoproud při osvětlení normovaným slunečním světlem AM1,5 je  $1,38 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ . Fotoelektrochemické vlastnosti Cu-W-O jsou v této práci porovnávány s vlastnostmi tenké vrstvy materiálu  $\text{WO}_3$ .

**Klíčová slova:** fotoelektrochemický rozklad vody, fotoelektrochemická produkce vodíku, potenciostat,  $\text{CuWO}_4$ , Cu-W-O

## Abstract

This bachelor thesis deals with photoelectrochemical water splitting and hydrogen production. First, it discusses the photocatalytic decomposition of substances with a focus on water, including the conditions for the course of chemical reactions. Subsequently, it deals in detail with the photoelectrochemical water splitting as a compromise between the photocatalytic and electrolytic processes. The functions of the potentiostat are described, including the tasks of the working and counter electrode and the reference electrode, which has an important role not only in the measurement but also in the discussion of the results. The following are the processes in the photoelectrochemical cell during the splitting of water and the demands that are placed on the working semiconductor electrode, which is photoactive and generates free charge carriers capable of redox processes. The methodology of photoelectrochemical experiments and their evaluation, including efficiency calculations, follows.

The obtained theoretical knowledge is then applied in the investigation of photoelectrochemical properties of a thin layer of Cu-W-O, which was prepared by reactive magnetron deposition. The width of the bandgap, the extinction coefficient, and the layer absorption were determined by ellipsometric measurements. The basic photoelectrochemical properties of the layer such as semiconductor polarity, recombination rate, and photoactive zone with small dark currents were measured under exposure to an intense ultraviolet lamp ( $\lambda = 370 \text{ nm}$ ,  $P = 3.9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). More advanced spectroscopic measurements were performed using a J. A. Woollam HS-190 light source. Photocurrents for selected wavelengths were measured and external quantum efficiency (IPCE) was calculated. The assumed calculated photocurrent under exposure to standardized sunlight AM1.5 is  $1,38 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ . In this work, the photoelectrochemical properties of Cu-W-O are compared with the properties of the thin layer of  $\text{WO}_3$  material.

**Keywords:** photoelectrochemical water splitting, photoelectrochemical hydrogen production, potentiostat,  $\text{CuWO}_4$ , Cu-W-O

## Obsah

1	Úvod.....	1
2	Současný stav problematiky .....	2
2.1	Fotokatalýza.....	2
2.1.1	Fotokatalytický rozklad látek .....	2
2.1.2	Fotokatalytický rozklad vody.....	3
2.2	Fotoelektrochemie .....	5
2.2.1	Potenciostat a elektrochemická komora .....	6
2.2.1.1	Elektrody .....	7
2.2.1.1.1	Pracovní elektroda .....	7
2.2.1.1.2	Protielektróda .....	7
2.2.1.1.3	Referenční elektroda .....	8
2.2.2	Procesy fotoelektrochemického rozkladu vody .....	10
2.2.2.1	Minimální šířka zakázaného pásu .....	11
2.2.2.2	Požadavky na polovodič .....	12
2.2.3	Fotoelektrochemická měření .....	12
2.2.3.1	Cyklická voltametrie .....	12
2.2.3.2	Přední a zadní osvit .....	13
2.2.3.3	Statické měření s přerušovaným osvitem .....	14
2.2.4	Účinnosti .....	15
2.2.4.1	Efektivita energetické konverze.....	15
2.2.4.2	IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency).....	16
2.2.4.3	APCE (absorbed photon-to-current conversion efficiency).....	16
2.3	Materiál $\text{CuWO}_4$ .....	17
3	Cíle bakalářské práce .....	19
4	Experimentální metody .....	20
4.1	Příprava materiálu $\text{CuWO}_4$ a základní vlastnosti vrstvy .....	20
4.2	Fázové složení .....	20
4.3	Elektrické vlastnosti .....	20
4.4	Optické vlastnosti .....	20
4.5	Fotoelektrochemické vlastnosti .....	21
5	Výsledky a diskuse .....	23
5.1	Základní vlastnosti vrstvy $\text{CuWO}_4$ .....	23

5.2	Diskuze optických vlastností .....	23
5.3	Výsledky elektrických měření .....	25
5.4	Základní fotoelektrochemické vlastnosti .....	25
5.5	Výběr vhodného zdroje světla pro spektroskopická měření.....	29
5.6	Spektroskopické měření fotoelektrochemických vlastností .....	33
6	Závěr .....	37
7	Zdroje.....	38

# 1 Úvod

Nutnost transformace energetiky je významným problémem současnosti. Poškození a změny přírodního prostředí ukazují potřebu ukončit těžbu a spalování fosilních paliv v energetice i dopravě. Zamýšlenou alternativou fosilních zdrojů jsou v mnoha případech obnovitelné zdroje jako je sluneční a větrná energie. Jejich charakteristikou je však nestálost dodávek a společně s orientací na výstavbu těchto jednotek je třeba řešit i možnosti ukládání energie pro pozdější využití.

Energii lze uchovávat mnoha způsoby, z nichž každý má své výhody i nevýhody, a proto je prospěšné použití širší palety technologií. Jednou z alternativ je ukládání energie do vodíku. Vodík lze spalovat pro využití v tepelných strojích, nebo ho lze přivést do palivového článku, který slouží jako generátor elektrické energie. V obou případech je zbytkovým produktem, neboli emisí, pouze voda. Velké množství vodíku je zatím využíváno jen v průmyslu, např. rafinérském, metalurgickém a chemickém [1].

Produkce samotného vodíku probíhá nejčastěji z fosilních paliv, což zcela neodpovídá požadavkům transformující se energetiky. V roce 2020 bylo dle dat agentury IEA vyrobeno 60 % vodíku ze zemního plynu, a z toho jen 1 % se zachytáváním a skladováním vzniklého CO<sub>2</sub>. Další 19 % pocházelo z uhlí nebo z ropy. Zhruba 21 % vyprodukovaného vodíku vzniklo jako vedlejší produkt především v rafinérském průmyslu. Elektrolýzou vody bylo v témže roce vyprodukováno pouze 0,03 % [1], i když toto číslo meziročně neustále roste. Nevyužívanou možností je dále zplynování biomasy. Novým trendem by mohla být produkce vodíku fotokatalytickou cestou, nebo kombinace s elektrolýzou: fotoelektrochemický rozklad vody.

V této práci jsou popsány základní principy fotoelektrochemického štěpení vody a zařízení, které je pro tyto děje potřebné. Důraz je kladen na pracovní elektrodu z polovodičového materiálu, která je základním kamenem celého procesu. V další části je zkoumán materiál CuWO<sub>4</sub>, který se jeví jako vhodný pro použití právě jako pracovní elektroda v popisovaném procesu. Prověřovány byly elektrické i optické vlastnosti spolu se schopností fotoelektrochemického rozkladu vody.



## 2 Současný stav problematiky

### 2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je označení pro chemickou reakci vyžadující světlo (fotoreakce) za přítomnosti katalyzátoru. Těmito fotokatalyzátory bývají nejčastěji polovodiče, byť různých prvkových složení a struktur. Po osvětlení polovodiče světlem vhodné vlnové délky dochází k tvorbě párů elektron - díra. Tyto nabitě částice mohou být předány do okolí za vzniku radikálů a iontů, které pak dále reagují.

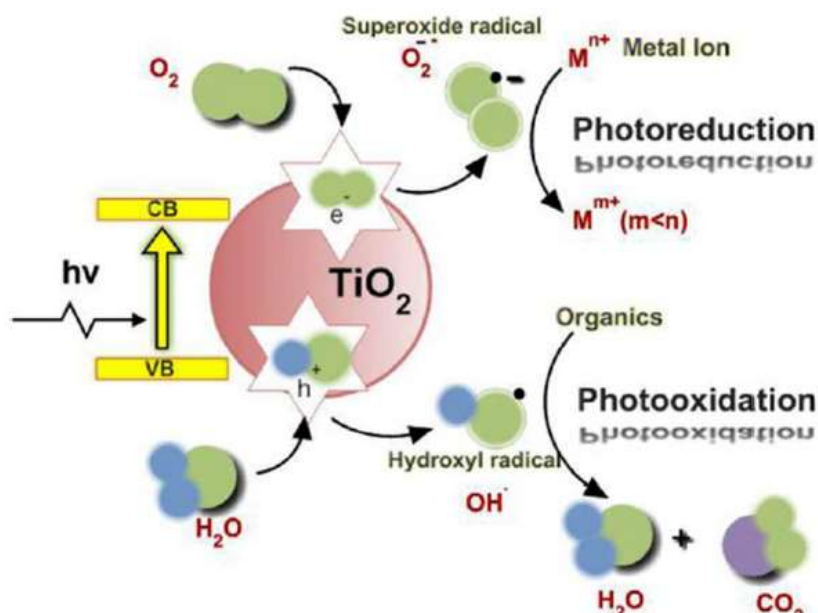
Fotoreakce se obecně dělí do dvou skupin, fotosyntézy a fotolýzy. Při fotosyntéze se vytvářejí složitější látky z jednodušších. Příkladem této reakce je tvorba sacharidů v rostlinách, i když zrovna zde se polovodiče neuplatňují. Katalyzátorem emitujícím nabitě částice jsou složité organické molekuly barviva [2]. Fotolýza je naopak rozklad složitějších látek působením světla. Využití najde například pro rozklad nečistot na „samočisticích“ površích nebo při štěpení vody a produkci vodíku.

#### 2.1.1 Fotokatalytický rozklad látek

Fotokatalytický rozklad látek nachází uplatnění v dnešní době hlavně pro degradaci organických látek různého původu. Jak bylo naznačeno výše, schopnost fotokatalýzy mají některé polovodičové látky. Hojně využívaný je například materiál  $\text{TiO}_2$  (anatas) [3].

Po pohlcení fotonu polovodičem dojde k excitaci elektronu a přeskočení do vodivostního pásu a vzniku díry ve valenčním pásu. Má-li takový elektron dostatečně vysoký potenciál, může redukovat jiné látky, například vzdušné kyslíkové molekuly, které dále mohou redukovat kovové kationty přítomných látek. Díra ve valenčním pásu může naopak, má-li odpovídající potenciál, oxidovat vodu za vzniku hydroxylového radikálu, který pak interaguje s přítomnými organickými látkami a rozkládá je na oxid uhličitý a vodu. Mnohonásobným opakováním tohoto postupu může dojít k degradaci i velmi složitých organických látek (například smogové usazeniny) na látky plynné anebo vodou rozpustné. Navíc tento efekt působí i na přítomné mikroorganismy, které tak usmrcuje. Anatas má tedy antibakteriální, antivirotické, fungicidní a další vlastnosti. Proces rozkladu nečistot je znázorněn na obr. 1.

Nutnou podmínkou rozkladu organických látek je, aby horní hrana zakázaného pásu (vodivostní pás) měla vyšší potenciál, než je redoxní potenciál nutný pro redukci kyslíkových molekul, a spodní hrana zakázaného pásu (valenční pás) byla pod oxidačním potenciálem nutným pro tvorbu hydroxylových radikálů z vody.

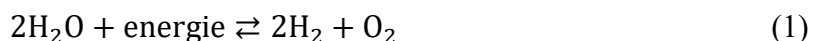


**Obr. 1:** Znázornění dějů probíhajících na samočisticích površích [4].

Ke generaci páru elektron – díra může dojít jen když je energie fotonu větší, než je šířka zakázaného pásu polovodiče. Zmiňovaný TiO<sub>2</sub> (anatás) má šířku zakázaného pásu přibližně 3,2 eV [3, 4], a proto je jeho samočisticí efekt aktivován až s dopadem fotonu na hraně viditelného a ultrafialového záření.

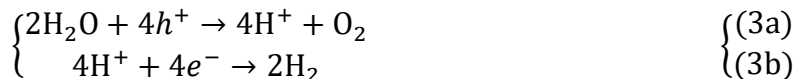
### 2.1.2 Fotokatalytický rozklad vody

Obdobně, jako je možné rozkládat organické nečistoty, je možné rozkládat i samotnou vodu. Při fotokatalytickém štěpení vody je produktem plynný kyslík a vodík (rovnice 1). Po získání vodíku je možné jej využít jako zdroj v palivovém článku a získat tak elektrický proud (rovnice 1 zprava doleva).

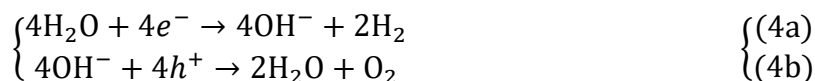


Základem celého procesu je jako v kapitole 2.1.1. excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu atomu a vznik díry ve valenčním pásu (rovnice 2). Následující redoxní

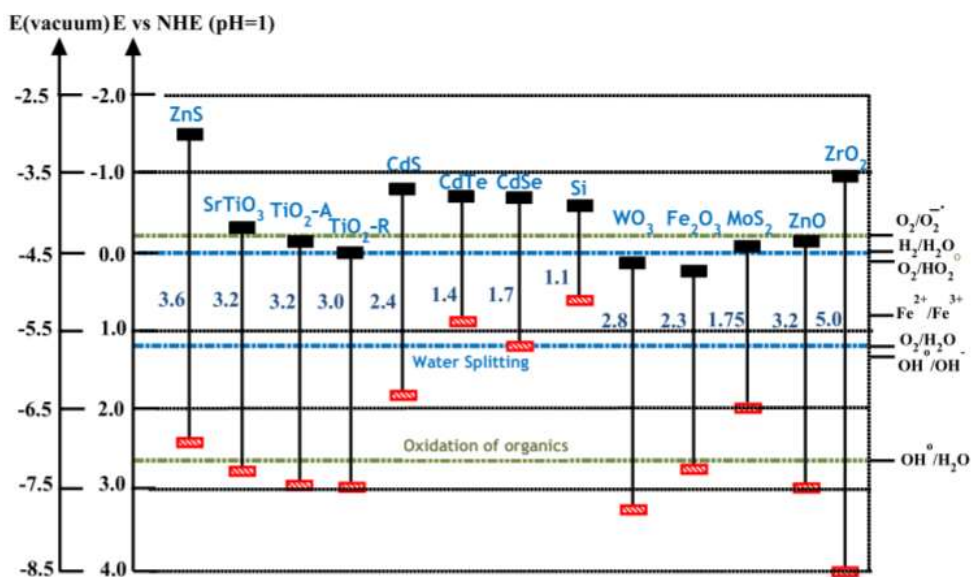
reakce nejsou jednotné a rozklad vody probíhá vícero cestami. V kyselém prostředí snadněji vznikají vodíkové kationty a proces rozkladu probíhá pravděpodobněji dle rovnic 3a, 3b.



V zásaditém prostředí se pravděpodobněji tvoří hydroxylové anionty, a proto rozklad probíhá nejčastěji přes ně, jak je vidět z rovnic 4a, 4b.



Celková rovnice tedy zůstává stále stejná (1) a stejný je také minimální rozdíl potenciálů těchto redoxních reakcí, který je 1,23 eV. Tato hodnota vychází ze změny Gibbsovy volné energie, která je 237 kJ/mol [5, 6]. Přesné hodnoty redoxních potenciálů jednotlivých reakcí je obtížnější určit, neboť i samotné hodnoty potenciálů jsou závislé na pH elektrolytu.



**Obr. 2:** Poloha zakázaných pásmů některých polovodičů vůči redoxním potenciálům vybraných reakcí [4].

Vodíkový exponent pH je definován vztahem 5, kde  $a_{\text{H}^+}$  je aktivita vodíkových iontů. Kyselé prostředí má nízké pH, a tedy vysokou aktivitu vodíkových kationtů, proto jsou termodynamicky výhodnější reakce 3a, 3b. Naopak zásadité prostředí s vysokým pH má větší

aktivitu hydroxylových aniontů a koncentrace vodíkových kationtů je malá. Výhodnější jsou tedy reakce 4a, 4b.

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad (5)$$

Pro  $pH = 0$  je rovnovážný potenciál mezi vodíkem a vodou roven  $\phi_{SHE}(H_2O/H_2) = 0$  V a mezi kyslíkem a vodou je  $\phi_{SHE}(H_2O/O_2) = 1,23$  V. Tyto hodnoty se posouvají s  $pH$  o  $-59,2$  mV/pH. Pro  $pH = 14$  tak vycházejí potenciály  $\phi_{SHE}(H_2O/H_2) = -0,829$  V a  $\phi_{SHE}(H_2O/O_2) = 0,401$  V [6].

Aby k celému ději rozštěpení vody na kyslík a vodík došlo, musí být navíc energetické hranice zakázaného pásu použitého fotokatalyzátoru vně redoxních hranic štěpení vody. Tento fakt tak dále omezuje spektrum využitelných polovodičových materiálů, kdy se může objevit polovodič s vhodnou šířkou zakázaného pásu, ale špatnou polohou potenciálových hladin. Tato problematika je znázorněna na obr. 2, na kterém vidíte polohy zakázaných pásů některých polovodičů a hladiny některých reakcí, včetně zkoumaných redoxních potenciálů vody (modré).

Nevýhodou použití čistě fotokatalytické cesty (osvícený polovodič v roztoku) pro produkci vodíku je hlavně náročnost vývoje takového fotokatalytického materiálu a vyvíjení kyslíku a vodíku na jednom místě, což vede k nízké čistotě produktu. Dalším problémem je vysoká rekombinace nosičů náboje ve fotokatalyzátoru. Tento problém je možné částečně potlačovat použitím heteropřechodu dvou polovodičů, nebo užitím kovových klastrů na povrchu polovodiče [7].

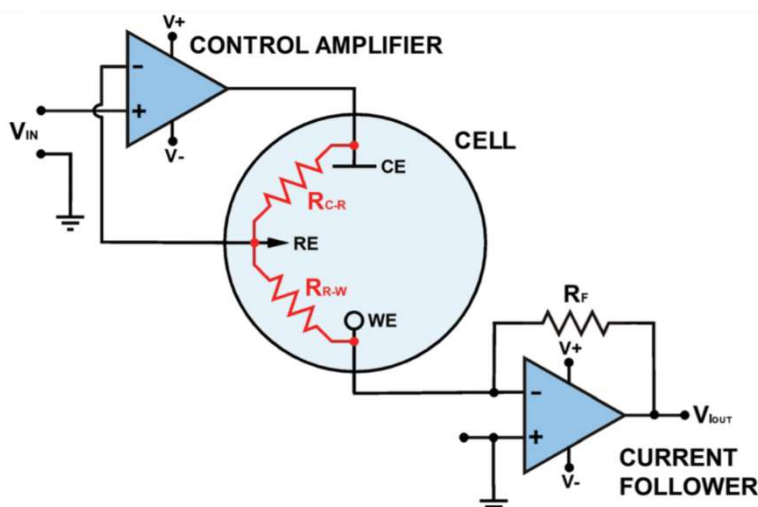
## 2.2 Fotoelektrochemie

Elektrochemie je obor na pomezí chemie a fyziky zkoumající elektronové přenosy a chemické reakce spojené s těmito přenosy. Jako nástroj jí však neslouží oxidační a redukční činidla, ale přímo elektrický proud. Pojmem fotoelektrochemie je dáno najevo, že ve zkoumaných procesech hraje roli i světlo, respektive interakce s fotony.

Při fotoelektrochemickém rozkladu vody a produkci vodíku je využit princip fotokatalýzy spolu s postupem elektrolýzy vody.

## 2.2.1 Potenciostat a elektrochemická komora

Nejdůležitějším a základním pracovním zařízením elektrochemie je potenciostat, jehož velmi zjednodušené schéma vidíme na obr. 3. V elektrochemické komoře jsou tři elektrody ponořené v elektrolytu: pracovní elektroda (WE), protielektroda (CE) a referenční elektroda (RE). V elektrochemických měřeních jsou zkoumány děje zvláště na pracovní elektrodě, a proto je potřeba znát a ovládat napětí mezi touto elektrodou a okolním elektrolytem. To se měří pomocí referenční elektrody. Aby se potenciál RE neměnil, nesmí RE procházet žádný proud. Pro vedení proudu je určena CE.



Obr. 3: Názorné schéma zapojení potenciostatu [8].

Udržování a změna napětí na WE je prováděno pomocí operačního zesilovače zapojeného se zápornou zpětnou vazbou. Na neinvertující vstup zesilovače je přivedeno požadované napětí  $V_{in}$ , které má být na RE. Do invertujícího vstupu je přivedeno skutečné napětí na RE. Na výstupu operačního zesilovače je napětí  $V_{CE}$ , které je nutné dodat na CE, aby se napětí na RE shodovalo s požadovaným napětím na neinvertujícím vstupu. Ve zpětné vazbě mezi výstupem a invertujícím vstupem musíme počítat s rezistencí  $R_{CR}$  mezi CE a RE a  $R_{RW}$  mezi RE a WE. Operační zesilovač se snaží, dle základní teorie o operačních zesilovačích s diferenciálním vstupem, udržovat mezi diferenciálními vstupy „virtuální nulu“, tedy aby se požadované napětí  $V_{in}$  shodovalo s napětím na RE. Se základními znalostmi operačních sítí je možné odvodit, jaké napětí je potřeba přivést na CE (rovnice 5):

$$V_{CE} = V_{in} \frac{R_{CR} + R_{RW}}{R_{RW}} \quad (5)$$

Potenciál na pracovní elektrodě je napojen na „virtuální zem“ druhého operačního zesilovače, který slouží k převodu proudu procházející pracovní elektrodou na napětí, které je zpracovatelné analogově – digitálním převodníkem na výstupu potenciometru. Toto výstupní napětí  $V_{I_{out}}$  lze spočítat dle rovnice 6:

$$V_{I_{out}} = -i \cdot R_F \quad (6)$$

kde  $i$  je měřený proud procházející pracovní elektrodou a  $R_F$  je rezistor zapojený ve zpětné vazbě operačního zesilovače. Variací velikosti tohoto rezistoru je možné měnit proudový rozsah potenciostatu. Na vstupu potenciostatu je digitálně – analogový převodník, jehož výstupem je napětí  $V_{in}$ .

### 2.2.1.1 Elektrody

#### 2.2.1.1.1 Pracovní elektroda

Zkoumané děje se odehrávají na pracovní elektrodě (WE). Ta se obvykle mění podle toho, který materiál měříme. Ve fotoelektrochemii se jako WE uplatňuje polovodič, který způsobuje onu fotoaktivitu. Při dopadu fotonů s energií větší, než je šířka zakázaného pásu použitého materiálu, dojde k přeskoku valenčního elektronu do vodivostního pásu a vzniku kladně nabitě díry v pásu valenčním. Tyto nosiče náboje pak můžou být dále využity. Polovodič typu n hraje v zapojeném článku roli anody, tedy elektrody se záporným znaménkem. To vyplývá z dějů popsaných v kapitole 2.2.2, kdy majoritní nosiče, v tomto případě elektrony, přecházejí vnějším vedením na protielektrodu. Polovodič typu p se chová při fotoelektrochemickém rozkladu vody jako katoda. Pro zdůraznění fotoaktivity takovýchto elektrod se někdy užívá pojem fotoanoda, respektive fotokatoda [6].

Pracovní elektroda může být k potenciostatu připojena dvěma vodiči, z nichž jedno slouží k vedení proudu (označováno WE, přítomné vždy) a druhé je určeno pro měření napětí na pracovní elektrodě (obvykle se označuje SENSE, volitelné).

#### 2.2.1.1.2 Protielektróda

Protielektróda (CE) slouží pouze k vedení proudu mezi WE a CE. Obecně má být CE z dobře vodivého kovu, který nebude reagovat s použitým elektrolytem ani po aplikaci elektrického proudu. Tyto požadavky naplňuje například platinová elektroda. CE by navíc měla zabírat větší plochu než aktivní část WE, proto jsou často využívány elektrody nezvyklých tvarů (mřížky, spirály apod.). Toto opatření zamezuje zkreslení výsledků měření vlivem omezování kontaktu CE s elektrolytem, a tedy omezování volného pohybu nosičů náboje (proudu) [9].

### 2.2.1.1.3 Referenční elektroda

Referenční elektroda RE má vždy specifickou konfiguraci a nominální potenciál a nesmí jí procházet elektrický proud. Obecně se za referenční potenciál dá brát potenciál vakua (absolutní potenciál), ale z praktických důvodů se častěji uvádí potenciál vůči „standardní vodíkové elektrodě“ (SHE – standard hydrogen electrode, nebo NHE – normal hydrogen electrode), který je  $(4,44 \pm 0,02)$  V vůči vakuu [10]. Při měřeních se nejčastěji využívá referenční elektroda v konfiguraci Ag/AgCl s potenciálem 0,2 - 0,3 V (záleží na koncentraci vnitřního roztoku) proti SHE [5], v průmyslu se využívá také kalomelová elektroda s konfigurací Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Výhodné je, že rozdíl potenciálů je konstantní, takže je možné měřit vůči libovolnému standardu a výsledky pak „posunout“ po potenciálové ose, aby odpovídaly zamýšlenému standardu.

Z měření vyplývají dva potenciály: referenční potenciál  $V_{ref}$ , tedy potenciál mezi WE a RE (slouží ke sledování potenciálu WE vůči určité pevné hladině RE), a potenciál  $V_{out}$ , který udává rozdíl potenciálů mezi WE a CE. Během měření je důležité vědět, jaké pH má elektrolyt, neboť aktivační potenciál probíhajících redoxních dějů se mění v závislosti na pH, a to o  $-59,2$  mV/pH [6]. V literatuře zabývající se elektrochemickým rozkladem vody je proto často udáván potenciál proti referenční elektrodě RHE (reversible hydrogen electrode). Nulová hodnota potenciálu vůči RHE se posouvá s pH stejně, jako se posouvají redoxní potenciály zkoumaných dějů. Výsledkem je, že redoxní potenciál  $\phi_{RHE}(H_2O/H_2) = 0$  V pro jakékoliv pH. Stejně tak redoxní potenciál  $\phi_{RHE}(H_2O/O_2) = 1,23$  V je konstantní v závislosti na pH [5]. Pro standardní vodíkovou elektrodu tyto vztahy platí jen za přesně definovaných podmínek a pH. Při měřeních s referenční elektrodou v konfiguraci Ag/AgCl se dá hodnota potenciálu přepočítat na potenciál vůči RHE podle následujícího vztahu 7:

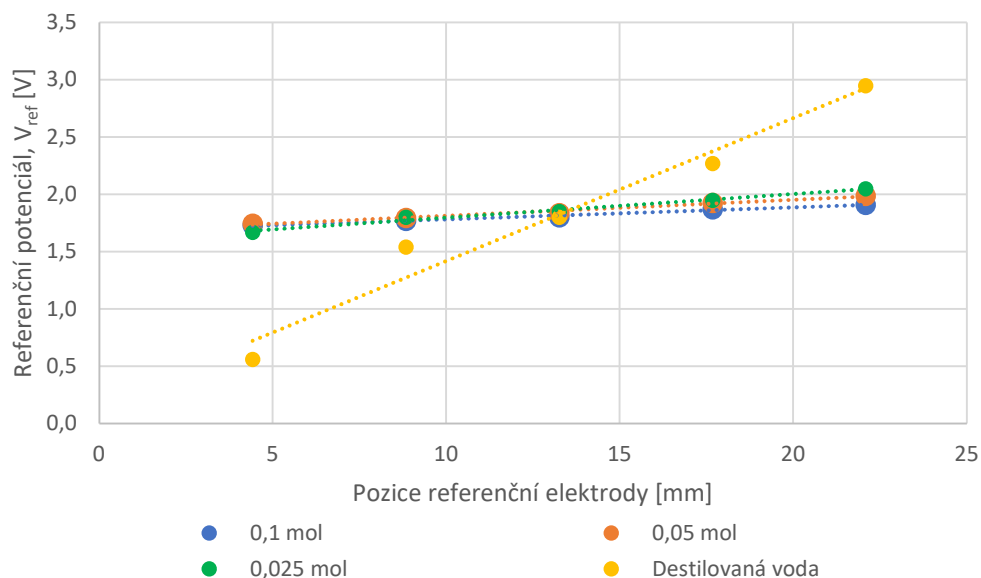
$$\phi_{RHE} = \phi_{Ag/AgCl} + \phi_{Ag/AgCl vs SHE}^0 + 0,0592 \cdot pH \quad (7)$$

kde  $\phi_{RHE}$  je potenciál vůči RHE,  $\phi_{Ag/AgCl}$  je potenciál získaný měřením s referenční elektrodou Ag/AgCl,  $\phi_{Ag/AgCl vs SHE}^0$  je posun hodnoty nulového potenciálu použité RE vůči SHE a poslední člen je korekce potenciálu vzhledem k pH, která odpovídá posunu potenciálu SHE vs. RHE. Při měření a interpretaci výsledků je tedy vhodné znát pH použitého elektrolytu. Vynecháním posledního členu ve vztahu 7 dostaneme potenciál zvolené RE proti SHE.

Zapojení s referenční elektrodou se nazývá tříelektrodové. Alternativou je dvouelektrodové zapojení, kde je pouze WE a CE a je měřeno pouze napětí  $V_{out}$ . Dvouelektrodové zapojení je

použitelné pro měření s malými proudy [8]. Pro nejvyšší přesnost se pak používá čtyřelektrodové zapojení, kdy je pracovní elektroda vyvedena dvěma vodiči. Proud pak prochází pouze vodiči pro WE a CE, a vodiče RE a SENSE slouží k měření referenčního napětí mezi WE a RE.

Referenční elektroda by měla být co nejbližší elektrodě pracovní, neboť v elektrolytu dochází k úbytku napětí v závislosti na vzdálenosti od WE. Tento úbytek je závislý mimo jiné na koncentraci nosičů náboje v elektrolytu. Pro zjištění míry vlivu vzdálenosti a koncentrace byl proveden jednoduchý test. WE i CE byly nahrazeny grafitovou elektrodou, jako elektrolyt byl zvolen vodní roztok síranu sodného v rozsahu koncentrací 0 mol až 0,1 mol. Následně byl měřen referenční potenciál  $V_{ref}$  v 5 rovnoměrně rozprostřených bodech mezi WE a CE, mezi kterými byl konstantní potenciál  $V_{out} = 5V$ . Vzdálenost elektrod byla 26,5 mm. Z obr. 4 je zřejmé, že pro destilovanou vodu je úbytek potenciálu mezi elektrodami téměř lineární, ale už při malých molárních koncentracích iontů je úbytek v objemu elektrolytu významně menší. Proto můžeme RE s vědomím drobného zkreslení umístit do blízké, ale přesto komfortní vzdálenosti od WE tak, abychom nestínili přicházející záření na WE a nekladli překážku proudícímu elektrolytu.



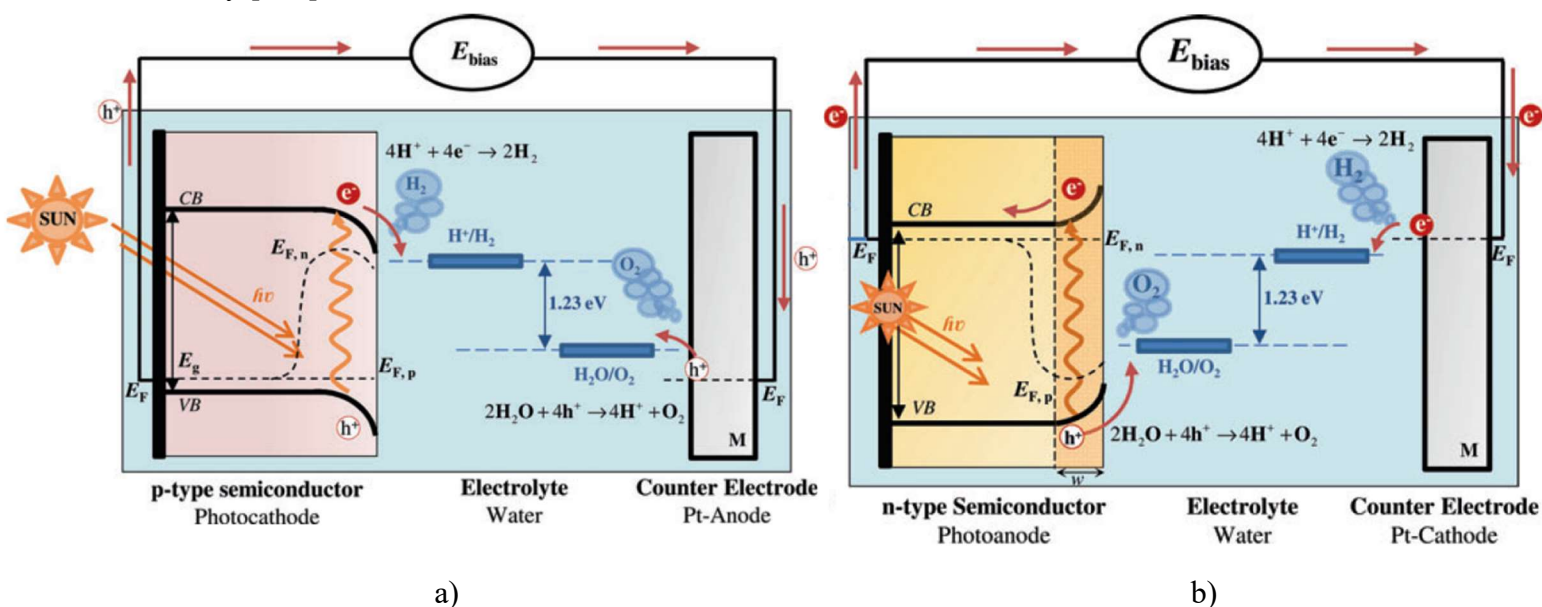
**Obr. 4:** Úbytek potenciálu v závislosti na vzdálenosti od pracovní elektrody a koncentraci nosičů náboje v roztoku.



## 2.2.2 Procesy fotoelektrochemického rozkladu vody

V tomto odstavci jsou prezentovány děje probíhající při fotoelektrochemickém rozkladu vody v komoře, která byla popsána v předchozí kapitole. Nejprve je důležité připomenout, že polovodiče se dělí na dva druhy, záporné typu n a kladné typu p, podle polarity majoritních nosičů. Proces je pro oba druhy polovodiče principiálně stejný.

Polovodičová elektroda a elektrolyt spolu interagují a dojde k vyrovnání Fermiho energetické hladiny v WE, CE a elektrolytu a zároveň zakřivení energetických hladin valenčního a vodivostního pásu polovodiče. Přechod polovodič – elektrolyt je kvalitativně podobný se Shottkyho usměrňujícím kontaktem polovodič – kov. Tento kontakt je průchozí pro minoritní nosiče náboje. Majoritní nosiče jsou nuceny kvůli zakřivení energetických hladin k posunu od elektrolytu. Při ozáření polovodiče dojde k vnitřnímu fotoelektrickému jevu, tedy k excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu a vzniku kladně nabitých děr ve valenčním pásu. Minoritní nosiče se posouvají k elektrolytu, kde, pokud mají vhodnou energii, může dojít k jedné půlreakci štěpení vody. Majoritní nosiče přecházejí z polovodiče přes vnější spojení elektrod až do protielektrody kde, pokud mají vhodnou energii, může dojít k druhé půlreakci štěpení vody. Důležitým faktem je, že majoritní nosiče v protielektrodě, a tedy i při reakci štěpení, mají energii Fermiho hladiny CE. Aplikací vnějšího napětí můžeme zlepšit reakční kinetiku a zmenšit rekombinaci, a navíc posunout Fermiho hladinu v elektrodách a narušit tak rovnováhu této hladiny v celém elektrochemickém článku a pomoci tak štěpení vody [5, 6].



**Obr. 5:** Fotokatalytický rozklad vody s polovodičem a) typu p, b) typu n [6].

U polovodiče typu n zůstávají v pracovní elektrodě díry a dochází zde k reakci 3a nebo 4b za vývoje plynného kyslíku, zatímco na protielektrodě redukuje elektrony vodíkové kationty za produkce plynného vodíku (reakce 3b, nebo 4a). U polovodiče typu p jsou role obrácené a k produkci kyslíku dochází na pracovní elektrodě. Schémata těchto dějů pro oba polovodiče jsou na obr. 5.

Zapojení popisované v této kapitole má dvě výhody oproti jednodušším, čistě fotokatalytickým, zařízením popsaným v kapitole 2.1. Použitím dvou elektrod dochází k produkci kyslíku a vodíku na rozdílných místech a potenciálně je tak možné získávat čistší vodík a zamezovat jeho opětovné reakci s kyslíkem. Další výhodou je odvádění majoritních nosičů náboje mimo polovodič, což zamezuje jejich rekombinaci. Nevýhodou je větší úbytek napětí, nutný pro přenos nosičů, a tím nutnost širšího zakázaného pásu pracovní elektrody, a větší složitost zařízení.

### 2.2.2.1 Minimální šířka zakázaného pásu

Pohyb nosičů náboje vyžaduje určitou energii. Původcem tohoto pohybu je energetický spád zakřivených energetických hladin valenčního a vodivostního pásu. Čím více budou hladiny zakřiveny, tím bude síla na nosiče větší a budou se pohybovat rychleji a v důsledku dojde k menší rekombinaci. Problémem ovšem je, že zakřivení hladin zmenšuje potenciálový rozdíl mezi nejvyšším bodem valenčního pásu WE a Fermiho hladinou na CE pro polovodič typu n, respektive nejnižším bodem vodivostního pásu WE a Fermiho hladinou CE u polovodičů typu p. Rozdíl těchto hladin však musí být minimálně 1,23 eV, jak je popsáno v kapitole 2.1.2, aby mohly proběhnout obě redoxní reakce při štěpení vody.

Zakřivení hladin můžeme ovlivnit aplikací vnějšího napětí, které navíc posune Fermiho hladiny v elektrodách. Zlepšíme tak reakční kinetiku a snížíme rekombinaci, ale efektivita  $\eta_{STH}$  (popsána dále) se sníží o energii, kterou do systému napětím dodáváme. Toto vnější napětí je klasickým prvkem tradiční elektrochemie. Při aplikaci dostatečně velkého napětí dochází k elektrolýze vody i bez využití polovodičové povahy pracovní elektrody.

Minimální šířka zakázaného pásu je výsledkem tří podmínek. Zaprvé rozdíl redoxních potenciálů pro štěpení vody (1,23 eV), dále uspokojivá reakční kinetika (0,4 – 0,6 eV) a nakonec dochází k termodynamickým ztrátám (0,3 – 0,4 eV). Minimální využitelná šířka zakázaného pásu pro fotoelektrochemický rozklad vody je tak kolem 1,9 eV [5].

### 2.2.2.2 Požadavky na polovodič

Značná část dějů fotokatalytického rozkladu vody kriticky závisí na vlastnostech užitého polovodiče na pracovní elektrodě. Po představení jednotlivých principů a procesů v předešlých kapitolách je možné shrnout klíčové parametry, které by měl potenciálně úspěšný polovodič splňovat. Tyto požadavky jsou:

- minimální šířka zakázaného pásu kolem 1,9 eV
- konce zakázaného pásu vně redoxních potenciálů nutných pro štěpení vody
- vysoká absorpce dopadajících fotonů
- chemická stabilita v daných podmínkách
- dobrá pohyblivost nosičů náboje uvnitř elektrody
- nízké potenciálové ztráty při redoxních reakcích vody
- nízká cena

Tento seznam skýtá několik kolizí. Příkladem může být volba ideální šířky zakázaného pásu. První dva požadavky je možné snadno splnit volbou polovodiče se širokým zakázaným pásem, ale tím značně omezíme požadavek třetí na vysokou absorpci světla. Excitovat elektrony přes široký zakázaný pás dokáží jen fotony kratších vlnových délek, takže je zbytečně omezováno excitační spektrum elektrody a tím i účinnost celého děje. Problémovým parametrem bývá i chemická stabilita. Při štěpení vody totiž vznikají na elektrodě kladné i záporné ionty.

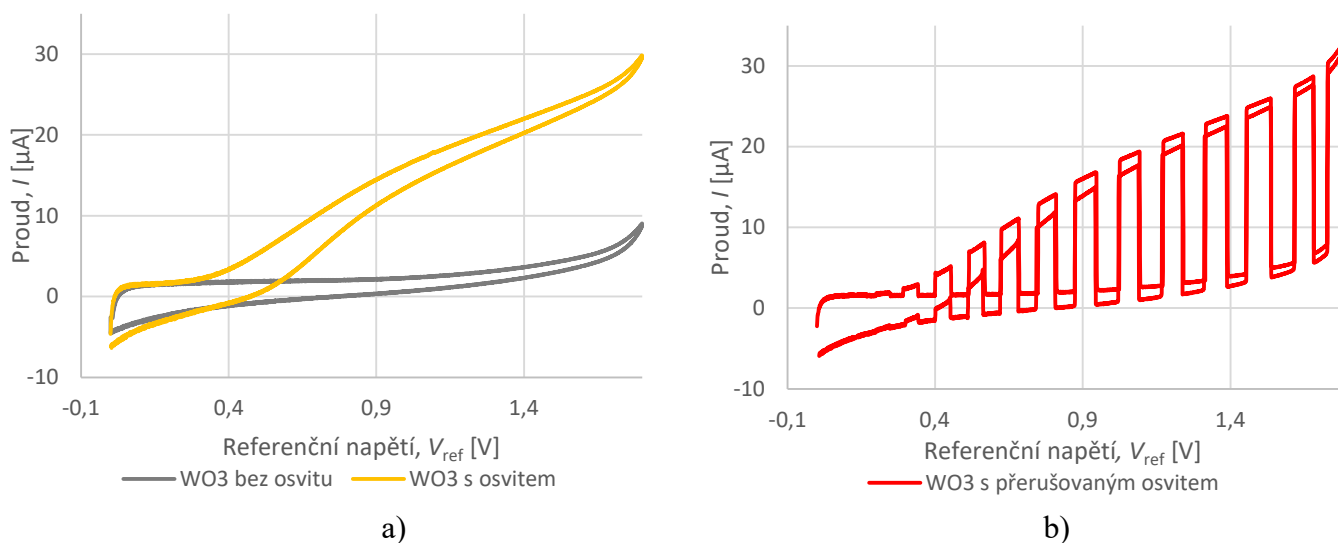
### 2.2.3 Fotoelektrochemická měření

#### 2.2.3.1 Cyklická voltametrie

Typickou experimentální úlohou elektrochemie je cyklická voltametrie. V tříelektrodevém zapojení jde o označení měření, kdy se periodicky mění  $V_{\text{ref}}$  a je sledována odezva proudu mezi WE a CE. Změna  $V_{\text{ref}}$  probíhá konstantní rychlostí od počáteční hodnoty potenciálu ke konečné hodnotě a zpět [9].

V případě měření fotoaktivních materiálů se porovnává naměřená křivka závislosti proudu na napětí pro osvětlený a neosvětlený případ. Pro jednu polaritu napětí bude křivka stejná, ale v druhé polaritě se budou křivky lišit. Pro osvětlené měření budou proudy vyšší než pro neosvětlený případ. Rozdíl těchto proudů je způsoben generací volných nosičů náboje

v polovodiči a obecně o něm referujeme jako o fotoproudu. Nejčastějším výstupem takového měření je graf závislosti proudu mezi WE a CE na referenčním napětí, příkladem je obr. 6a.



**Obr. 6:** Příklady výstupu cyklické voltametrie, závislost proudu na referenčním napětí, černá křivka odpovídá neosvětlené pracovní elektrodě, červená osvětlené, modrá přerušovanému osvitu.

Alternativou k měření temnostní a světelné křivky je provést totožné měření ale s přerušovaným osvitem, jako je na obr. 6b. Při tomto postupu jsou jasně patrné rozdíly mezi temnostní a světelnou křivkou, a je možné tímto způsobem změřit obě křivky v rámci jednoho cyklu. Navíc se v měření uplatní rekombinační jevy zkoumané a popsané v kapitole 2.2.3.3 o statickém měření s přerušovaným osvitem.

### 2.2.3.2 Přední a zadní osvit

Další charakteristikou s určitou vypovídající hodnotou je porovnání předního a zadního osvitů aktivní vrstvy fotokatalytické elektrody. Při osvitu z jedné strany je na této straně největší intenzita dopadajícího záření, nejpravděpodobnější absorpce, a tedy i nejčastější generace volných elektronů a děr. Pokud se na jedné straně tvoří více nosičů náboje (kladných i záporných) než v objemu a na druhé straně, a nosiče opačných nábojů cestují na opačné strany, pak mají jedny z nosičů v průměru delší dráhu. Rozdílné nosiče mají navíc různé pohyblivosti. Výsledkem tak může být, že při osvitu z jedné strany budou pozorovány větší fotoproudy než při osvitu ze strany druhé.

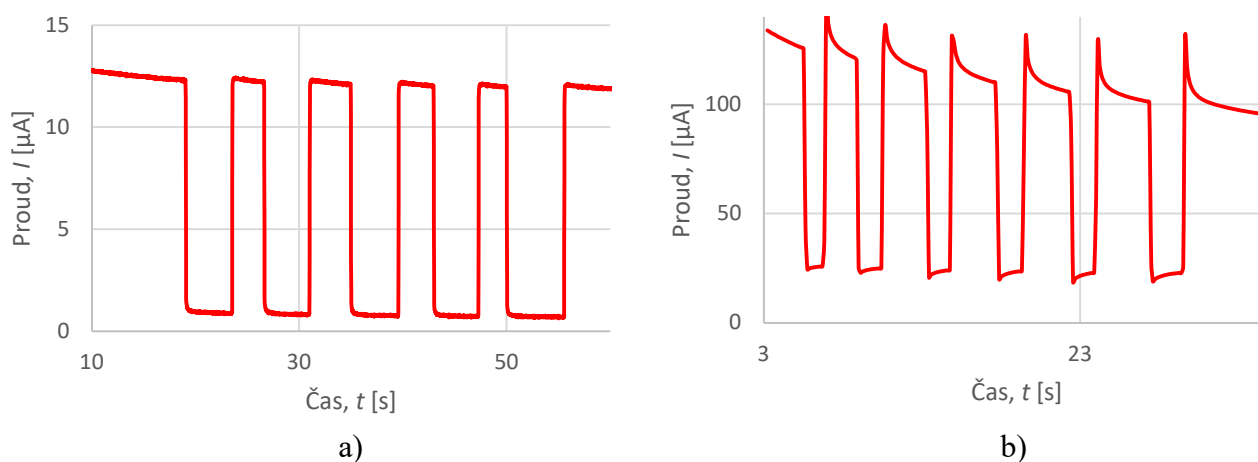
Například pro polovodič typu n při osvitu zředu (skrze elektrolyt) se nejvíce elektronů a děr generuje na straně u elektrolytu. Jak je popsáno v kapitole 2.2.2. díry se posouvají rovnou k elektrolytu, zatímco elektrony musí cestovat skrz objem polovodiče a mají tedy mnohem delší

dráhu. Pokud budou mít elektrony větší pohyblivost než díry, bude dosaženo lepšího výsledku, než kdyby tomu bylo naopak. Pomalé elektrony by se v elektrodě hromadily a rekombinovaly a fotoproudy by tak byly nižší. Významnější rozdíly mohou být patrné až pro silnější vrstvy s menší transmitancí.

Pro potřebu těchto měření se často zkoumané aktivní vrstvy pracovních elektrod připravují na skleněný substrát s transparentní vodivou vrstvou (např.  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , zjednodušeně FTO) a elektrochemické komory mají „okénka“ na obě strany. Pak je možné vrstvu osvětlit skrze elektrolyt (zpředu) i skrz substrát (zezadu).

### 2.2.3.3 Statické měření s přerušovaným osvitem

Dalším nástrojem pro zkoumání vlastností pracovní elektrody, a hlavně pohyblivosti nosičů, je měření s konstantním referenčním potenciálem a přerušovaným osvitem. Při takovém experimentu je zkoumán časový průběh proudu mezi pracovní elektrodou a protielektrodou. V ideálním případě by byl tento průběh obdélníkového tvaru, kdy skokové zvýšení proudu odpovídá rozsvícení světla a skokové snížení zhasnutí, obdobně jako je tomu na obr. 7a. Často ale dochází po rozsvícení světla k náběhu do ostrého maxima a následnému ustalování na nižší hodnotě, viz obr. 7b. Při zhasnutí může docházet k podobnému „překmitu“ i když bývá obvykle menší.



**Obr. 7:** Příklady průběhů proudů při měření s konstantním referenčním napětím a přerušovaným osvitem a) materiál s nízkou rekombinací, b) materiál s vysokou rekombinací.

Příčiny těchto korekcí výšky fotoproudů mohou být tři, které jsou na sobě nezávislé a mohou probíhat jednotlivě i současně v různém poměru. První příčinou je hromadění majoritních nosičů v objemu elektrody. To je způsobeno jejich malou hybností. Dále pak může jít o hromadění minoritních nosičů u povrchu elektrody. Tento jev pak vyvolává i srovnatelný

překmit po zhasnutí světla. V poslední řadě může jít o zachytávání nosičů na povrchu elektrody. Jeho vliv je závislý na aplikovaném vnějším potenciálu, a tak by neměl reagovat na změnu intenzity dopadajícího světla (např. snížení intenzity světla o 20 % způsobí nižší fotoproudy, ale „překmit“ fotoproudu by měl být velmi blízký původnímu s vyšší intenzitou světla) [5]. Zjednodušeně lze říci, že povrchových stavů je stále stejně, takže při rozsvícení světla různé intenzity musí dojít k zaplnění stejného počtu stavů a úbytek tak bude vždy stejný nehlédě na intenzitu světla.

## 2.2.4 Účinnosti

Při zkoumání účinnosti sledovaných dějů je kriticky nutné zajistit, aby ve fotoelektrochemické komoře docházelo pouze k takovým reakcím, jejichž účinnost budeme vykazovat. Obvyklým problémem může být chemická nestabilita pracovní elektrody. Pokud polovodičová elektroda reaguje s elektrolytem, dochází k dalším elektronovým přenosům způsobujícím zdánlivý nárůst fotoproudů a tím i nesprávné zvyšování účinnosti.

### 2.2.4.1 Efektivita energetické konverze

Efektivita energetické konverze  $\eta_{STH}$  (STH z angl. solar to hydrogen) popisuje, jaká část energie dopadajícího slunečního záření se promění na energii uloženou ve vodíku. Některé zdroje uvádějí  $\eta_{STH}$  pouze pro měření bez aplikovaného vnějšího napětí [5] a pro situace s aplikovaným vnějším napětím používají označení efektivity děje ABPE (Applied Bias Photon-to-Current Efficiency). Jiní autoři používají pro oba případy  $\eta_{STH}$  [6], v této práci je využito nerozlišeného značení.  $\eta_{STH}$  se pak vypočte podle rovnice 8:

$$\eta_{STH} = \frac{j_{photo}(V_{redox}-V_{bias})}{P_{light}} \quad (8)$$

kde  $j_{photo}$  je plošná hustota fotoproudu,  $V_{redox}$  se obvykle udává jako 1,23 eV,  $V_{bias}$  je napětí mezi WE a CE (v této práci označováno jako  $V_{out}$ ) a  $P_{light}$  je plošný příkon dopadajícího světla. Hodnota  $V_{redox}$  je odvozena z Gibbsovy volné energie pro štěpení vody, která má hodnotu 237 kJ/mol [5, 6].

Aby hodnota efektivity měla skutečně vypovídající hodnotu, je třeba užití zdroje světla se spektrálním rozložením výkonu jako má sluneční záření. Těmto zdrojům se říká sluneční simulátor. Další možností je změření závislosti pro jednotlivé vlnové délky a hodnotu pro celé

spektrum dopočítat. Pro jiné světelné zdroje je hodnota  $\eta_{STH}$  pouze orientační. V literatuře se uvádí, že tato efektivita musí dosáhnout 10 %, aby se celý proces a technologie fotokatalytického děje mohly komercializovat [6].

#### 2.2.4.2 IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency)

Externí kvantová efektivita vypovídá, kolik incidentních fotonů ze světelného zdroje dokáže excitovat elektron, který se pak projeví ve vnějším elektrickém obvodu jako proud. Její hodnotu tedy ovlivňuje poměr fotonů, které jsou absorbovány a které jsou reflektovány nebo projdou skrz aktivní vrstvu. Dalším vlivem je míra rekombinace vzniklých párů elektron – díra. IPCE je funkcí vlnové délky dopadajícího světla. Hodnota IPCE je dána rovnicí 9:

$$IPCE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda \cdot P(\lambda)} \quad (9)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $e$  je elementární náboj,  $j_{photo}$  je proudová hustota fotoproudu při dané vlnové délce zdroje  $\lambda$  a  $P$  je výkon zdroje na dané vlnové délce.

Pomocí efektivy IPCE pro různé vlnové délky lze přibližně určit i efektivitu transformace slunečního záření do chemické energie ( $\eta_{STH}$ ). Zaprvé je nutné z tabulkových hodnot vypočítat dle vztahu 10 fotonový tok  $\Phi(\lambda)$  na dané vlnové délce, který na zemský povrch ze Slunce dopadá ( $E(\lambda)$  je intenzita slunečního záření na dané vlnové délce). Tento fotonový tok má jednotku počet fotonů/( $m^2 \cdot s$ ).

$$\Phi(\lambda) = \frac{E(\lambda) \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (10)$$

Tento fotonový tok se následně integruje v součinu s IPCE dle vztahu 11 přes celé sluneční spektrum a získá se tak teoretická proudová hustota  $J_{solar}$ , kterou lze dosadit do výpočtu  $\eta_{STH}$  [5].

$$J_{solar} = \int (IPCE(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot e) d\lambda \quad (11)$$

#### 2.2.4.3 APCE (absorbed photon-to-current conversion efficiency)

Vnitřní kvantová efektivita narozdíl od IPCE zohledňuje, kolik fotonů polovodičová elektroda skutečně absorbuje, tzn. do efektivy se nezohledňují fotony, které vrstva odrazí, nebo které

skrz ni projdou. Jinými slovy, jde o efektivitu udávající, kolik absorbovaných fotonů se skutečně přemění na elektron procházející vnějším obvodem. Dostaneme tedy informaci o ztrátách způsobených primárně rekombinací. Hodnota této účinnosti se nejčastěji uplatní při zkoumání a optimalizaci krystalinity materiálu, četnosti defektů v materiálu a dalších vlastností mající vliv na rekombinaci. APCE se jednoduše vypočte z IPCE po zohlednění počtu absorbovaných elektronů dle rovnice 12:

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{A(\lambda)} \quad (12)$$

kde  $A(\lambda)$  je optická absorpce pro vlnovou délku  $\lambda$ .

### 2.3 Materiál CuWO<sub>4</sub>

CuWO<sub>4</sub> je již déle známá a zkoumaná sloučenina. Její potenciální využití je viděno hlavně v oblasti fotokatalýzy, kde se několik výzkumných týmů věnuje fotokatalytickému rozkladu nečistot nebo štěpení vody [11], avšak zatím mají výsledné procesy nízké účinnosti. Dalším potenciálním využitím je například v senzorech redukcujících plynů, zvláště vodíku [12].

Z pohledu chemického názvosloví není jednotný název pro látku CuWO<sub>4</sub>. V některých zdrojích je uváděný název odvozený ze systému pojmenovávání solí, tedy wolframian měďnatý [11]. Jinde je zase užito názvosloví oxidů, kdy je CuWO<sub>4</sub> ternárním oxidem mědi a wolframu, přesněji oxid měďnato-wolframový. V přírodě se běžně nevyskytuje, nejbliže mu jsou wolframity (Fe, Mn)WO<sub>4</sub>.

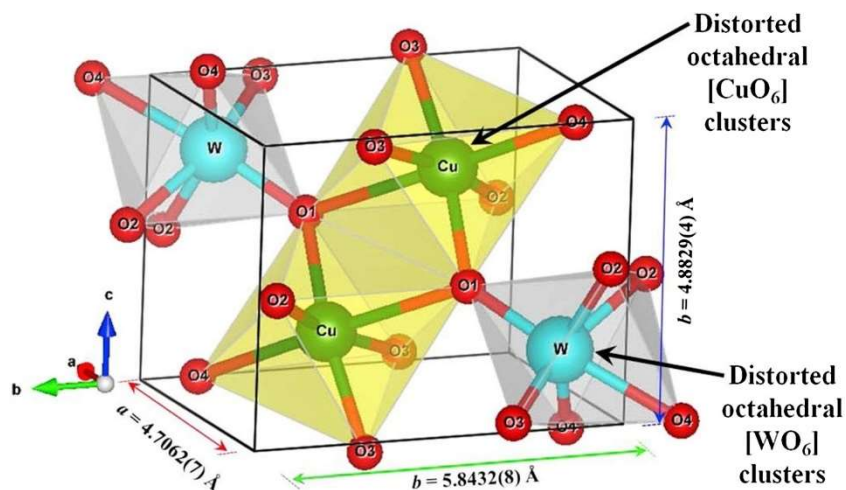
CuWO<sub>4</sub> krystalizuje v trojklonné krystalové mřížce s parametry základní buňky  $a = 4.7026 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8389 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.8784 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.677^\circ$ ,  $\beta = 92.469^\circ$ ,  $\gamma = 82.805^\circ$  [13]. Šest atomů kyslíku vždy obklopuje každý atom kovu, který je tak ve středu kyslíky tvořeného osmistěnu, jak je znázorněno na obr. 8.

Vodivostní pás CuWO<sub>4</sub> se skládá z 5d-orbitalů od wolframu a nezaplňeného 3d-orbitalu od mědi. Valenční pás vzniká příspěvkem orbitalu kyslíku 2p<sup>6</sup> a orbitalu 3d<sup>9</sup> od mědi. Šířka nepřímého zakázaného pásu se mění mezi 2,2 – 2,4 eV, a to podle obsahu mědi a struktury částice. (Samotný WO<sub>3</sub> má zakázaný pás 2,64 eV a přidáváním mědi se posouvá níže). [11]

CuWO<sub>4</sub> je polovodič typu n, je málo toxický a vysoce odolný proti světelné korozi a chemické korozi v neutrálním a kyselém prostředí. Výrazným problémem pro fotokatalytické procesy je rychlá rekombinace v užitém CuWO<sub>4</sub>, která rapidně snižuje fotoproudy a účinnosti procesů.



Důvodem může být nízká krystalinita vyrobených vzorků, které jsou často tvořeny pomocí chemických metod, jako je například hydrotermální proces. Zkoumány byly různé struktury, od nanočástic, přes vrstvy, po 3D objekty na povrchu [11].



**Obr. 8:** Krystalová mřížka CuWO<sub>4</sub> [14].

V literatuře lze dohledat mnoho odlišných metod, jak zefektivnit fotokatalytické nebo fotoelektrochemické procesy v materiálu CuWO<sub>4</sub>. Gaillard et al. [15] vytvořil kompozit z CuWO<sub>4</sub> a vícestěnných uhlíkových nanotrubiček. Takovýmto postupem dokázal snížit vnitřní rezistivitu fotoelektrody až o 30 % a při následných měřeních byly pozorovány fotoproudy o 26 % větší než pro samotný CuWO<sub>4</sub>. IPCE pak byla pro některé vlnové délky až 12 %.

Obdobně postupoval i Dinh et al. [16], který nanočástice CuWO<sub>4</sub> částečně pokryl vodivým polymerním polypyrolem. Tento polymer efektivně bránil rekombinaci tím, že rychle odváděl excitované elektrony k elektrolytu, a navíc lehce zvyšoval potenciál těchto elektronů, které tak mohly snadněji redukovat vodíkové kationty za vzniku plynného vodíku. Takto upravené nanočástice dokázaly narozdíl od čistých CuWO<sub>4</sub> nanočástic fotokatalyticky produkovat vodík dlouhodobě v množství až 365 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> při ozařování výkonnou xenonovou lampou.

Podobného výkonu dosáhl i Le Minh Tri et al. [17], který ke zlepšení vlastností využil dopování vanadem. Vzniklé V-CuWO<sub>4</sub> nanočástice měly lehce vyšší potenciál na vodivostním pásu a excitované elektrony tak opět dokázaly snadněji redukovat vodíkové kationty. V zakázaném pásu navíc vznikly stavy, které usnadňovaly excitaci elektronů. Při následných fotokatalytických experimentech bylo dosaženo produkce vodíku v množství 320 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

### **3 Cíle bakalářské práce**

1. Prostudovat současný stav problematiky fotokatalytického a elektrochemického rozkladu vody.
2. Seznámit se s problematikou měření elektrických a elektrochemických vlastností tenkovrstvých materiálů.
3. Prostudovat současný stav poznání vlastností tenkovrstvého materiálu  $\text{CuWO}_4$ .
4. Provést měření elektrických a elektrochemických vlastností tenkovrstvého materiálu  $\text{CuWO}_4$ .
5. Vyhodnotit a diskutovat získané výsledky.

## 4 Experimentální metody

### 4.1 Příprava materiálu $\text{CuWO}_4$ a základní vlastnosti vrstvy

Vzorky materiálu  $\text{CuWO}_4$  pro měření byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování s využitím wolframového terče, který byl částečně zakryt tenkým měděným plechem. Pracovní argonová atmosféra byla doplněna o kyslík. Vzorky samotného oxidu wolframu, se kterými jsou výsledky porovnávány, byly zhotoveny stejnou technikou, jen bez překrytí části terče měděným plechem. Příprava daných vzorků není obsahem této práce.

Připravené vzorky s vrstvou  $\text{CuWO}_4$ :

- na skleněném substrátu s vodivou vrstvou  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) pro měření fotoelektrochemických a optických vlastností, na části substrátu polovodičová vrstva chybí (oblast pro uchycení vodičů potenciostatu)
- na křemíkovém substrátu s vodivými kontakty v rohu pro měření Hallovo sondou
- na křemíkovém substrátu pro měření fázového složení a měření na elipsometru

### 4.2 Fázové složení

Fázové složení bylo vyšetřováno pomocí rentgenového difraktometru PANALYTICAL X'PERT PRO. Zařízení ozařuje vzorek rentgenovým paprskem a v závislosti na dopadovém (odrazovém) úhlu měří intenzitu odraženého záření. Poloha lokálních maxim intenzity je charakteristická pro konkrétní fázi připraveného materiálu a je třeba výsledky porovnat s databází. Touto metodou byly zkoumány vzorky na křemíkovém i skleněném substrátu.

### 4.3 Elektrické vlastnosti

Polarita polovodičové vrstvy, rezistivita a koncentrace a hybnost nosičů náboje ve vrstvě byla zjišťována měřením Hallova jevu. K tomuto účelu bylo použito zařízení H5000 (MMR Technologies) vybavené čtyřhrotovou sondou ve čtvercové konfiguraci ve vakuové komoře. Vakua se využívá při sledování teplotní závislosti měřených veličin. Celý tento přípravek se umísťuje mezi dvě cívky vytvářející v místě měřeného vzorku magnetické pole o indukci až 1,4 T. Pro toto měření jsou určeny čtvercové vzorky na nevodivém substrátu. V případě vrstev s velkou rezistivitou je nutné do míst kontaktu s hroty sondy nadeponovat zlaté kontakty.

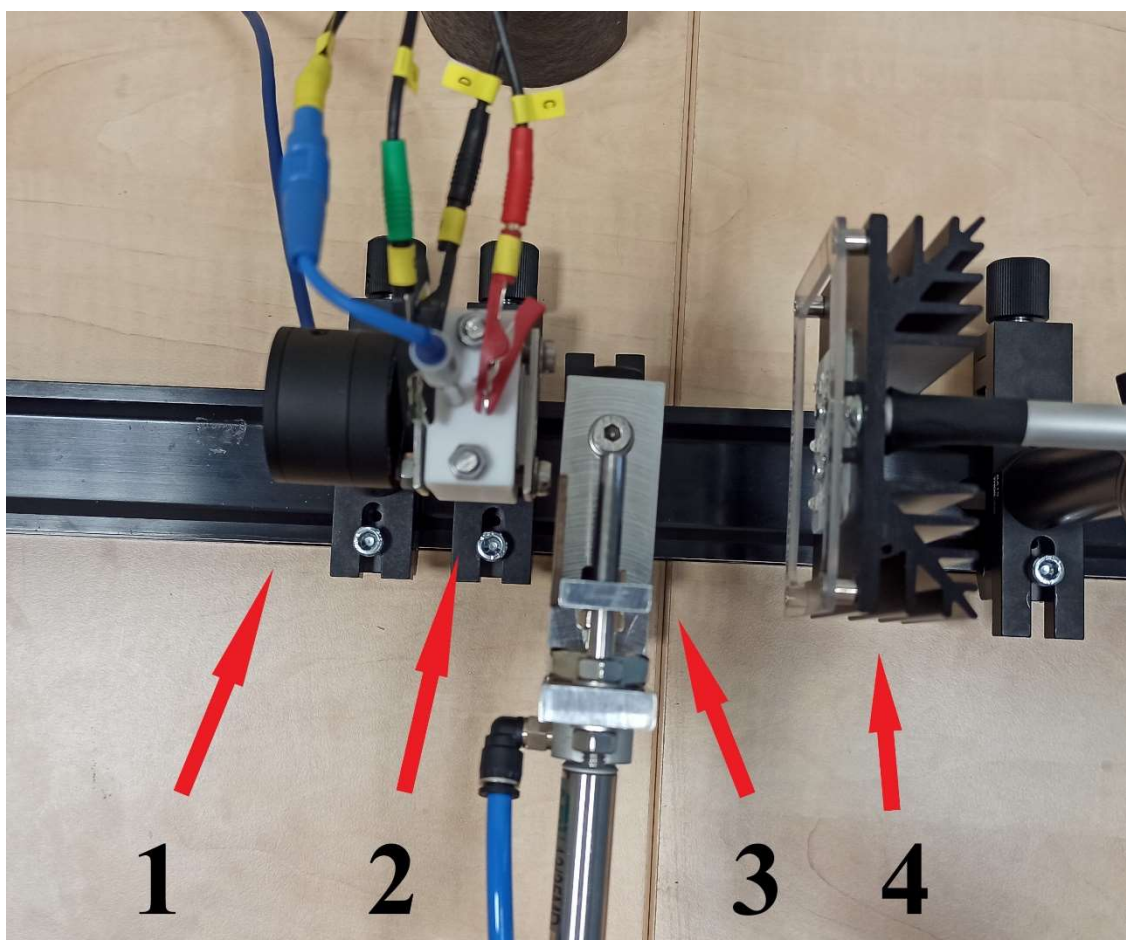
### 4.4 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti materiálu byly měřeny pomocí elipsometru J.A. Woollam VASE. Výstupem elipsometrického měření je (mimo jiné) extinkční koeficient materiálu v závislosti na vlnové

délce dopadajícího světla, tedy energii dopadajících fotonů. Extinkční koeficient je dále důležitý pro identifikaci přímého a nepřímého pásu. Pro toto měření byl využit vzorek tenké vrstvy na křemíkovém substrátu. Ze znalosti extinkčního koeficientu byla následně vypočítána transmittance a absorpce vrstvy.

#### 4.5 Fotoelektrochemické vlastnosti

Pro měření fotoelektrochemických vlastností byla využita sestava na obr. 9. Pro počáteční měření a prověření základních funkcí bylo využito pole intenzivních UV diod s dominantní vlnovou délkou  $\lambda = 370 \text{ nm}$  a plošným výkonem  $P = 3,9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pro další měření byl využit světelný zdroj určený pro elipsometr, konkrétně J. A. Woollam HS-190 využívající 75 W xenonovou lampu s dvoumřížkovým monochromátorem, jehož světlo bylo přivedeno k elektrochemické komoře optickým vláknem. Mezi fotoelektrochemickou komorou a zdrojem světla byla umístěna posuvná clonka na pneumatický pohon, která byla využívána na přerušování osvitu. Za komorou pak byl fotodetektor NEWPORT 818 – UV/DB

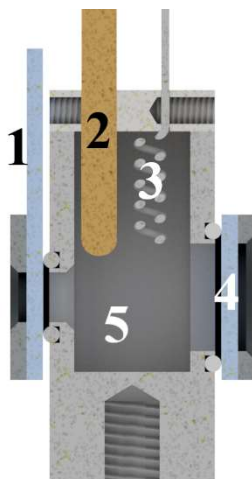


**Obr. 9:** Soustava zařízení pro experimentální měření fotoelektrochemických vlastností: 1 – fotodetektor, 2 – fotoelektrochemická komora se vzorkem, 3 – clonka na přerušování osvitu, 4 – zdroj světla.

zaznamenávající výkon světla, který prošel skrz zvolenou konfiguraci elektrochemické komory. Při známé absorpci měřené vrstvy na daném substrátu lze dopočítat energii, která dopadá na zkoumanou vrstvu. Tato hodnota je pak třeba pro výpočet efektivity procesů.

Fotoelektrochemická komora je vyrobena z PTFE materiálu. Její průřez je znázorněn na obr. 10. Vzorek se zkoumanou vrstvou sloužící jako pracovní elektroda je umístěn v kruhovém okénku s poloměrem 3 mm tak, aby funkční vrstva byla v kontaktu s elektrolytem uvnitř nádoby. Na druhé straně komory je okénko vyplněné křemenným sklem s větším průměrem umožňující dostatečný průchod světla skrze elektrolyt na vzorek. Protielektroda je vytvořena z platinového drátku, který je stočen do šroubovice. Referenční elektroda je typu Ag/AgCl se saturovaným vnitřním roztokem, takže její potenciál vs. SHE je 0,198 V. Referenční i protielektroda jsou v komoře umístěny v horní části tak, aby nestínily světlo přecházející skrze elektrolyt na vzorek. Za pracovní elektrolyt byl zvolen 0,1 mol vodní roztok  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s pH 6,5. To znamená posun referenčního potenciálu použité elektrody Ag/AgCl o 0,583 V vs. RHE a potenciál SHE 0,385 V vs. RHE.

Při měření bylo využito čtyřelektrodové zapojení, pracovní elektroda tedy byla připojena k potenciostatu PicoPotentiostat PicoPTC-10100mE dvěma vodiči, jak je patrné z obr. 9. Rychlost cyklovoltametrických měření byla 10 mV/s. Při této rychlosti by měly být zachyceny detaily vznikající křivky a také by mělo dojít k ustálení proudů mezi elektrodami.

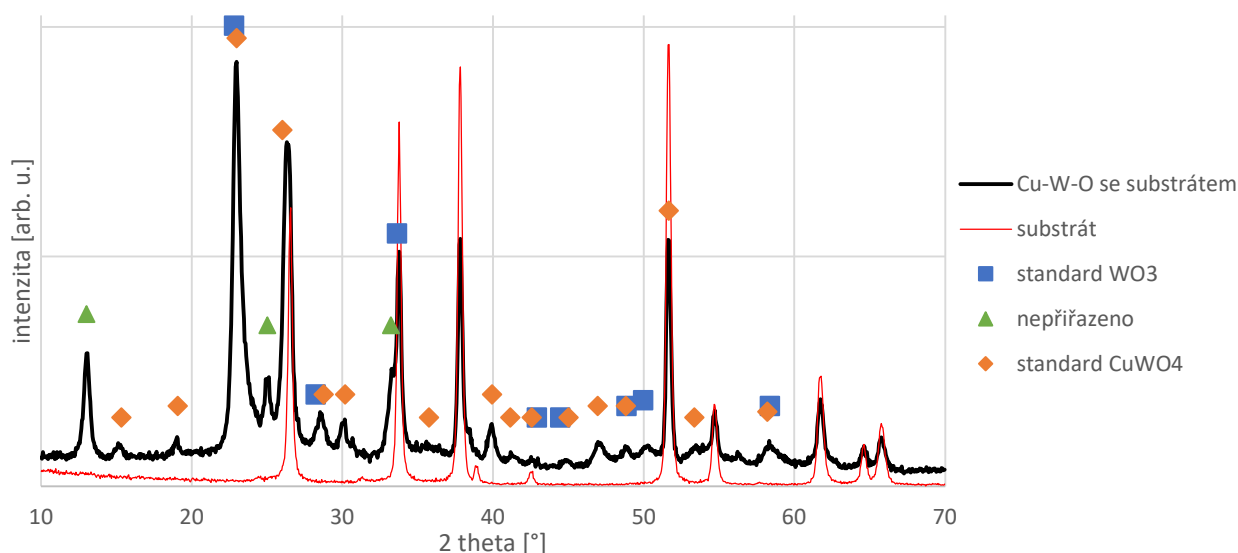


**Obr. 10:** Schématický obrázek elektrochemické komory: 1 – vzorek s měřenou vrstvou sloužící jako pracovní elektroda, 2 – referenční elektroda, 3 – protielektroda, 4 – okénko vyplněné křemenným sklem, 5 – volný prostor s elektrolytem.

## 5 Výsledky a diskuse

### 5.1 Základní vlastnosti vrstvy $\text{CuWO}_4$

Výsledky rentgenové difrakce zkoumaného materiálu bylo nejprve třeba porovnat se stejným měřením provedeným na samotném substrátu (sklo + FTO). Z tohoto porovnání, které je na obr. 11, je pak patrné, které získané hodnoty odpovídají nadeponovanému materiálu. Zprv je patrné, že připravená vrstva není zcela krystalická, ale obsahuje i trochu amorfni fáze. Následně většina klíčových hodnot úhlu odrazu byla přiřazena dle databáze materiálu  $\text{CuWO}_4$ , ovšem s možností obsahu také samotného oxidu wolframu  $\text{WO}_x$ , který má některé specifické hodnoty shodné (velmi blízké) s  $\text{CuWO}_4$ . Nepřiřazeny zůstaly pouze hodnoty  $2 \cdot \theta$   $13^\circ$ ,  $25^\circ$  a  $33,2^\circ$ , které mohou být důsledkem struktury vzniklé reakcí vrstvy s FTO. Tato domněnka byla podpořena faktem, že tyto tři hodnoty nevykazovaly stejné chování ve výsledcích rentgenové difrakce na křemíkovém vzorku. Z těchto důvodů je dále v práci užito obecnější označení zkoumané vrstvy Cu-W-O.



**Obr. 11:** Porovnání výsledků rentgenové difrakce samotného substrátu, substrátu s nadeponovanou vrstvou a standardů z databáze.

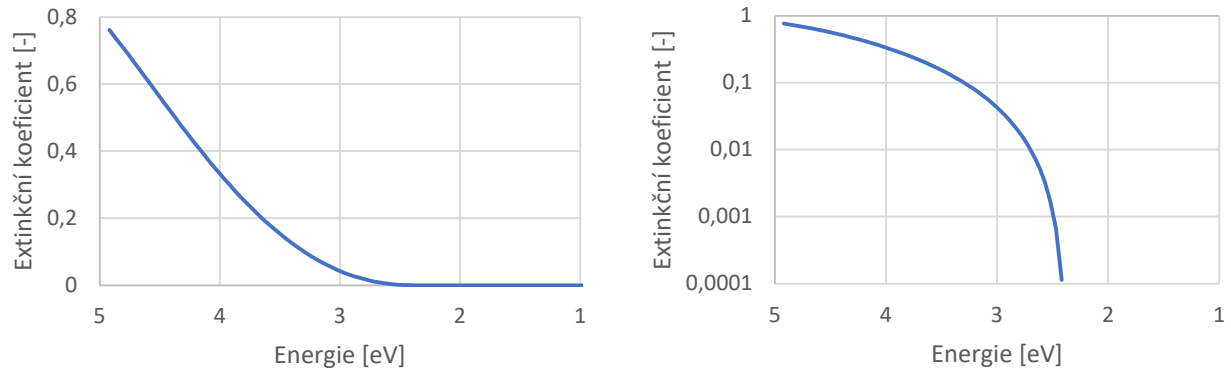
### 5.2 Diskuze optických vlastností

Z fitování elipsometrických měření vzorku Cu-W-O na křemíkovém substrátu vyplynula mimo jiné i tloušťka vrstvy, která je dle tohoto měření 153 nm.

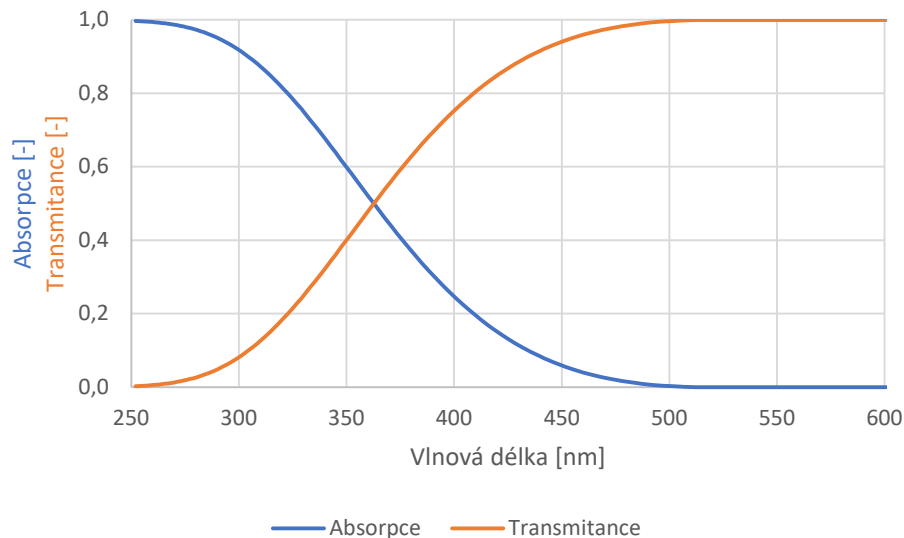
V grafu na obr. 12 jsou výsledky měření extinkčního koeficientu. Z porovnání zobrazení s lineární i logaritmickou osou je zřejmé, že zakázaný pás má šířku přibližně 2,40 eV, což dle výpočtu odpovídá energii fotonů o vlnové délce 516,6 nm ( $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je

rychlost světla ve vakuu,  $e$  je elementární náboj,  $E_{eV}$  je změřená šířka zakázaného pásu v elektronvoltech). Tato šířka zakázaného pásu odpovídá poznatkům v kapitole 2.3. Zároveň se zdá, že přímý zakázaný pás se buď velmi málo liší od toho nepřímého, nebo je zakázaným pásem právě ten přímý, protože extinkční koeficient rovnou prudce roste.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{e \cdot E_{eV}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99 \cdot 10^8}{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 2,40} = 516,6 \text{ nm} \quad (13)$$



**Obr. 12:** Závislost extinkčního koeficientu na energii dopadajícího světla. Graf vlevo využívá lineární osu extinkčního koeficientu, vpravo je osa logaritmická.



**Obr. 13:** Absorpce a transmittance světla ve vrstvě Cu-W-O v závislosti na vlnové délce záření.

Ze znalosti extinkčního koeficientu lze výpočtem určit, kolik fotonů dané vlnové délky dokáže projít skrze vrstvu a při zanedbání odražení fotonů i kolik jich bude pohlceno. Transmittance  $T$  zkoumané vrstvy se z extinkčního koeficientu získá pomocí vztahu 14, kde  $k$  je extinkční koeficient na vlnové délce  $\lambda$  a  $d$  je tloušťka vrstvy. Míra absorpce fotonů vrstvou  $A$  je pak doplňkem transmittance do jedné (vztah 15).

$$T = e^{-4\pi k / \lambda} \quad (14)$$

$$A = 1 - T \quad (15)$$

Z grafu na obr. 13 je patrné, že fotony s energií těsně nad zakázaným pásem mají poměrně malou pravděpodobnost, že budou pohlceny vrstvou a dojde tak k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního. I pro fotony s vlnovou délkou 400 nm je absorpce pouze kolem 20 % a přes 90 % se pravděpodobnost absorbování dostává pro fotony s vlnovou délkou 300 nm, tedy až v ultrafialové oblasti. Při fotoelektrochemických měřeních s využitím viditelného spektra tedy k excitaci dochází, ale s poměrně menší účinností.

### 5.3 Výsledky elektrických měření

Výsledky měření Hallova jevu bohužel nebyly konzistentní a měly velký rozptyl, proto na ně nebyl brán zřetel. Tento problém občas nastává u vrstev s větší rezistivitou. Možným řešením by mohla být optimalizace materiálu vodivých kontaktů, což je ale nad rámec této bakalářské práce.

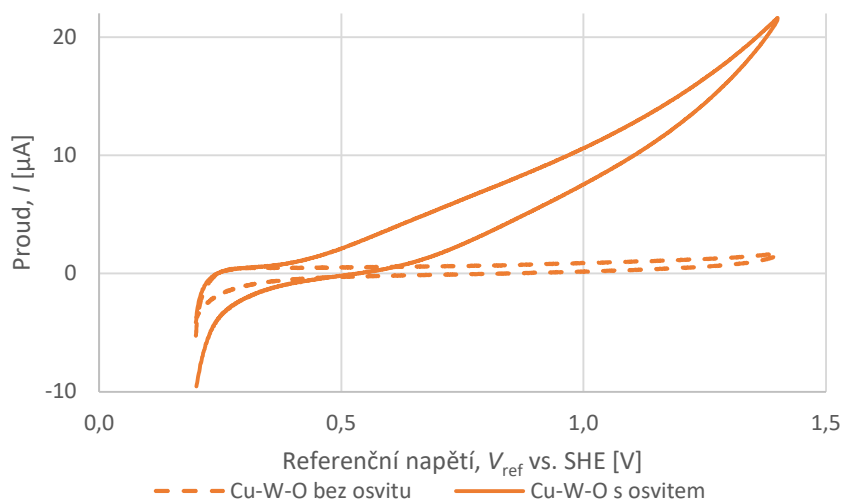
### 5.4 Základní fotoelektrochemické vlastnosti

V této kapitole jsou uvedeny výsledky fotoelektrochemických měření vzorku Cu-W-O s použitím diodového pole. Pro lepší pochopení úkazů a jejich příčin jsou zde paralelně uváděna data téhož měření, ovšem s materiálem WO<sub>3</sub>, jehož výsledky vedly k výzkumu materiálu Cu-W-O.

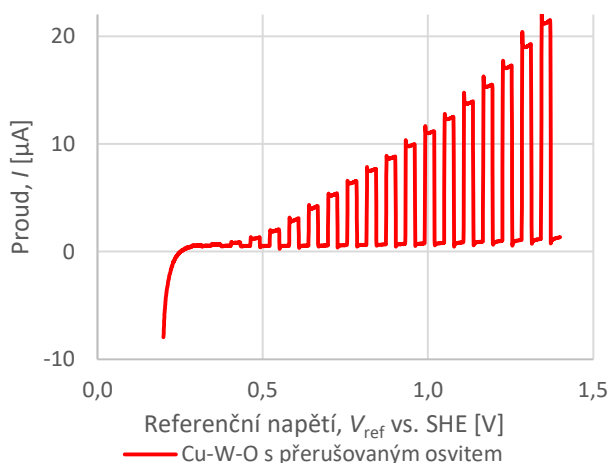
V první fázi je nejdůležitější určit, v které oblasti referenčních napětí je proud bez osvitů vzorku (temnostní proud) blízký nule. Při dodání většího napětí temnostní proud roste bez ohledu na osvětlení vzorku a funkce fotokatalyzátoru není využita (dochází k elektrolyze vody). Pro tyto účely byla prováděna rychlá cyklovoltametrická měření bez osvitů, kdy se postupně zvětšovaly maximální hodnoty referenčního napětí. Pro Cu-W-O byla vybrána oblast 0 až 1,2 V vůči užití REF, tedy 0,2 až 1,4 V vs. SHE. Dále je třeba prozkoumat tuto oblast a zjistit, pro která napětí je daný vzorek fotoaktivní. To je nejsnazší určit spuštěním stejného cyklovoltametrického měření, ale přidat přerušovaný osvit.



Následná měření cyklické voltametrie (graf na obr. 14) ukázala, že materiál Cu-W-O je fotoaktivní pro kladná referenční napětí a s větším dodaným napětím se zvyšují i kladné fotoproudy. Z polaritý napětí a proudů lze usuzovat, že zkoumaná vrstva je polovodič typu n, což odpovídá teoretickým poznatkům z části 2. 3.



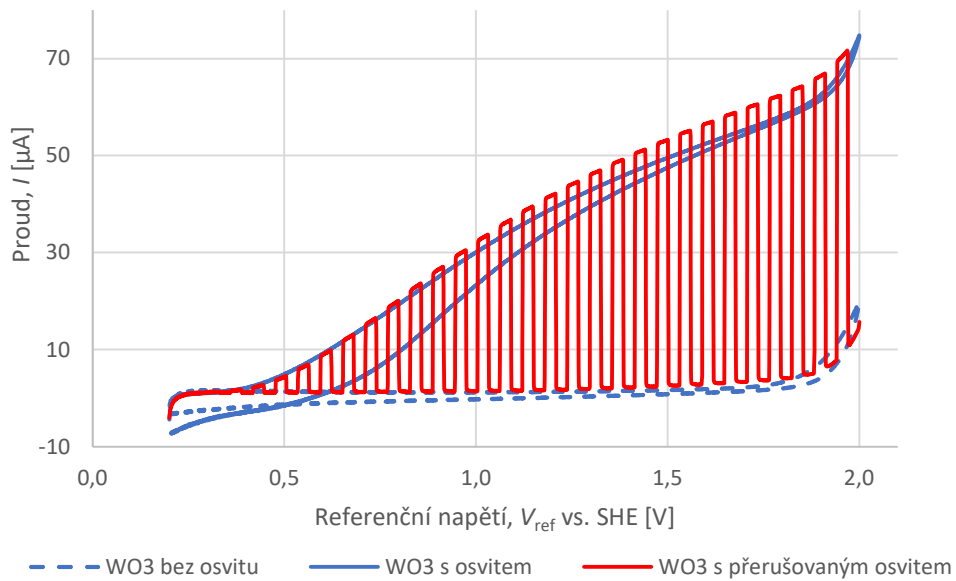
**Obr. 14a:** Porovnání měření Cu-W-O s osvitom a bez osvitom.



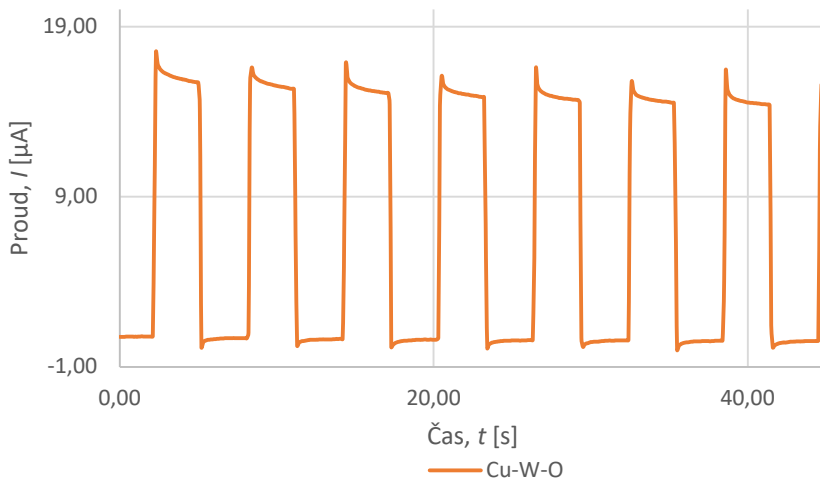
**Obr. 14b:** měření Cu-W-O s přerušovaným osvitom.

Oxid wolframu je dle grafu v obr. 15 aktivní ve stejné polaritě referenčního napětí, ale temnostní proud je blízký nule mezi 0,2 V až 1,9 V vs. SHE. Jde tedy také o polovodič typu n. Proudů s tímto materiálem jsou ovšem přibližně dvojnásobné. Jednou z možných příčin je vyšší rekombinace nosičů náboje v materiálu Cu-W-O, která je diskutována níže. Druhou možnou příčinou by mohla být rozdílná míra absorpce fotonů na této energii (370 nm), kdy by tedy samotný oxid wolframu měl mít větší absorpci než Cu-W-O. Měřeními ale bylo zjištěno, že absorpce pro vlnovou délku fotonů pro Cu-W-O je 42 % (z výsledků elipsometrie, viz 5.2) a pro  $WO_3$  je jen 26 %. Tato hodnota byla určena měřením světelného výkonu za elektrochemickou komorou, kdy byl porovnán výkon, když byl v komůrce vzorek s funkční polovodičovou vrstvou a pak pouze křemenné sklo. Úbytek světelného výkonu při měření s polovodičovým vzorkem byl přisouzen absorpci daného vzorku. Výsledky této metody

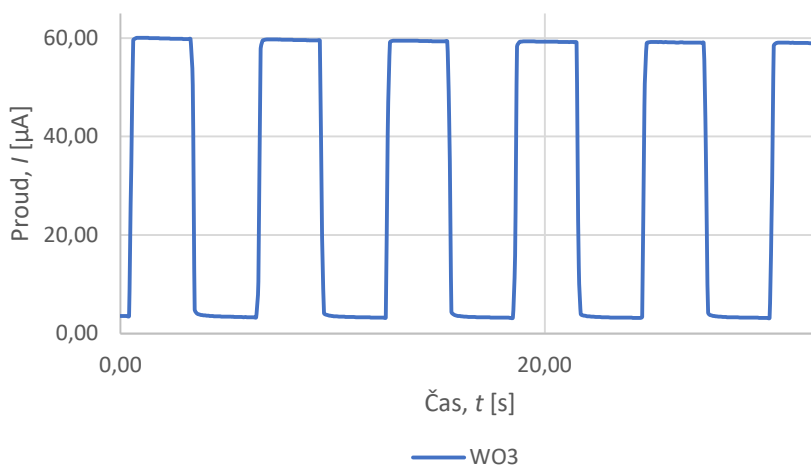
spolehlivě potvrdily i vypočtenou absorpci vrstvy Cu-W-O z elipsometrie se shodou v řádu jednotek procent.



**Obr. 15:** Cyklická voltametrie s materiálem  $WO_3$ .

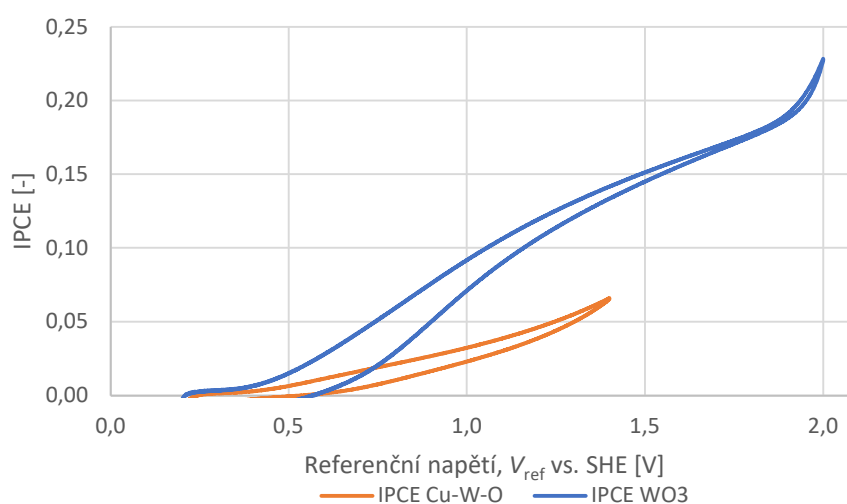


**Obr. 16a:** Časový průběh proudu při konstantním referenčním napětí a přerušovaném osvitu v materiálu Cu-W-O,  $V_{ref} = 1,2$  V vs. SHE.



**Obr. 16b:** Časový průběh proudu při konstantním referenčním napětí a přerušovaném osvitu v materiálu  $WO_3$ ,  $V_{ref} = 1,7$  V vs. SHE.

Dobrý vhled do míry rekombinace poskytuje měření s přerušovaným osvětlením za konstantního referenčního napětí. Z grafu na obr. 16a pro Cu-W-O je vidět, že po rozsvícení světla naběhne proud do ostrého maxima a potom klesá a ustaluje se na hodnotě zhruba o 15 % nižší. Jak je popsáno v kapitole 2.2.3.3, příčinou tohoto poklesu je rekombinace. Přesné příčiny této rekombinace nebyly hlouběji zkoumány, ale pravděpodobným důvodem bude malá pohyblivost nosičů náboje v nehomogenním krystalickém prostředí vzorku Cu-W-O (hranice zrn, přechody mezi různými fázemi látky). Naopak vzorek oxidu wolframu má velmi nízkou rekombinaci způsobenou pohyblivostí nosičů, nebo zachytáváním v povrchových stavech (rekombinace jinými cestami stále probíhá, viz níže efektivita IPCE a APCE). Na grafu 16b nejsou patrné překmity a lehký úbytek proudu lze připisovat vytváření méně vodivé vrstvy elektrolytu u povrchu elektrod.

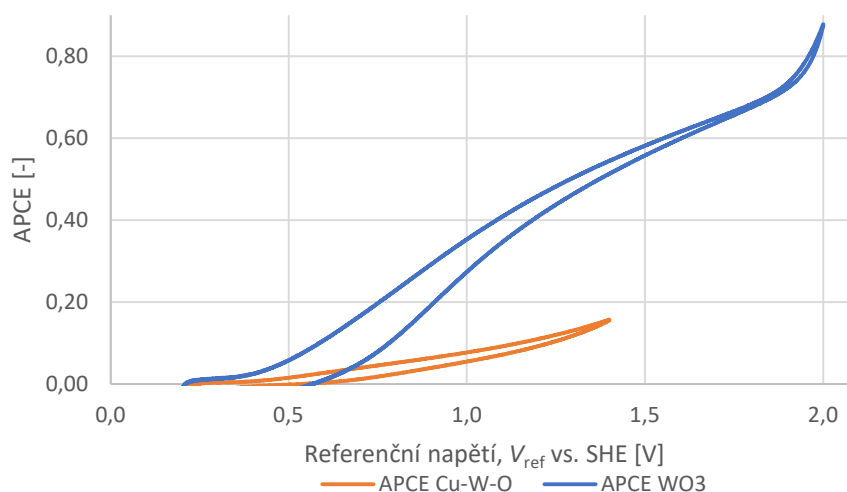


**Obr. 17:** Porovnání závislosti vnější kvantové efektivnosti (IPCE) na referenčním napětí na pracovní elektrodě pro materiály Cu-W-O a WO<sub>3</sub>.

Z výsledků výpočtu, dle vztahu 9, vnější kvantové efektivnosti (IPCE) na grafu v obr. 17, lze vidět, že pro malá napětí na pracovní elektrodě jen malý počet fotonů dokáže vyvolat excitaci elektronu, který se nakonec projeví ve vnějším elektrickém obvodu, a tedy může na protielektrodě redukovat vodík. Se zvyšujícím se napětím se tato efektivita zvyšuje. Vyrůstající rozdíl IPCE mezi Cu-W-O a WO<sub>3</sub> lze připisovat špatné pohyblivosti nosičů náboje ve vrstvě Cu-W-O, kdy ani větší napětí nedokáže udržet elektrony ve vodivostním pásu a dochází k rekombinaci. Značný vliv má i absorpce, kdy jen 42 % fotonů je pohlceno a mají tak šanci excitovat elektron. Naopak u WO<sub>3</sub> si lze povšimnout trendu, že se zvětšujícím se napětím velká část elektronů dokáže opustit polovodičovou pracovní elektrodu a přesouvají se

na protielektrodu. Pro vyšší napětí je výsledek IPCE pro  $\text{WO}_3$  ovlivněn hlavně menší absorpcí fotonů, kdy pro tuto vlnovou délku vrstva pohltí jen 26 % dopadnuvších fotonů.

Při zohlednění míry absorpce fotonů dostaneme vnitřní kvantovou efektivitu neboli APCE, která byla vypočtena pomocí vztahu 12. Tvar křivky APCE v grafu na obr. 18 je stejný jako v případě IPCE, ale ukazuje přesněji míru rekombinace. Špatná pohyblivost nosičů náboje a vysoká rekombinace v materiálu Cu-W-O způsobuje, že i pro napětí na pracovní elektrodě 1 V vs. SHE rekombinuje 9 z 10 excitovaných elektronů. Pro stejné hodnoty napětí je APCE materiálu  $\text{WO}_3$  až čtyřikrát lepší a dalším zvyšováním napětí se lze dostat až k 80 %. Nutné je ovšem podotknout, že na samém okraji měřených křivek (maximální zvolené napětí na WE) začíná docházet k elektrolýze vody a přenosy elektronů tak začínají nabývat na významu i bez osvětlení (samotným napětím dojde ke štěpení vody a přenosu elektronů). To je důvod volby konce rozsahu referenčních napětí při cyklovoltametričtých měřeních.



**Obr. 18:** Porovnání závislosti vnitřní kvantové efektivity (APCE) na referenčním napětí na pracovní elektrodě pro materiály Cu-W-O a  $\text{WO}_3$ .

## 5.5 Výběr vhodného zdroje světla pro spektroskopická měření

Pro následující měření bylo třeba vybrat takový světelný zdroj, u kterého bude možné volit vlnovou délku vyzařovaného světla. Dalším kritériem bylo, aby zdroj dodával dostatečný světelný výkon v širokém spektru vlnových délek, protože příliš malá dodaná světelná energie by mohla mít až neměřitelnou odezvu v podobě fotoproudů při následných fotoelektrochemických měřeních.

Za možné kandidáty byly zvoleny tři laboratorní zdroje:

- spektrofotometr Agilent Technologies Cary 7000 (dále jen jako „spektrofotometr“)

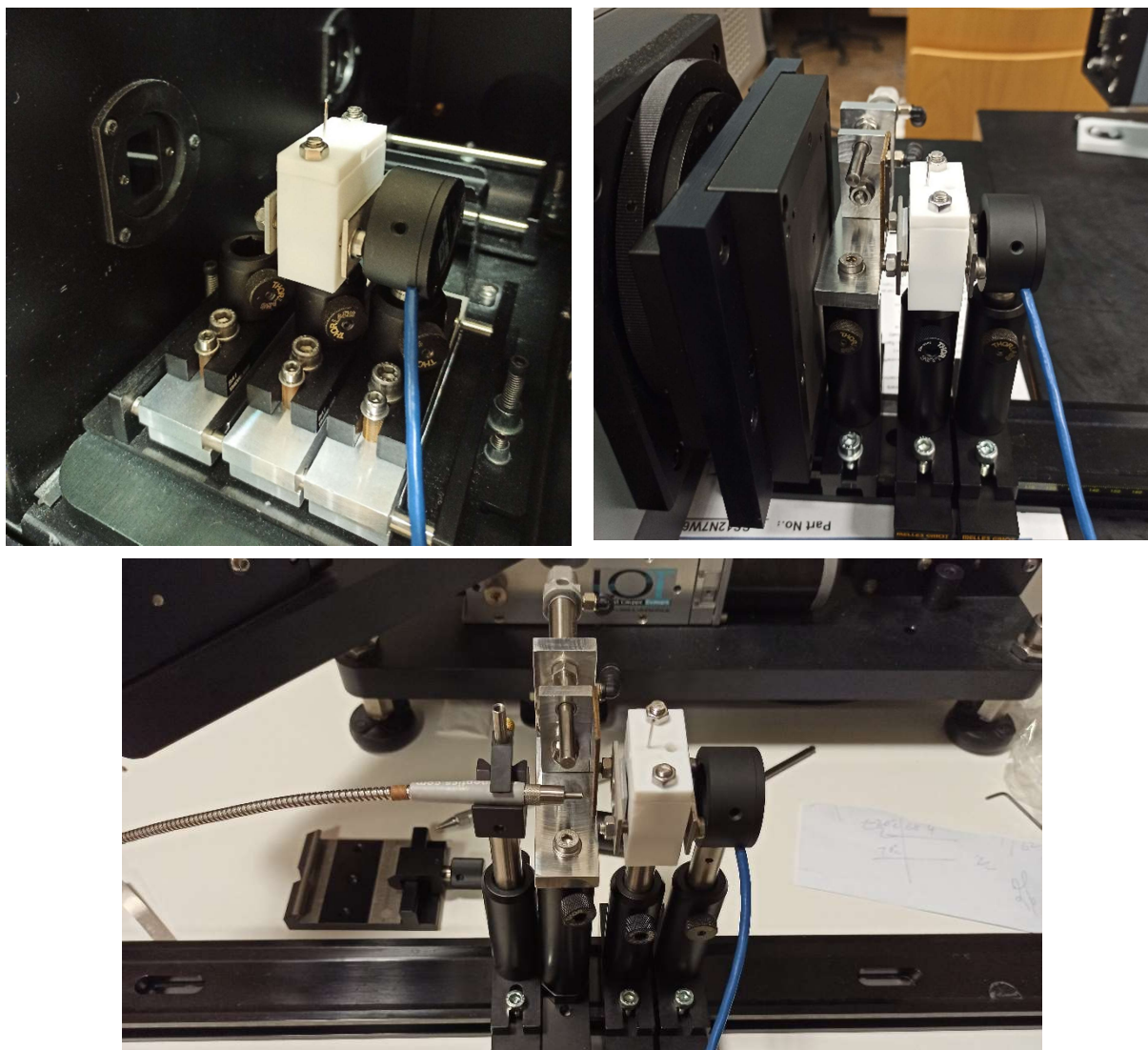
- světelný zdroj HS-190 s monochromátorem od výrobce J. A. Woollam určený pro elipsometr (dále jako „elipsometr“)
- monochromátor ANDOR Technology s intenzivní bílou diodou (v textu jako „bílá dioda“)

Pro dále zamýšlená měření bylo třeba prověřit vlastnosti světelného svazku a výkon v oblasti od blízkého UV (vlnová délka 300 nm) až po viditelné světlo do 800 nm.

Spektrofotometr využívá v ultrafialové oblasti deuteriovou lampu a pro viditelnou oblast záření a infračervenou oblast slouží halogenová žárovka s wolframovým vláknem. Šířka vyzařovaného spektra u zvolené vlnové délky je dle informací výrobce ve viditelné a UV oblasti mezi 0,01 nm až 5 nm. Zachycení podoby experimentu je na obr. 19 vlevo nahoře. Světelný paprsek vychází z oblasti na obr. vlevo a prochází fotoelektrochemickou komorou naplněnou elektrolytem. Obě okénka elektrochemické komory jsou nyní zakryta křemenným sklem. Těsně za komorou je fotodetektor, který zachytí velkou většinu světla procházející skrze zadní menší okénko, které obvykle vyplňuje vzorek. Křemenné sklo má malou absorpci, a proto tak lze získat přibližnou informaci o množství světla, které by dopadalo na funkční vrstvu. Nevýhodou spektrofotometru bylo, že vyzařovaný paprsek měl obdélníkový tvar malého rozměru a zřejmě tak nedocházelo k osvitě celého zadního okénka.

Intenzivní bílá dioda je klasické konstrukce, takže obsahuje budící diodu vyzařující v modré oblasti a luminofor, který část modrého světla transformuje na delší vlnové délky. Monochromátor je dvoumřížkový a ze známých parametrů obou mřížek bylo možné dopočítat šířku a tvar vyzařovaného spektra. Obě mřížky měly stejné konstanty, takže spektrálně je vyzařovaný paprsek rovnoramenný trojúhelník s vrcholem na zvolené vlnové délce a základnou šířky 5,05 nm. Fyzický tvar vycházejícího paprsku byl také spíše obdélníkový, což nebylo úplně optimální. K uspořádání aparatury bylo využito optické lavice, světlo vycházelo z monochromátoru přímo a nebylo využito optické vlákno jako v případě elipsometru, jak je patrné na obr. 19 vpravo nahoře.

Elipsometr obsahuje 75 W xenonovou lampu, z které pak monochromátor vybírá příslušnou část spektra. Šířka tohoto vybraného spektra by měla být přibližně 8 nm. Pro toto měření bylo výhodné využít optickou lavici, jak je vidět na obr. 19 dole, protože světlo se ze zdroje vede optickým vláknem. Pro větší rozptyl světla na konci optického kabelu a osvitě tak celého rozhraní elektrolyt – zadní okénko bylo zvoleno optické vedení s průměrem 600  $\mu\text{m}$ , které tedy

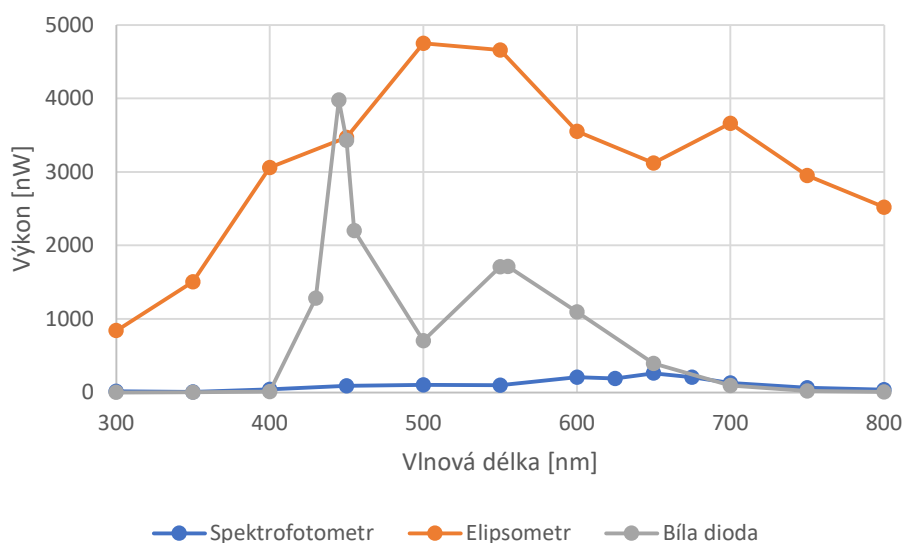


**Obr. 19:** Sestavení experimentů pro porovnání více světelných zdrojů a jejich užitnost pro fotoelektrochemické experimenty. Vlevo nahoře sestava pro spektrofotometr, vpravo nahoře aparatura s bílou diodou, dole experiment s elipsometrem, jehož světlo bylo přivedeno optickým vláknem.

mělo výhodný kulatý tvar vycházejícího paprsku. Uspořádání komory a fotodetektoru byl stejný jako pro spektrofotometr.

V grafu na obr. 20 jsou zobrazeny naměřené výkony světelných zdrojů na několika vlnových délkách. Z prvního pohledu je ihned patrné, že světelný zdroj spektrofotometru je nejslabší. Důvodem bude nejužší spektrální šířka světelného paprsku. Tato v jiných typech měření výhodná vlastnost se zde jeví nepraktickou, protože příliš slabé světlo nevyvolá zřetelné fotoproudy. V úvahách tak zůstaly zbylé dva zdroje.

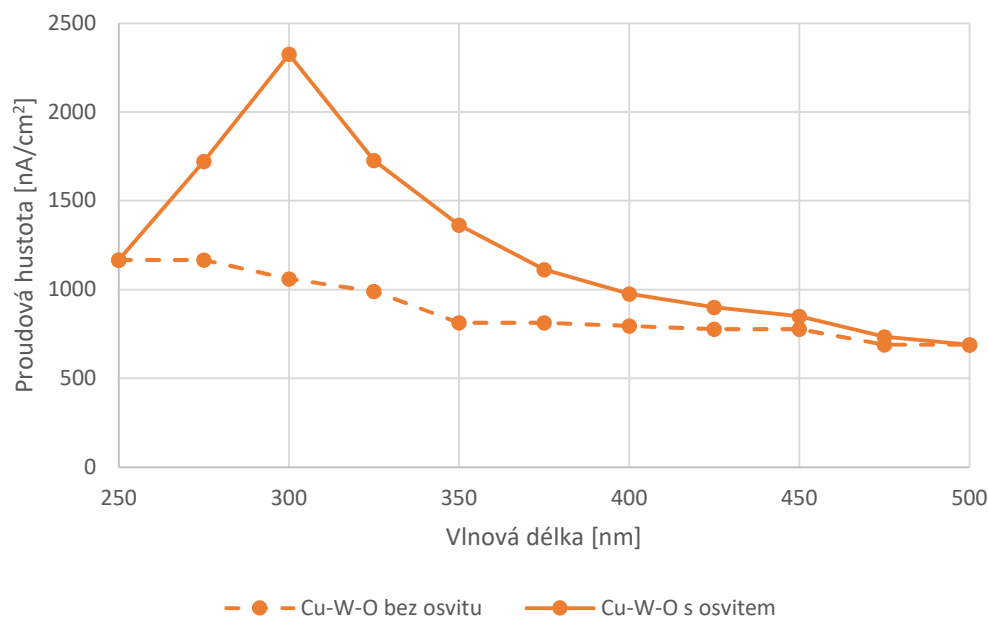
Ze spektrálního rozdělení výkonu bílé diody lze snadno vidět popisovaný mechanismus vzniku bílého světla. Jeho nevýhodou pro aplikaci v dalších měřeních v této práci je absence vyzařování v ultrafialové oblasti. V modré oblasti je jasně patrné emisní spektrum modré diody s vrcholem na 445 nm a emisní spektrum luminoforu s vrcholem na 555 nm v zelené oblasti. Na těchto hodnotách je výkon světla poměrně vysoký, ale jinde je situace horší a krajní hodnoty měřeného spektrálního rozsahu jsou dosti omezené. Naproti tomu spektrální rozsah elipsometru je daleko větší a pokrývá celou měřenou oblast. Výkon je navíc ve většině bodů násobně větší a po celé oblasti rovnoměrněji rozložen. Pro další měření ve fotoelektrochemických úlohách byl vybrán právě tento zdroj světla.



**Obr. 20:** Porovnání světelného výkonu tří zdrojů světla v závislosti na vlnové délce.

## 5.6 Spektroskopické měření fotoelektrochemických vlastností

Po prozkoumání základních fotoelektrochemických vlastností měřených vrstev a výběru vhodného zdroje světla bylo možné přistoupit k výzkum spektroskopických fotoelektrochemických vlastností. Ze základních měření s UV lampou bylo vybráno jako vhodné referenční napětí pro porovnávání obou materiálů napětí 1,2 V vs. SHE. Pro toto napětí jsou oba materiály dostatečně fotoaktivní a mají stále poměrně nízké proudy bez osvětlu.

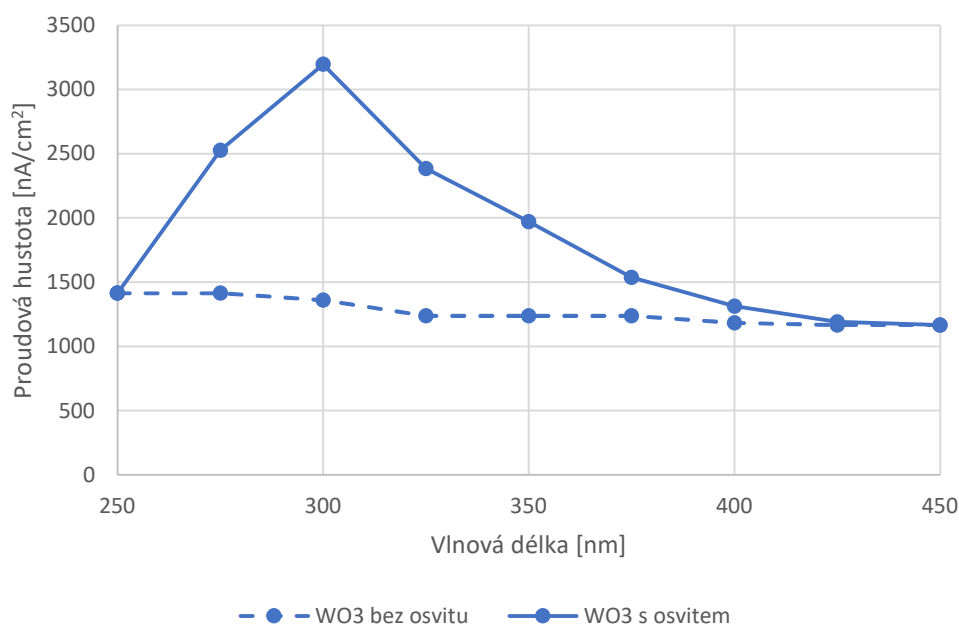


**Obr. 21:** Vyprodukovaná proudová hustota v materiálu Cu-W-O při napětí 1,2 V vs. SHE pro různé vlnové délky. Oranžová křivka hodnoty při osvětlení, modrá pro zastíněný vzorek. Hodnoty fotoproudů lineárně přepočteny pro konstantní světelnou hustotu na vzorku  $22 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Při měření rozdílu mezi fotoproudy a proudy bez osvětlení bylo využito clonky k přerušení osvětlu. Výsledky pro materiál Cu-W-O jsou zaznamenány v grafu na obr. 21. Pokles temnostního proudu pro delší vlnové délky bude pravděpodobně způsoben vytvořením hůře vodivé vrstvy elektrolytu na povrchu elektrod, protože pro konstantní referenční napětí by se jinak měnit neměl. Z velikosti fotoproudů je vidět, že čím více se vlnová délka přibližovala hraně zakázaného pásu (2,4 eV, resp. 516,6 nm), tím byly fotoproudy nižší a při vlnové délce zdroje 500 nm už byly neměřitelné. Tím se potvrzuje získaná šířka zakázaného pásu i míra absorpce fotonů vrstvou pro dané vlnové délky. Fotony s vyšší energií mají větší pravděpodobnost absorpce a excitace elektronu, a proto pozorujeme vyšší fotoproudy, nejvyšší byly pro fotony s vlnovou délkou kolem 300 nm. Pro kratší UV záření byl naměřen značný pokles fotoproudů a pro 250 nm nebyly naměřeny žádné fotoproudy. Fotony s touto vlnovou



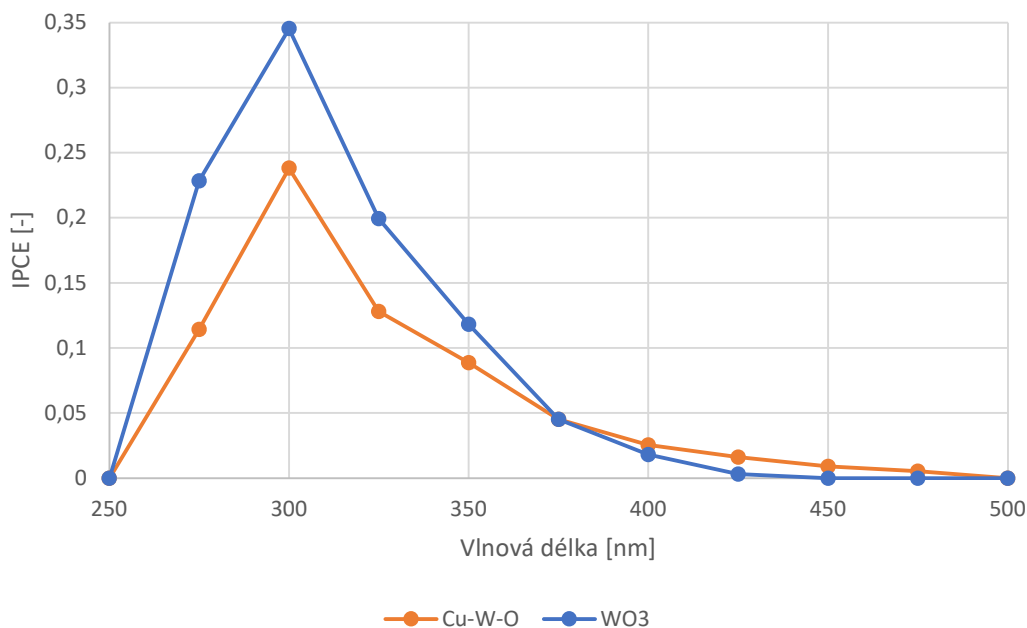
délkou by měly být absorbovány téměř ze 100 %, ale světelný zdroj má v této oblasti značně omezen výkon. Možnou příčinou poklesu je malý počet fotonů, které vyvolají neměřitelné fotoproudy. Další částí problému mohou být povrchové stavy a tzv. pasti na pracovní elektrodě, které se musí po rozsvícení vždy zaplnit a spotřebují tak určité množství nosičů náboje, tedy i část fotoproudu, který tak bude ještě menší.



**Obr. 22:** Vyprodukovaná proudová hustota v materiálu  $\text{WO}_3$  při napětí 1,2 V vs. SHE pro různé vlnové délky. Oranžová křivka hodnoty při osvětlení, modrá pro zastíněný vzorek. Hodnoty fotoproudů lineárně přepočteny pro konstantní světelnou hustotu na vzorku  $22 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Totožné charakteristiky byly naměřeny i pro materiál  $\text{WO}_3$  s tím rozdílem, že pokles fotoproudů ve viditelné oblasti odpovídá šířce zakázaného pásu 2,6 eV (resp. 477 nm). Nejvyšší fotoproudy byly také pro vlnovou délku 300 nm a následně pokles v UV oblasti až na nulu pro 250 nm. Pro oxid wolframu byla i zde naměřena vyšší proudová hustota (viz obr. 22), a to i při neosvětlených intervalech, což opět potvrzuje lepší pohyblivost nosičů náboje v tomto materiálu.

Získané fotoproudy byly následně podrobeny výpočtu IPCE podle vztahu 9. Pro větší přesnost byla velikost fotoproudu určena odečtením proudů při osvětlení a bez něj. Z porovnání hodnot IPCE pro oba materiály v grafu na obr. 23 je patrné, že v ultrafialové oblasti je oxid wolframu významně efektivnější i přes nižší absorpci. Pro vlnovou délku 375 nm se ovšem efektivnosti vyrovnávají. Důvodem je přibližování se k hraně zakázaného pásu  $\text{WO}_3$  a klesající absorpce. Ve viditelné oblasti je efektivnější Cu-W-O, které stále dokáže pohltit foton a přeměnit ho na elektron směřující na protielektrodu, byť s malou účinností. Pro vlnovou délku 500 nm se na nulovou hodnotu IPCE dostává i Cu-W-O.



**Graf 23:** porovnání IPCE materiálu Cu-W-O a WO<sub>3</sub> pro různé vlnové délky světelného zdroje. Referenční napětí na fotoelektrodě bylo v obou případech 1,2 V vs. SHE. Prudký pokles IPCE pro vlnové délky 200 a 250 nm je nejpravděpodobněji způsoben příliš slabým osvitem s touto vlnovou délkou.

Zdánlivě malý rozdíl v porovnání IPCE ve viditelné oblasti ovšem způsobuje zásadní rozdíl při zkoumání chování fotoelektrody osvětlené slunečním zářením. Normované sluneční spektrum u zemského povrchu totiž začíná až na vlnové délce 300 nm, kde jsou velmi malé intenzity, a pokračuje do viditelné oblasti, kde dosahuje maximální intenzity. Potenciálně uplatnitelná fotoelektroda pro fotoelektrochemickou, nebo lépe fotokatalytickou, produkci vodíku tedy musí pracovat především s fotony z viditelné oblasti spektra.

Pro přibližné určení vzniklého fotoproudů při osvitu slunečním zářením využijeme výraz 11, do kterého dosadíme za  $IPCE(\lambda)$  a  $\Phi(\lambda)$  z výrazů 9, resp. 10, a upravíme:

$$J_{solar} = \int (IPCE(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot e) d\lambda = \int \left( \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda \cdot P(\lambda)} \cdot \frac{E(\lambda) \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot e \right) d\lambda = \int \left( \frac{j_{photo}(\lambda)}{P(\lambda)} \cdot E(\lambda) \right) d\lambda = \int \left( j_{photo}(\lambda) \cdot \frac{E(\lambda)}{P(\lambda)} \right) d\lambda. \quad (16)$$

Z výrazu 16 je zřejmé, že výpočet je pouze lineárním vztahem extrapolujícím fotoproud  $j_{photo}$  změřený za intenzity osvitů  $P(\lambda)$  na fotoproud, který by byl za osvitů  $E(\lambda)$  a následná integrace přes celé sluneční spektrum. Aplikací tohoto postupu na oba měřené materiály dostaneme hodnoty (17).

$$J_{solar}^{CuWO_4} \doteq 1,38 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \quad (17)$$

$$J_{solar}^{WO_3} \doteq 1,24 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

Poznání, že připravený Cu-W-O je potenciálně lepší fotoelektrodou než WO<sub>3</sub>, jasně ukazuje na problematiku výběru správného polovodiče, která je popsána v kapitole 2.2.2.2. Dobrá pohyblivost nosičů náboje, menší rekombinace a lepší funkčnost při osvětlení ultrafialovým zářením naznačovaly, že WO<sub>3</sub> bude oproti Cu-W-O lepší fotoelektrodou, ale poslední výpočet ukázal, že tomu tak být nemusí. Užší zakázaný pás, a tedy funkčnost i pro delší vlnové délky, a častější absorpce vyústily ve vyšší fotoproud při ozáření celým slunečním spektrem, a tak i potenciálně vyšší efektivitě generování vodíku. Nutné je poznamenat, že změřené, a tedy i vypočtené fotoproudy, vychází z měření s aplikovaným vnějším napětím tak, aby referenční napětí bylo 1,2 V vs. SHE a temnostní proudy byly odečteny od proudů s osvětlením.

## 6 Závěr

Prvním cílem této práce bylo prostudování problematiky fotokatalytických a elektrochemických procesů, zvláště pak věnovat pozornost rozkladu vody a produkci vodíku. Toto je rozebráno v kapitole 2.1 a na začátku kapitoly 2.2. Větší část kapitoly 2.2 je věnována teorii fotoelektrochemických měření. Popsán byl potenciostat, jakožto základní nástroj elektrochemických měření, a jeho elektrody. Následně byla v kapitole 2.2.2 vysvětlena problematika výběru fotoelektrody, která je základním funkčním prvkem fotoelektrochemického štěpení vody a hlavním výzkumným tématem v tomto oboru. V kapitole 2.2.3 je vysvětlena metodika měření některých fotoelektrochemických vlastností látek s postupy vyhodnocování. Nakonec je popsáno hodnocení efektivit fotoelektrochemických dějů.

V kapitole 2.3 jsou popsány základní vlastnosti materiálu Cu-W-O a dosavadní hranice uplatnění tohoto materiálu ve fotokatalytickém i fotoelektrochemickém rozkladu vody. Následně byly v kapitole 5 vzorky tohoto materiálu připravené reaktivním magnetronovým naprašováním podrobeny experimentálnímu výzkumu. Rentgenová difrakce ukázala, že se nejedná o čistě krystalické vrstvy Cu-W-O. Elipsometrickými měřeními byl zjištěn zakázaný pás o šířce 2,4 eV (516 nm) a extinkční koeficient, ze kterého byla vypočtena absorpce vrstvy, která je ve viditelné části spektra do 50 %. Výsledky fotoelektrochemických vlastností vrstvy Cu-W-O byly v rámci diskuse v kapitolách 5.4 a 5.6 porovnávány s výsledky vrstvy WO<sub>3</sub>. K zjištěným vlastnostem vrstvy Cu-W-O patří polovodičová polarita (typ n), malá pohyblivost nosičů náboje s vysokou rekombinací (APCE do 20 % pro světlo 370 nm a  $V_{\text{ref}}$  1,2 V vs SHE) a fotoaktivita pro kladná referenční napětí a světlo od vlnové délky 500 nm. Ze získaných dat byla předpovězena velikost fotoproudu při osvětlení slunečním zářením s hodnotami AM1,5 o hodnotě přibližně  $1,38 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Klíčovým cílem této práce bylo rozvinutí metodiky fotoelektrochemických měření a výběr zařízení pro budoucí výzkumné práce, které obnášelo i výběr vhodného zdroje světla popsaného v kapitole 5. 5.

## 7 Zdroje

- [1] IEA, *Global Hydrogen Review 2021*, IEA, Paris, 2021.
- [2] Krewald V., Retegan M., Pantazis D.A., *Principles of Natural Photosynthesis*, *Top. Curr. Chem.* 371 (2015) 152.
- [3] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. (1999) *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Bkc. Inc, Tokyo.
- [4] Vidu R., Madras G., *Environmental Remediation by photocatalysis*. *J. Indian Inst. Sci.* 90 (2010) 189.
- [5] van de Krol R., Grätzel M. (2015) *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer, New York, NY.
- [6] Dias P., Mendes A. (2018) *Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting*. Springer, New York, NY.
- [7] Khataee A., Mansoori G A. (2012) *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. World Scientific, Chicago.
- [8] Colburn A. W., Levey K. J., O'Hare D., Macpherson J. V., *Lifting the lid on the potentiostat: a beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 8100.
- [9] Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L., *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, *J. Chem Educ.* 95 (2018) 197.
- [10] Trasatti S., *The absolute electrode potential: an explanatory note*, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 955.
- [11] Raizada P., Sharma S., Kumar A., Singh P., Parwaz Khan A. A., Asiri A. M., *Performance improvement strategies of CuWO<sub>4</sub> photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020) 104230.
- [12] Kumar N., Čapek J., Haviar S., *Nanostructured CuWO<sub>4</sub>/WO<sub>3-x</sub> films prepared by reactive magnetron sputtering for hydrogen sensing*, *Int. J. Hydrog.* 45 (2020) 18066.
- [13] Kihlberg L., Gebert E., *CuWO<sub>4</sub>, a distorted wolframite-type structure*, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 26 (1970) 1020.
- [14] Souza E.L.S., Sczancoski J.C., Nogueira I.C., Almeida M.A.P., Orlandi M.O., Li M.S., Luz R.A.S, Filho M.G.R., Longo E., Cavalcante L.S., *Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO<sub>4</sub> nanocrystals*, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 256.
- [15] Gaillard N., Chang Y., DeAngelis A., Higgins S., Braun A., *A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO<sub>4</sub>) and multi-wall carbon nanotubes for solar-assisted water splitting*, *Int. J. Hydrog.*, 38 (2013) 3166.

[16] Dinh P. H., Pham T., Trung D. Q., Van Thuan D., Cam N. T. D., Hanh N. T., Van Ha H., Thu N. H. A., Trang H. T., Le Minh Tri N., *CuWO<sub>4</sub> decorated by polypyrrole (PPy) protector/sensitizer for novel photocatalytic and stable water splitting for hydrogen generation*, Int. J. Hydrog. 45 (2020) 21442.

[17] Le Minh Tri N., Trung D. Q., Van Thuan D., Cam N. T. D., Tahtamouni T. A., Pham T., Duc D. S., Tung M. H. T., Van Ha H., Thu N. H. A., Trang H. T., *The advanced photocatalytic performance of V doped CuWO<sub>4</sub> for water splitting to produce hydrogen*, Int. J. Hydrog. 45 (2020) 18186.