



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE WO<sub>3</sub> VRSTEV METODOU BRICK AND MORTAR

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF WO<sub>3</sub> LAYERS BY BRICK AND MORTAR METHOD

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Blecha

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Marcela Králová, Ph.D.

BRNO 2024

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1901/2023 Akademický rok: 2023/24  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Tomáš Blecha**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Marcela Králová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace WO<sub>3</sub> vrstev metodou brick and mortar

### Zadání diplomové práce:

1. Sestavte literární rešerši shrnující současný stav poznání v oblasti přípravy WO<sub>3</sub> fotoanod metodami top-down a bottom-up.
2. Prostudujte vliv velikosti částic a množství funkčního pojiva na výsledné fyzikálněchemické vlastnosti WO<sub>3</sub> fotoanod.
3. Vlastnosti připravených fotoanod srovnajte s publikovanými daty.

### Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

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

-----  
Bc. Tomáš Blecha  
student

-----  
Ing. Marcela Králová, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2024

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá tenkými vrstvami oxidu wolframového, které jsou připraveny kombinací nanočástic a pojiva. Kompozice byla složena buď ze samotných mletých nanočástic  $\text{WO}_3$  o různé velikosti, anebo z kombinace mletých nanočástic a peroxowolframové kyseliny stabilizované dopaminem. Připravené kompozice s přídavkem templátovacího činidla polyethylenglykolu byly nanášeny na vodivé FTO sklo metodou spin-coating a dále byly použity jako fotoanoda ve fotoelektrochemickém článku. Tato práce se pak zaměřuje na prostudování vlivu velikosti mletých částic a množství pojiva v kompozici na fyzikálně-chemické vlastnosti  $\text{WO}_3$  fotoanod ve snaze naměřit co nejvyšší fotoproudy.

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with thin films of tungsten trioxide, which are prepared by combining nanoparticles and a binder. The composite consisted of either milled  $\text{WO}_3$  nanoparticles of different sizes or the combination of milled nanoparticles and dopamine-stabilized peroxotungstic acid. The prepared compositions with the addition of templating agent polyethylene glycol were deposited on conductive FTO glass by spin-coating method and further used as a photoanode in a photoelectrochemical cell. This work then focuses on studying the influence of the milled particle size and the amount of binder in the composition on the physicochemical properties of  $\text{WO}_3$  photoanodes in an attempt to measure the highest photocurrents.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fotokatalýza, oxid wolframový, tenké vrstvy, brick and mortar

## **KEYWORDS**

Photocatalysis, tungsten trioxide, thin films, brick and mortar

BLECHA, Tomáš. *Příprava a charakterizace WO<sub>3</sub> vrstev metodou brick and mortar*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/156399>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Marcela Králová.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval své vedoucí Ing. Marcele Králové, PhD. za odborné vedení, trpělivost a čas, který věnovala vedení této diplomové práce. Dále doc. Ing. Petru Dzikovi, PhD. a kolektivu laboratoře fotochemie za cenné rady a poznatky. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za psychickou podporu v průběhu studia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1	Fotokatalýza .....	8
2.2	Oxid wolframový .....	9
2.3	Metody přípravy kompozice .....	10
2.3.1	Top down .....	11
2.3.2	Bottom up.....	11
2.3.3	Brick and mortar .....	12
2.4	Imobilizace tenkých vrstev.....	13
2.4.1	Drop-casting.....	13
2.4.2	Spin-coating .....	14
2.4.3	Dip-coating .....	15
2.4.4	Natahovací pravítka (dle Bakera, Mayerova tyč) .....	16
2.4.5	Doctor-blade .....	16
2.4.6	Inkoustový tisk.....	17
2.5	Strategie pro zlepšení fotokatalytické aktivity .....	18
2.5.1	Dopování vodivým prvkem .....	18
2.5.2	Spojení s dalším fotokatalyzátorem.....	18
2.5.3	Úprava a kontrola morfologie.....	19
2.6	Použité analytické metody .....	20
2.6.1	Termogravimetrická analýza .....	20
2.6.2	Rentgenová difrakční analýza.....	20
2.6.3	Profilometrie .....	21
2.6.4	Optická a elektronová mikroskopie .....	22
2.6.5	Fotoelektrochemická analýza.....	24
2.7	Současný stav problematiky.....	25
2.7.1	Fotokatalyzátory připravené metodou bottom up .....	25
2.7.2	Fotokatalyzátory připravené metodou top down .....	27
2.7.3	Fotokatalyzátory připravené metodou brick and mortar.....	30

<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>32</b>
4.1	Použité chemikálie a zařízení.....	32
4.1.1	Chemikálie.....	32
4.1.2	Přístroje a pomůcky.....	32
4.1.3	Software.....	33
4.2	Příprava kompozic.....	33
4.2.1	Příprava disperzí nanočástic metodou TD.....	33
4.2.2	Příprava funkčního pojiva metodou BU.....	34
4.2.3	Příprava kompozic pro nanášení.....	34
4.3	Nanášení tenkých vrstev.....	35
4.4	Charakterizace vzorků.....	35
4.4.1	TGA a XRD.....	35
4.4.2	Povrchové měření.....	35
4.4.3	Fotoelektrochemické měření.....	36
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>38</b>
5.1	Termogravimetrická analýza prášku prekurzoru.....	38
5.2	Analýza morfologie prášků pomocí XRD.....	39
5.3	Studium vlivu velikosti nanočástic.....	42
5.3.1	Analýza povrchu a profilu vrstev.....	42
5.3.2	Analýza fotoelektrochemických vlastností vrstev.....	44
5.4	Studium vlivu množství funkčního pojiva.....	45
5.4.1	Analýza povrchu a profilu vrstev.....	45
5.4.2	Analýza fotoelektrochemických vlastností vrstev.....	49
5.5	Studium vlivu vlnové délky záření.....	52
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>56</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>64</b>

# 1 ÚVOD

S rozvojem moderních technologií a růstu světové populace dochází ke spotřebě ubývajících zásob fosilních paliv a k neustálému znečišťování životního prostředí[1]. Organické znečišťující látky, jako jsou léčiva, pesticidy nebo jiné průmyslové chemikálie byly detekovány v povrchových i podzemních vodách na celé planetě. Vzhledem k omezené schopnosti organických polutantů se rozkládat stále zůstávají v přírodě[2]. Aby mohla společnost dále pokračovat, je potřeba zavést ekologicky přívětivé („zelené“) technologie a zajistit obnovitelné zdroje čisté energie. Sluneční záření je jedním z nejdůležitějších obnovitelných zdrojů, avšak zpracování jeho energie není jednoduché[1].

Jedním ze způsobů zpracování sluneční energie je využití heterogenní fotokatalýzy probíhající na polovodiči. Při osvětlení fotokatalyzátoru slunečním zářením dochází k jeho aktivaci, což umožní tvorbu párů elektron-díra („excitonu“). Excitony pak mohou v redoxních reakcích generovat reaktivní skupiny, které rozkládají znečišťující či nebezpečné látky vázané na povrchu aktivovaného fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátory mohou být kromě rozkladu sloučenin využity pro konverzi energie z fotonů v solárních článkách[3].

Nejrozšířenějším fotokatalytickým polovodičem ve formě oxidu přechodného kovu je oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), který byl středem pozornosti vědecké společnosti od samotných počátků heterogenní fotokatalýzy. Za tuto popularitu  $\text{TiO}_2$  vděčí několika jeho žádaným vlastnostem, jako je chemická stabilita, silná schopnost oxidovat organické sloučeniny, nízké náklady a nízká toxicita. Bohužel  $\text{TiO}_2$  má širší zakázaný pás ( $\sim 3,2$  eV), který mu umožňuje se excitovat pouze při expozici UV zářením, které tvoří pouze zlomek z dopadajícího slunečního záření (3–5 %). Vhodnou alternativou pro oxid titaničitý je polovodič s užším zakázaným pásem, který je schopný se excitovat při ozáření viditelným zářením[4].

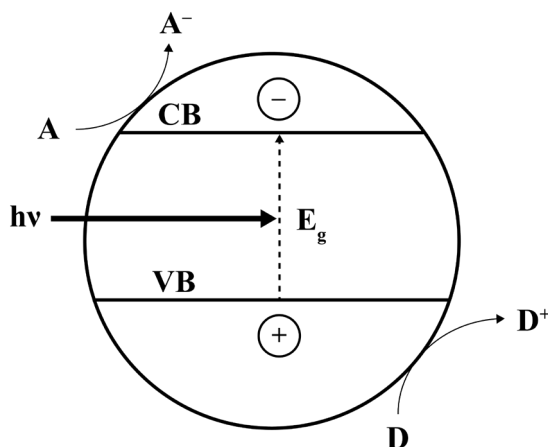
Jedním takovým polovodičem je právě oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ ), který s energií zakázaného pásu nižší než 3 eV umožňuje využívat sluneční záření pro katalytické reakce. Mimo to je  $\text{WO}_3$  netoxický, fyzikálně i chemicky stabilní, dostupný z přírodních zdrojů a silně oxiduje své kladně nabitě díry. Stal se tak hlavním kandidátem pro různé environmentální aplikace, například jako fotokatalyzátor či fotoanoda, ale i detektor plynů, elektrochromní zařízení nebo součást solárních článků[5].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Fotokatalýza

Heterogenní fotokatalýza je komplexní proces, při kterém se díky absorpci dopadajícího záření na povrchu polovodiče generují volné kyslíkové radikály, jako jsou superoxid či hydroxylový radikál. Polovodiče jsou charakterizované pásovou strukturou složenou z valenčního (VB) a vodivostního (CB) pásu, které jsou od sebe odděleny zakázaným pásem. Aby fotokatalýza mohla proběhnout, musí nejdříve na povrch polovodiče dopadnout foton o dostatečné nebo vyšší energii, než je energie zakázaného pásu ( $E_g$ ). Poté dojde k excitaci elektronu ( $e^-$ ) z valenčního do vodivostního pásu a generaci kladně nabité díry ( $h^+$ ) na jeho pozici ve valenčním pásu. Následně dojde buď k rekombinaci elektronu a díry na povrchu polovodiče za uvolnění energie ve formě tepla, nebo se pár elektron-díra stabilizuje na povrchu a proběhne anodická či katodická redoxní reakce s adsorbovaným akceptorem (A) či donorem (D)[6]. Protože se při rekombinaci i chemické reakci spotřebuje stejné množství  $e^-$  a  $h^+$ , nedochází k změně chemické struktury polovodiče, díky čemuž dostal svůj název „fotokatalyzátor“[7]. Nakonec dojde k výměně produktu na povrchu za reaktant v okolí a cyklus pokračuje. Zjednodušený diagram fotokatalýzy je znázorněn níže (viz. Obrázek 1).

Pro fotokatalýzu jsou nejdůležitějšími kroky absorpce světla polovodičem a redoxní reakce probíhající na jeho povrchu[7]. Každý polovodič má různou šířku zakázaného pásu, která ovlivňuje několik vlastností daného polovodiče. Pro polovodič s užším zakázaným pásem, jako je oxid wolframový, je sice možné použít fotony o delší vlnové délce, a tedy v oblasti viditelného světla, avšak dochází k rychlejší rekombinaci fotogenerovaných párů elektron-díra. Naproti tomu polovodiče s širším zakázaným pásem, jako je oxid titaničitý, potřebují fotony o vlnové délce v oblasti ultrafialového záření[8]. Kvůli těmto protichůdným vlastnostem je důležité zvolit správný polovodič pro efektivní průběh fotokatalýzy.



Obrázek 1: Zjednodušený diagram fotokatalytického procesu na ozářeném polovodiči; upraveno z [6]



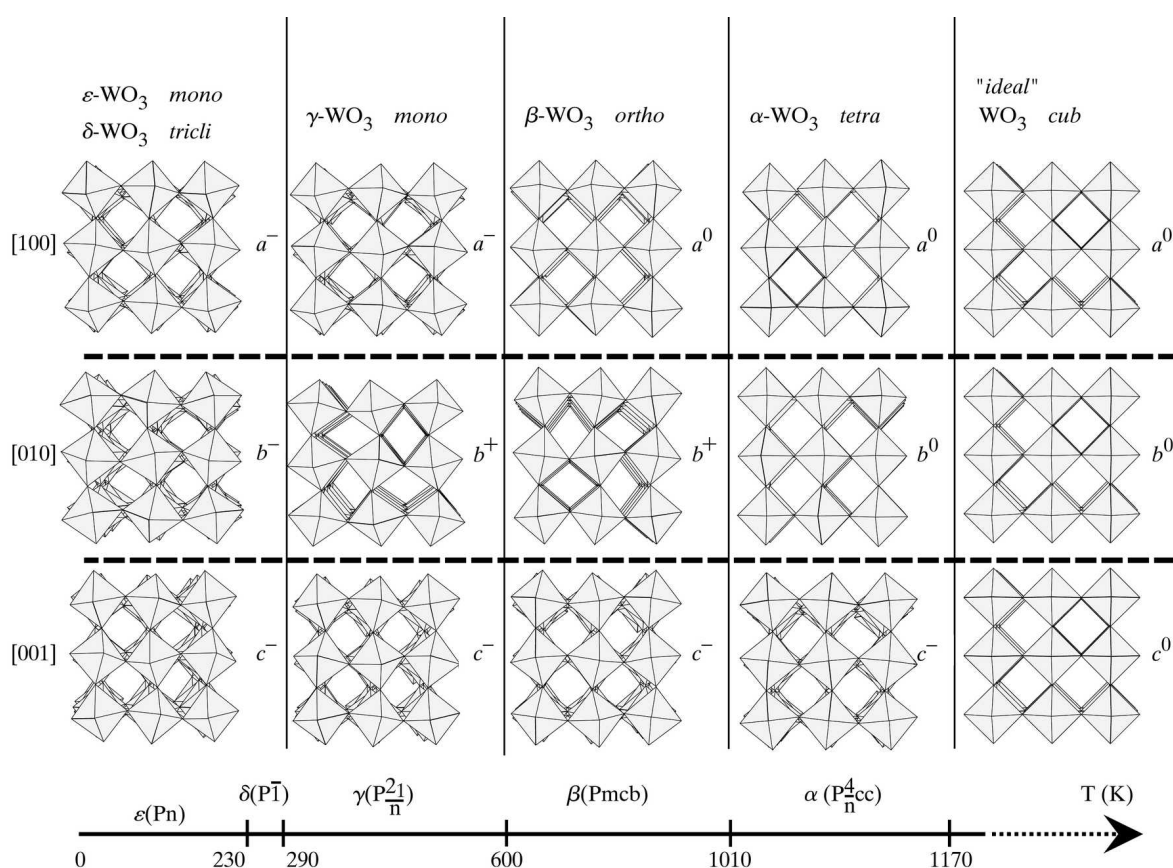
## 2.2 Oxid wolframový

Wolfram (W) je našedlý prášek, který je za laboratorní teploty stabilní vůči většině reagentů, a to kromě halogenidů a silných oxidačních činidel. W dosahuje několika oxidačních stavů, z nichž nejstabilnější je stav  $W^{6+}$ , který je přítomný v oxidu wolframovém. Tento oxid má za běžných podmínek žlutou barvu, která při zahřátí reverzibilně přechází do tmavě oranžového zbarvení[9]. Komerčně zakoupený oxid však může dosahovat až nazelenalého zbarvení, a to díky mírné odlišnosti v stechiometrii  $WO_3$  připravených různými způsoby[10]. Oxid wolframový také může chemickou či elektrochemickou cestou dosáhnout modrého zbarvení. Jev, při kterém je dosaženo modrého zbarvení zavedením napětí napříč vzorkem se nazývá elektrochromismus. V případě  $WO_3$  dochází k elektrochromismu jeho reakcí s malými kationty či elektrony v elektrolytu, díky které dojde k změně jeho stechiometrie za zbarvení do modra. Tento jev je vratný změnou polaroty vloženého napětí[11].

Jedná se o krystalický polovodič s energií zakázaného pásu v rozmezí  $\sim 2,6\text{--}3,0$  eV[12]. Tyto menší hodnoty  $E_g$  naznačují využití nejen UV záření, ale i světla ve viditelné oblasti. Mikrostruktury materiálů s užším zakázaným pásem však souvisí s poměrně rychlou rekombinací páru elektron-díra, která zpomaluje či úplně zastavuje fotokatalýzu. Tento problém lze částečně eliminovat například použitím nanostruktur o rozměrech menších než 150 nm. Tato hodnota odpovídá difúzní vzdálenosti děr u  $WO_3$ , což je vzdálenost, na kterou se kladně nabitá díra může difúzí nejvíce vzdálit od tzv. vyprazdňovací vrstvy, než dojde k její rekombinaci. Vyprazdňovací vrstva vzniká na rozmezí fotoanoda-elektrolyt, kde ve snaze nastolit tepelnou rovnováhu dochází k difúzi nabitých částic a vzniká tak oblast s lokalizovaným elektrickým polem. Dalším příkladem je zavedení elektrického pole do obvodu, kde polovodič tvoří fotoanodu. V tomto případě dochází ke generaci a oddělení páru elektron-díra v oblasti vyprazdňovací vrstvy, kde kladné díry odcházejí do rozhraní fotoanoda-elektrolyt a oxidují vodu a fotogenerované elektrony přecházejí do fotoanody, kterou docestují elektrickým obvodem do katody, ze které nakonec redukují kationty vodíku na molekulu vodíku v rozhraní katoda-elektrolyt[13].

Oxid wolframový při různých teplotách tvoří odlišné krystalické struktury (polymorfy), které jsou odvozené od ideální kubické struktury podobné perovskitu. Označení polymorfů  $WO_3$  je založeno na rozdílu velikosti náklonného úhlu a směru otáčení oktaedru  $WO_6$  ve srovnání s kubickou strukturou typu  $ReO_3$ [14]. Jak je tomu u ostatních oxidů kovů, ke změně krystalické fáze dochází při jejich vypalování či ochlazování. K fázové transformaci  $WO_3$  dochází v tomto pořadí: monoklinická  $\epsilon\text{-}WO_3$  je stabilní pod teplotou  $-50$  °C;

monoklinická  $\epsilon$ - $\text{WO}_3$  s rostoucí teplotou přechází na triklinickou  $\delta$ - $\text{WO}_3$  v oblasti  $-50$ – $17$  °C, a dále na monoklinickou  $\gamma$ - $\text{WO}_3$  v rozsahu  $17$ – $330$  °C; kosočtverečná  $\beta$ - $\text{WO}_3$  se pohybuje v rozmezí teplot  $330$ – $740$  °C a pro dosažení polymorfu tetragonální  $\alpha$ - $\text{WO}_3$  je potřeba překonat teplotu  $740$  °C[15]. Tyto polymorfy, včetně rozsahu stabilních teplot, jsou znázorněny níže (viz. Obrázek 2). Kromě těchto polymorfů byly v literatuře popsány další vysokoteplotní struktury, včetně metastabilní kubické fáze získané dehydratací dihydrátu oxidu wolframového. Aby byla kubická fáze  $\text{WO}_3$  stabilní, musí mít uvnitř mřížky kationt sodíku. Všechny zmíněné krystalické fáze jsou částečně reverzibilní, a při ochlazení nebo zahřátí na laboratorní teplotu dochází k přeměně jejich polymorfů na převážně monoklinickou  $\gamma$ - $\text{WO}_3$  a částečně na triklinickou  $\delta$ - $\text{WO}_3$  strukturu[16].



Obrázek 2: Systémy náklonů a teplotní stabilita různých polymorfů  $\text{WO}_3$  ve třech mřížkových rovinách; převzato z [16]

### 2.3 Metody přípravy kompozice

Obecně platí, že výběr metody a stanovení podmínek přípravy mají efekt na velikost a strukturu částic  $\text{WO}_3$ , a tím pádem i na jejich optické nebo elektrochemické vlastnosti. Vzhledem k velkému množství metod příprav nanokrystalických polovodičů a dalších nanomateriálů je dělíme do dvou kategorií: „top down“ (TD) a „bottom up“ (BU)[17].

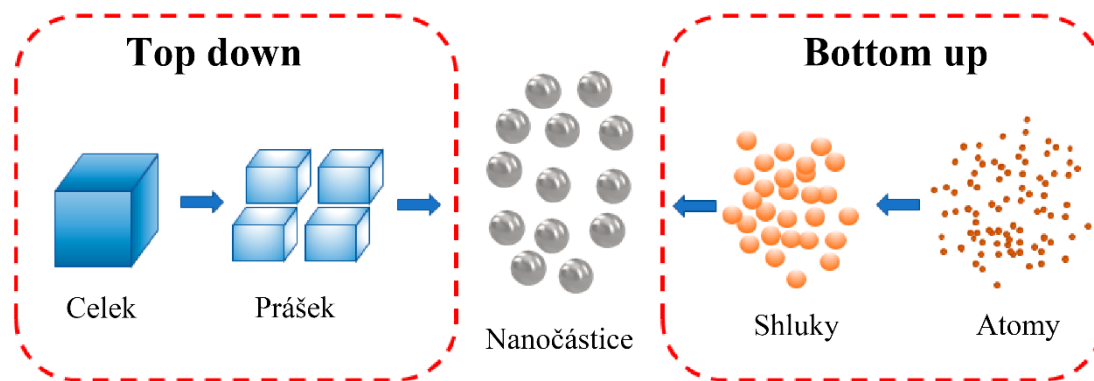
### 2.3.1 Top down

První metoda se nazývá rozkladná nebo „top down“ (TD), jinak řečeno příprava seshora dolů. Tento postup je založen na dělení původního surového materiálu jeho mechanickým opracováním na menší stavební bloky ve formě nanočástic. Ty jsou dále využity pro tvorbu nových makrostruktur[18]. Mezi nejrozšířenější TD metody patří mechanické mletí kuličkami, laserová ablace, ultrazvuková lázeň, plazmová depozice naprašováním, vakuové naprašování laserem a litografie za použití rentgenového nebo UV záření. Přestože se metody TD v literatuře obecně označují jako fyzikální metody, je nutné zmínit existenci chemické litografie, při níž se na povrch surového materiálu nanese maska a obnažený povrch reaguje s kyselinou[19]. Postup TD je díky své jednoduchosti historicky rozšířenější než BU[18], avšak disponuje četnými nevýhodami, jakožto možné poničení krystalografických struktur během mechanického opracování a horší zisk konzistentní velikosti a tvaru nanočástic[20]. Z těchto důvodů v dnešní době probíhá ústup směrem k druhé metodě příprav.

### 2.3.2 Bottom up

Druhou metodou je syntetická nebo „bottom up“ (BU), jinak řečeno zdola nahoru. Jedná se o opak předchozí metody, kde se využívá skládání atomů a molekul za tvorby nanočástic, které jsou dále skládány za vzniku finálních struktur. Nejčastěji zastoupené metody BU v literatuře jsou hydrotermální syntéza v autoklávu, metoda „sol-gel“ a chemická depozice z plynné fáze (CVD)[20]. Ve srovnání s předchozí metodou zde dochází k tvorbě struktur s méně defekty a nanočástic s lépe definovanými rozměry a tvarem. Kromě toho je možné využít širší spektrum materiálů, díky čemuž se může při metodě BU využít levnější nebo ekologicky přívětivější materiál než při metodě TD[19]. Hlavní nevýhodou této metody je amorfni nebo částečná krystalická struktura finálního produktu, který musí být vypálen pro zisk většího množství krystalických struktur[21].

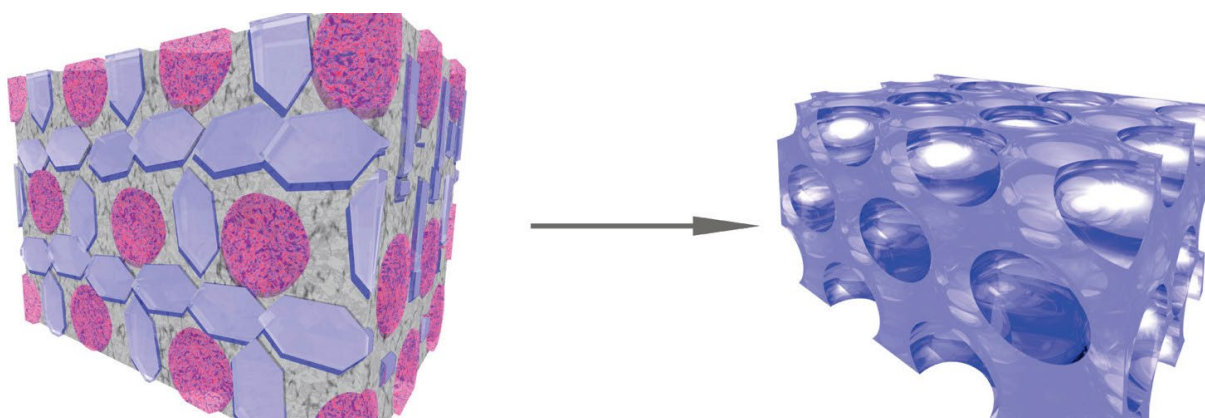
Fotokatalyzátory připravené metodou „sol-gel“ vznikají za použití prekurzoru. Suspenze prekurzoru s odpařením rozpouštědla postupně přejde na viskózní gel až pevný materiál. Ten je však amorfniho charakteru, a je potřeba jej nejdříve vypálit za vysoké teploty pro vytvoření krystalické struktury a přilnutí k substrátu tvorbou kovalentních vazeb z hydroxylových skupin[21]. Metoda „sol-gel“ je přesto díky své jednoduchosti, nízkým nákladům, vznikajícím silným vazbám a možnosti kontrolovaně definovat tvar a rozměr nanosených nanostruktur nejrozšířenější metodou nanášení tenkých vrstev[19][22].



Obrázek 3: Schéma metod „top down“ a „bottom up“ na přípravu nanočástic; přeloženo z [22]

### 2.3.3 Brick and mortar

Příprava větších organizovaných struktur z nanočástic získaných metodou TD je značně problematická. Jednou metodou je tvorba nanokompozic z nanočástic a polymeru, které se dokáží svými nekovalentními vazbami navzájem zkoordinovat a vytvoří pravidelné struktury, kde nanočástice tvoří „cihle“ (bricks) a pojící polymer tvoří „maltu“ (mortar).[23]. S dobou však nastala snaha místo polymerů zavádět jiné amorfnní látky, které by samy přispívaly k vlastnostem vrstev. Jedním kandidátem je zavádění nanočástic polovodiče získaných metodou TD do rozpuštěného prekursoru stejného či jiného polovodiče získaným metodou BU, který zastupuje žádané chemické lepidlo[24]. Spojením dvou opačně připravených struktur tak lze lépe konfigurovat na úrovni mikro až nanometrů[25], propojení výhod obou metod či zlepšení dalších vlastností vrstev, kterými jsou síla adheze vůči substrátu, větší specifický povrch, vyšší tepelná stabilita či tvorba propojených struktur porózní při použití templátovacích činidel[26]. Ukázka tvorby takových struktur je znázorněna níže (viz. Obrázek 4).



Obrázek 4: Tvorba krystalické mezoporézní fáze kalcinací za použití metody „brick and mortar“; světle modré „cihly“ jsou poskládané nanočástice, šedé okolí nanočástic tvoří amorfnní fáze „malta“, doplněné o růžové micely polymeru jako porotvorného templátovacího činidla; převzato z [24]

## 2.4 Imobilizace tenkých vrstev

Jedním z faktorů přípravy fotokatalytických vrstev je výběr vhodného substrátu na nanášení. Od ideálního nosiče polovodiče se z praktického hlediska očekává několik kritérií, jako jsou vysoká přilnavost katalyzátoru k povrchu substrátu, minimální pokles reaktivity katalyzátoru během nanášení a velký specifický povrch substrátu[27]. Imobilizace vrstev fotokatalyzátorů se častěji provádí na průhledných materiálech, jako jsou sklo či silikagel než na neprůhledných nosičích, jako jsou aktivovaný uhlík či kov. To je hlavně kvůli ozáření průhledného nosiče z nenanesené strany, což umožňuje konstruovat uzavřené fotokatalytické reaktory s tenkou vrstvou polovodiče na jeho vnitřní straně[21].

Dalším významným faktorem je samotná metoda nanášení a imobilizace tenkých vrstev na vybraném nosiči[21]. Do nedávna bylo věnováno velké úsilí přípravě vrstev  $\text{WO}_3$  za pomoci napařování za použití plazmatu, vakuového napařování, vysokofrekvenčního napařování magnetronem nebo sprejové pyrolýzy. Nicméně velké nevýhody těchto metod, mezi které patří energetická náročnost, vysoké cenové požadavky a tvorba nehomogenních a méně odolných vrstev, způsobují přechod k levnějším a ekologičtějším metodám nánosu z kapalně fáze, jako jsou elektrodepozice nebo postupy využívající „sol-gel“ prekurzory. Mimo jiné tyto metody umožňují snadno upravovat jednotlivé parametry pro získání specificky připravených mikrostruktur pro vybranou problematiku[28].

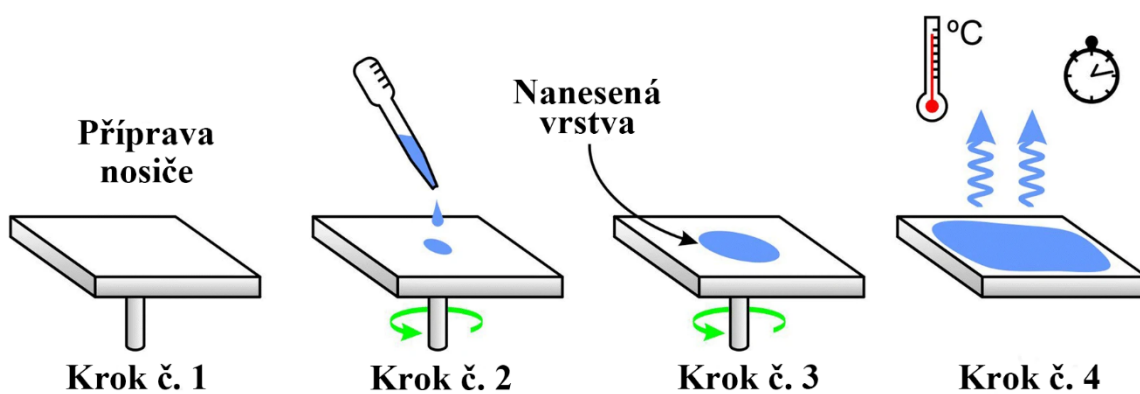
### 2.4.1 Drop-casting

Jednou z nejjednodušších a nejpoužívanějších metod imobilizace tenkých vrstev je „drop-casting“, neboli metoda nakapávání. Tato metoda je založena na nanášení kapky suspenze na povrch nosiče. Tloušťku vrstvy je možné ovlivnit objemem nanesené suspenze a koncentrací nanočástic. Následně se suspenze rozprostře po celém jejím povrchu a odpaří se původní rozpouštědlo. Nevýhodou této metody je nekontrolované rozprostření částic při nanášení a během odpařování rozpouštědla, což zabraňuje dosažení pravidelné struktury. Takové rozprostření částic se označuje jako „coffee ring“ efekt, během kterého se na okraji schnoucí kapky usadí větší koncentrace částic nežli uprostřed. K tomuto jevu dochází díky povrchovému napětí na okrajích kapky, které tak udrží větší množství částic, čímž se omezí další rozprostření rozpouštědla po povrchu nosiče. Během toho na okraji dochází díky větší ploše rychleji k odpařování rozpouštědla, což napomáhá kapilárnímu pohybu popohánět rozpouštědlo od středu ke kraji, což dále způsobuje nerovnoměrné rozprostření částic v kapce. Přesto se jedná o rychlou a snadnou metodu, kterou lze nanést vrstvy v malém měřítku[29].

## 2.4.2 Spin-coating

Metoda „spin-coating“, neboli nanášení rotací, využívá k imobilizaci tenkých vrstev odstředivou sílu. V první fázi dochází k nadávkování kapalného materiálu obsahujícího rozpouštědla na plochý substrát. Dále je substrát odstředován rychlým rotačním pohybem. Tato odstředivá síla způsobí rozprostření materiálu po substrátu – kapalina je poháněna od středu substrátu radiálně směrem ven. Viskózní síla a povrchové napětí pak způsobují zůstatek tenkého filmu. Následně dochází k odpaření přítomného rozpouštědla čímž dojde k vytvoření tenké vrstvy použité kompozice. Rozprostírání kompozice a odpařování rozpouštědla probíhá současně, s tím, že na začátku procesu je dominantní účinek odstředování, zatímco ke konci procesu převažuje fáze odpařování rozpouštědla[30].

Při této metodě je třeba brát v úvahu řadu parametrů, které ovlivňují výslednou tloušťku vrstev, jako je objem dávkované kompozice pro částečné zabránění plýtvání, rychlost odstředování, viskozita kompozice a doba rotace[30][31]. Jedná se o snadnou a rychlou metodu, při které dochází k nanášení i sušení vrstev již během rotace, což ji umožňuje plně automatizovat. Nevýhodou je omezená velikost substrátu, kdy není možné rotovat velké nosiče dostatečnou rychlostí pro vznik samotných vrstev. Během rotace dochází k odletu většiny naneseného materiálu, a na povrchu nosiče zůstane pouze jeho zlomek[30]. Dochází tak k velké spotřebě materiálu, což je ekonomicky nevýhodné, a pro odchyt materiálu je potřeba navíc zavést recyklační systém. Kromě toho na nosiči zůstane pouze zlomek nadávkované kompozice, což umožňuje tvorbu vrstev o tloušťce v řádu jednotek až desítek mikrometrů[32].

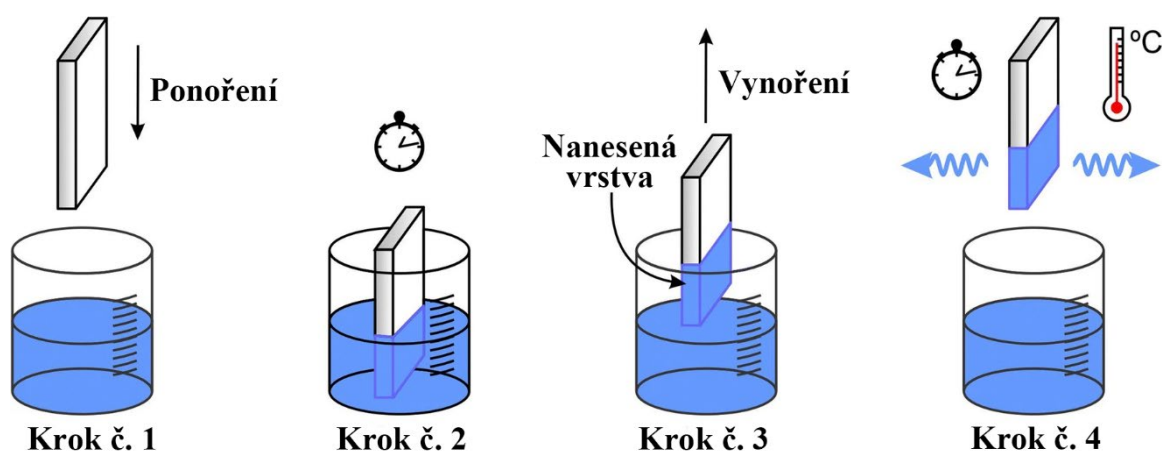


Obrázek 5: Zjednodušené schéma nanášení vrstev pomocí metody „spin-coating“; přeloženo z [31]

### 2.4.3 Dip-coating

Metoda „dip-coating“, neboli nanášení namáčením, představuje alternativu metodě „spin-coating“. V prvním kroku je substrát ponořen konstantní rychlostí do roztoku prekursoru, kde je ponechán po definovanou dobu. Nejčastěji se nosič ponoří kolmo k hladině, v posledních pár letech se však rozšířilo namáčení pod definovaným úhlem pro dosažení různé šířky vrstvy z každé strany nosiče. Poté je substrát s tenkou vrstvou vytažen opět konstantní rychlostí. Po vytažení dochází k odtoku přebytečného roztoku, odpaření rozpouštědla a vytvoření tenké vrstvy[30]. Tento proces může být několikrát opakován pro dosažení požadované tloušťky nebo konzistence vrstvy[31]. Vlastnosti a tloušťka vytvořeného filmu závisí na řadě parametrů, mezi které patří hustota a viskozita roztoku, doba ponoření, rychlost vytahování, počet namáčecích cyklů, povrchové napětí kapaliny, úhel smáčení a teplota, tlak a vlhkost prostředí[33][34].

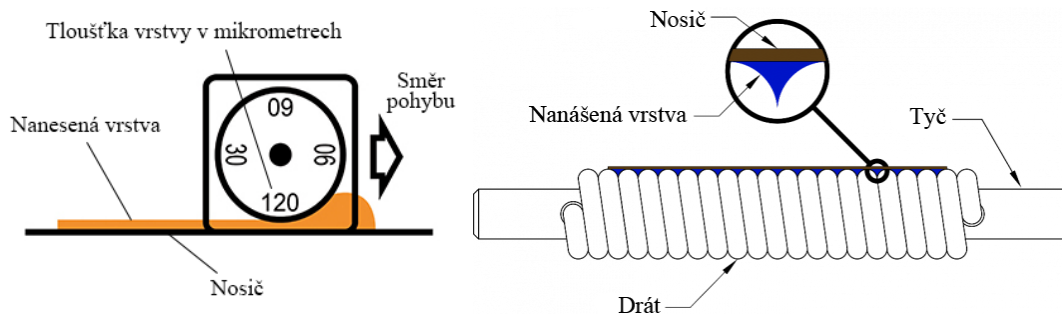
Výhodou této metody je jednoduchost, snadná kontrola, rychlost nanášení a minimální odpad, neboť všechny přebytečný inkoust nakonec odkape zpět do ovrstvovací lázně[35]. Oproti metodě „spin-coating“ je navíc možnost použití nerovných substrátů, avšak pro využití ve fotoelektrochemii (PEC) není tento faktor tak často zohledněný[33]. Stejně jako u předchozí metody i zde lze snadno definovat tloušťku filmu pomocí rychlosti vytahování substrátu z lázně a samotné viskozitě nanášeného inkoustu. Nevýhodou metody „dip-coating“ je vznik tlustší vrstvy ve spodní části substrátu nahromaděním roztoku působením gravitační síly a tvorba vzduchových bublin v průběhu namáčení. Navíc obě rychlosti ponoření i vytahování jsou klíčové pro definování tloušťky vrstvy, díky čemuž je nutné pro konzistentní výsledky používat přesný motorizovaný systém[31].



Obrázek 6: Zjednodušené schéma nanášení vrstev pomocí metody „dip-coating“; přeloženo z [31]

#### 2.4.4 Natahovací pravítka (dle Bakera, Mayerova tyč)

Natahovací pravítka jsou aplikátory tenkých vrstev válcovitého tvaru vyrobené z nerezové oceli, díky čemuž jsou pravítka pevná a odolná. Při aplikaci se nanese menší množství materiálu před pravítko, které jej pak plynulým pohybem rovnoměrně roznese v rovné dráze. Jedná se o velice jednoduchou ovrstvovací techniku, která se používá spíše v laboratorním měřítku, a pro lepší reprodukovatelnost je vhodné používat automatický aplikátor vrstev[36]. Bakerovo natahovací pravítko má obvykle čtyři aplikační strany, které mají přesně definovanou tloušťku připravené mokré vrstvy[37]. Je však potřeba jej používat pouze pro viskóznější suspenze, protože při nižších viskozitách hrozí podtékání pravítka, což může způsobit nehomogenitu nanesených vrstev[36]. Mayerova tyč, též známá jako spirálové natahovací pravítko, je nerezová tyč, kolem které je pevně navinutý drát z nerezové oceli[38]. Při natahování vrstvy dochází k protékání kompozice v drážkách mezi navinutým drátem. Z tohoto důvodu je použití Mayerovy tyče vhodnější pro méně viskózní kompozice; pokud by byla kompozice moc viskózní, hrozilo by, že by se její pruhy neslily dostatečně rychle a došlo by tak k tvorbě nehomogenit na výsledné tenké vrstvě[39].

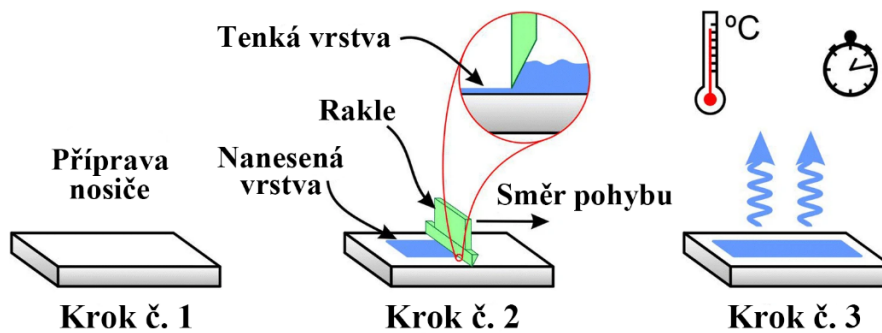


Obrázek 7: Natahovací pravítko dle Bakera (nalevo) a Mayerova tyč (napravo); upraveno z [40] a přeloženo z [41]

#### 2.4.5 Doctor-blade

Další metodou nanášení vrstev fotokatalyzátoru je technika „doctor-blade“ neboli „blade-coating“. Při této technice se na substrát nanese inkoust, který se poté pomocí tuhé rakle rovnoměrným pohybem rozprostře po celé ploše substrátu[30]. Hlavními výhodami je tedy jednoduchost, rychlost, homogenita nanesených vrstev a cenová nenáročnost, neboť ji lze provádět za laboratorních podmínek bez nutnosti použití automatizované aplikace. Pro tuto metodu je ideální používat inkoust s menším povrchovým napětím, avšak na rozdíl od natahovacích pravítek je možné použít různě viskózní suspenze[42]. Navíc je tento proces snadno rozšířitelný do poloprovozních až provozních podmínek[43].

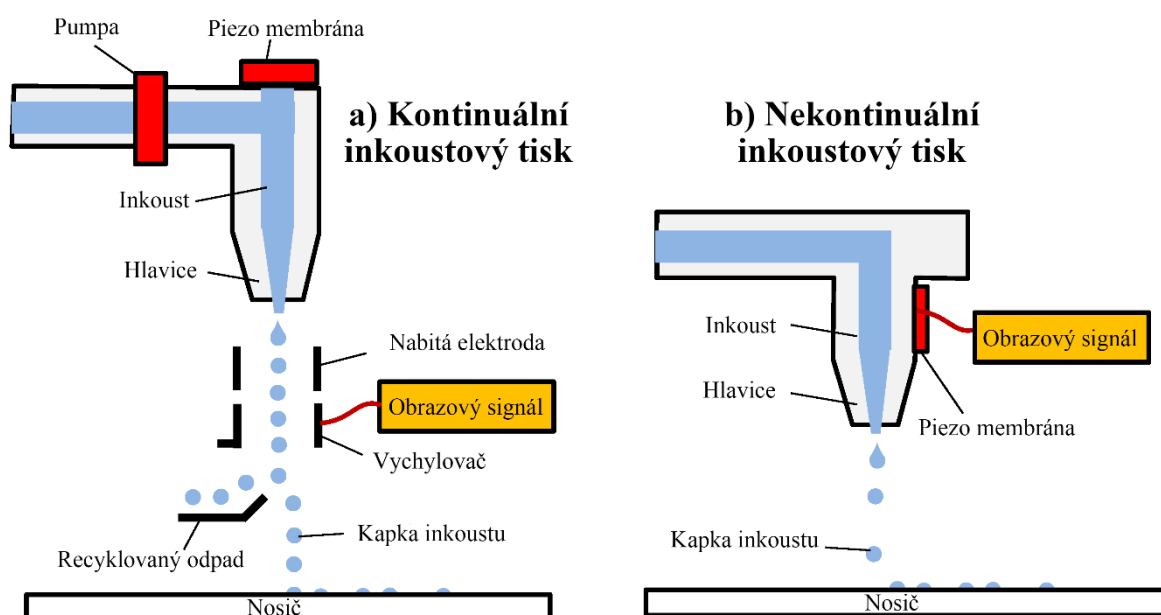




Obrázek 8: Zjednodušené schéma nanášení vrstev pomocí metody „doctor-blade“; přeloženo z [31]

## 2.4.6 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk, z anglického inkjet, není limitován pouze na tisk barevných inkoustů na papír, ale je aplikován i jako tisk funkčních zařízení. Tato metoda využívá tiskovou hlavici, ze které se přesně vypouští kapky roztoku na vybrané místo nosného materiálu. Toto vypouštění je řízeno digitálně, a dle způsobu dávkování kapek rozdělujeme tuto metodu na dva základní způsoby tisku, a to nekontinuální (tzv. „drop-on-demand“) a kontinuální[44]. U tisku „drop-on-demand“, česky „kápnutí dle potřeby“, je na tiskové hlavici připevněna piezo krystal, která při dodání signálu z počítače umožňuje tvorbu kapky přímo v tiskové hlavici. Na rozdíl od toho kontinuální tisk tvoří kapky v hlavici neustále, avšak za hlavici jsou kapky elektricky nabitý elektrodou. Poté je tedy možné tyto nabité kapky při odkápnutí zachytit pomocí ploten pod vysokým napětím a odvést je zpět do jejich zásobní nádoby. Nekontinuální tisk je ve srovnání s kontinuálním tiskem o něco pomalejší, avšak je mnohem jednodušší a tvoří méně odpadu, díky čemuž je dnes rozšířenější[42].



Obrázek 9: Schéma a) kontinuálního a b) nekontinuálního inkoustového tisku; přeloženo z [44]

## 2.5 Strategie pro zlepšení fotokatalytické aktivity

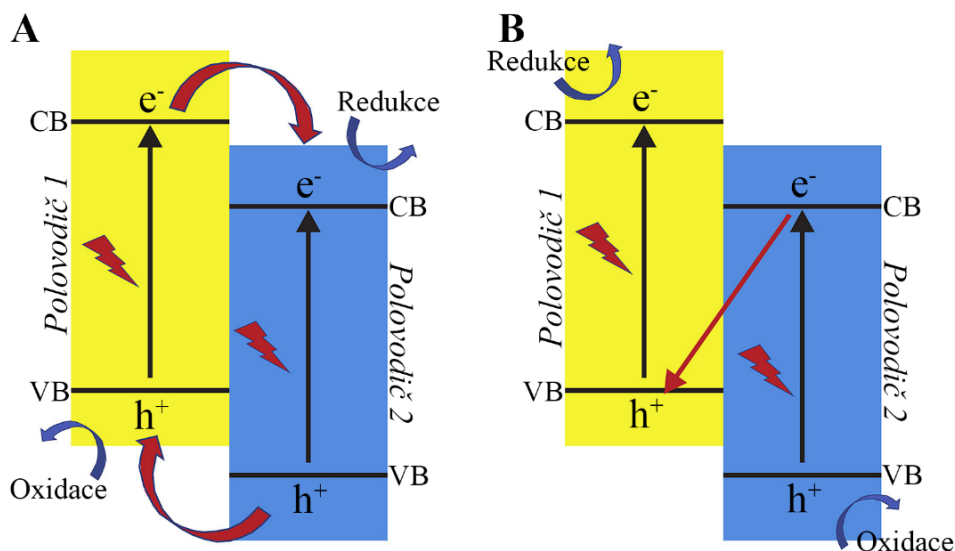
Oxid wolframový je zajímavým kandidátem pro fotokatalytické aplikace využívající sluneční záření, což vypovídá nárůstu počtu studií  $\text{WO}_3$  za poslední dvě dekády[4][5]. Čistý  $\text{WO}_3$  v neupravené formě však nabývá několika významných nevýhod, jako je nižší hranice vodivostního pásu zamezující spontánnímu vývoji vodíku, nebo poměrně rychlá rekombinace fotogenerovaných párů elektron-díra a relativně široký zakázaný pás pro plné využití viditelného světla, díky čemuž dosahuje poměrně nízké fotokatalytické aktivity[4]. Tyto nevýhody je tedy potřeba redukovat pro splnění nespočtu požadavků na vysoce efektivní elektrody využívající sluneční záření[7].

### 2.5.1 Dopování vodivým prvkem

Přestože má  $\text{WO}_3$  oproti hojně používanému  $\text{TiO}_2$  užší zakázaný pás, excituje pouze světlem v oblasti modrého a ultrafialového záření. Pro přiblížení maxima valenčního pásu a minima vodivostního pásu, a tak prodloužení rozsahu absorbovaného světla k delším vlnovým délkám, se nejčastěji používá dopování různými prvky[45]. Vzhledem k různorodosti prvků je snaha vyzkoušet všechny aplikovatelné prvky, s hlavním zaměřením na běžně dostupné prvky jako železo, hořčík nebo alkalické kovy, dále na ušlechtilé kovy s povrchovým plazmonem jako zlato, stříbro a měď[4], ale i na přechodné prvky jako vanad, chrom, kobalt, nikl či zinek[3]. Použití různého prvku tak může zlepšit odlišné vlastnosti fotokatalyzátoru, jako je tvorba krystalické struktury samotného polovodiče nebo zlepšení transportu nabitých částic, což dále zlepšuje jeho fotokatalytickou aktivitu. Dopující prvek však může s lepší katalytickou schopností snižovat naměřené fotoproudy tím, že samotný kov se tak chová jako centrum pro přenos nabitých částic a dochází tak k rychlejší rekombinaci párů elektron-díra. Je proto nutné, aby se nanášelo pouze minimální množství kovu pro omezení přenosu nabitých částic mezi jeho jednotlivými nanočásticemi[7].

### 2.5.2 Spojení s dalším fotokatalyzátorem

Další metodou zlepšení kvality fotokatalyzátoru je propojení dvou různých typů polovodičů za zisku unikátních vlastností kompozitu, které nejsou v jednotlivých polovodičích přítomny. Tyto výhody jsou zapříčiněny vhodnou kombinací hodnot energií jednotlivých pásů, které by měly mezi vybranými polovodiči mít velmi podobnou strukturu pásů. Zavedením takových struktur by zvětšilo rozsah absorbovaného záření a zredukovalo proces rekombinace páru elektron-díra[3]. Toho lze dosáhnout buď za použití heteropřechodu typu II nebo typu „Z-scheme“[4].



Obrázek 10: Mechanismus fotokatalýzy heteropřechodu typu II (nalevo) a typu „Z-scheme“ (napravo); přeloženo z [46]

V případě heteropřechodu typu II dochází k samovolnému přesunu elektronů z vodivostního pásu polovodiče 1, který má minimum CB energeticky výše postavený, do CB polovodiče 2 s energeticky nižším minimem. Tyto  $e^-$  jsou poté využity na redukcí akceptoru z roztoku. Naopak kladně nabitě díry se samovolně přesouvají z valenčního pásu polovodiče 2 s energeticky nižším maximem VB do valenčního pásu polovodiče 1 s energeticky výše postaveným maximem VB. Tyto  $h^+$  se následně využijí na oxidaci donoru z roztoku. Tímto procesem vzniká elektrické pole, které je typické pro p-n přechod polovodičů. Přestože heteropřechod typu „Z-scheme“ má podobné uspořádání hladin, dochází zde k samovolné rekombinaci mezi elektrony polovodiče 2 ve vodivostním pásu s energeticky nižším minimem, než má CB polovodiče 1, s kladně nabitými dírami polovodiče 1 ve valenčním pásu s energeticky vyšším maximem, než má VB polovodiče 2. Ačkoli u heteropřechodu typu „Z-scheme“ dochází k nežádané rekombinaci, účastní se jí pouze energeticky nevýhodné nosiče náboje, tudíž dochází ke zlepšení celkové fotokatalytické aktivity[5]. Zjednodušený mechanismus obou typů heteropřechodu je znázorněn výše (viz. Obrázek 10). Kromě očekávané kombinace  $WO_3/TiO_2$  a magneticky recyklovatelného  $Fe_3O_4/WO_3$ , se využívají i kombinace polovodičů  $Ag_3PO_4/WO_3$ ,  $BiVO_4/WO_3$ ,  $Fe_2O_3/WO_3$ ,  $WO_3/Cu_2O$  a kombinace s polymerem  $WO_3/g-C_3N_4$ [3][4].

### 2.5.3 Úprava a kontrola morfologie

Velikost, tvar a struktura nanomateriálů jsou pro ně důležité fyzikálně-chemické vlastnosti. Z těchto důvodů je důležitá úprava rozměrů polovodiče pro zlepšení těchto vlastností,

neboť změnou morfologie polovodičů dochází ke změně jejich fotokatalytické aktivity[3]. Jedním z hlavních důvodů je vliv poměru povrchu ku objemu fotokatalyzátoru na jeho fotokatalytickou aktivitu. Nanesené vrstvy s větší plochou mají větší kontakt s elektrolytem, tudíž dosahují vyšší fotokatalytické aktivity. Materiály s nanostrukturami navíc dosahují lepší absorpce záření zredukováním množství odraženého a zvýšení množství rozptýleného světla[5]. Proto byly vyvinuty různé metody příprav pro získání jednorozměrných struktur, jako jsou nanotrubičky, nanotyčinky a nanovlákná, dvojrozměrných struktur ve formě nanoplátů, a ucelených trojrozměrných porézních struktur. Tyto porézní struktury kromě velkého specifického povrchu umožňují tvorbu pravidelných a organizovaných struktur a lepší přístup elektrolytu k povrchu uvnitř samotných pórů[47][48].

## **2.6 Použité analytické metody**

### **2.6.1 Termogravimetrická analýza**

Tepelné metody jsou obecně založeny na sledování změn fyzikálních a chemických vlastností vzorku vlivem dodaného nebo odebraného tepla. Termogravimetrická analýza (TGA) měří změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Z počátku měření se složení vzorku většinou příliš nemění a závislostí je přímka rovnoběžná s teplotní osou. Jakmile začne nastávat úbytek hmotnosti, křivka začne klesat a dojde tak ke změně složení vzorku. Celou křivku je možné vynášet jako derivační, načež na počátku měření bude opět přímka, avšak s úbytkem hmotnosti bude dle míry poklesu tvořit různé velikosti píků. Na rozlišovací schopnost zařízení má vliv volba inertního plynu, rychlost změny teploty a samotná velikost vzorku. Obecně platí, že čím je vyšší tepelná vodivost inertní atmosféry, nižší rychlost ohřevu a menší velikost vzorku, tím lepší je rozlišovací schopnost zařízení[49].

### **2.6.2 Rentgenová difrakční analýza**

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní metoda pro analýzu a charakterizaci pozic atomů, jejich uspořádání v mřížce a jednotlivé vzdálenosti mezi nimi. Toho se dosáhne interakcí krystalové mřížky s rentgenovým zářením, jehož vlnová délka se podobá vzdálenosti mezi jednotlivými atomy ve vzorku. Když rentgenové záření zasáhne pevný materiál, dojde k jeho rozptýlení do různých směrů elektrony ve zkoumaných atomech. Takto rozptýlené záření mezi sebou bude interagovat, a to buď destruktivně anebo konstruktivně. Pokud dojde ke konstruktivní srážce, říká se jí difrakce. K difrakci tedy dochází, pokud jsou atomy uvnitř mřížky poskládány rovnoměrně a periodicky, a dochází tak k zesílení odraženého signálu. Odražené záření pak odchází pod opačným úhlem než dopadající, který se nazývá úhel

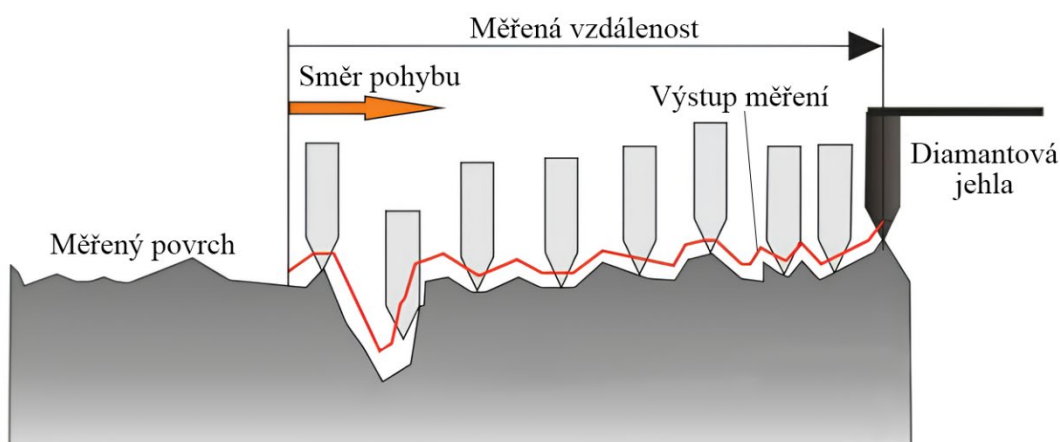
difrakce[50]. Během měření dochází k otáčení vzorku a detektoru, který zaznamenává intenzitu dopadajícího paprsku v závislosti na daném úhlu dopadu. Z tohoto úhlu je poté možné stanovit vzdálenost mezi atomárními vrstvami za pomoci Braggova zákona:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (1.1)$$

kde  $\theta$  je úhel difrakce,  $n$  je řád reflexe,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření a  $d$  je vzdálenost mezi atomárními vrstvami. Z vypočítané vzdálenosti atomárních vrstev  $d$  se pak stanoví kompozice či krystalická struktura[51].

### 2.6.3 Profilometrie

Profilometrie je metoda studující povrch materiálu a jeho drsnost. Existují dva základní typy profilometrů, kontaktní a nekontaktní. Kontaktní profilometrie využívá diamantovou jehlu, která stanovuje jeho profil pohybem v jednom směru. Jedná se relativně o jednoduchou metodu, avšak nastává při ní potenciální risk poškrábání až poničení měřeného vzorku způsobený přítlakem jehly[52]. Nekontaktní profilometry, též označované jako interferometry obvykle používají laser na skenování profilu, a lepší modely dokážou vytvořit i trojrozměrné mapování povrchu. Tímto se sice eliminuje riziko poškození povrchu kontaktem jehly, avšak je potřeba provést řádnou kalibraci a pečlivě nastavit zařízení, neboť může dojít k nekonzistentnímu měření na průhledném či reflexním povrchu[53]. Kontaktní profilometr tuto nevýhodu nemá, a lze s ním měřit na jakémkoliv pevném povrchu. Provádět trojrozměrné mapování je možné i na kontaktním profilometru, avšak je to časově náročnější, neboť 3D mapa se skládá z několika 2D měření, kdy při každém měření se musí jehla nadzvednout a přesunout na začátek, což může také způsobit nesrovnalosti při měření[54].



Obrázek 11: Schéma měření na kontaktním profilometru; upraveno z [55]

## 2.6.4 Optická a elektronová mikroskopie

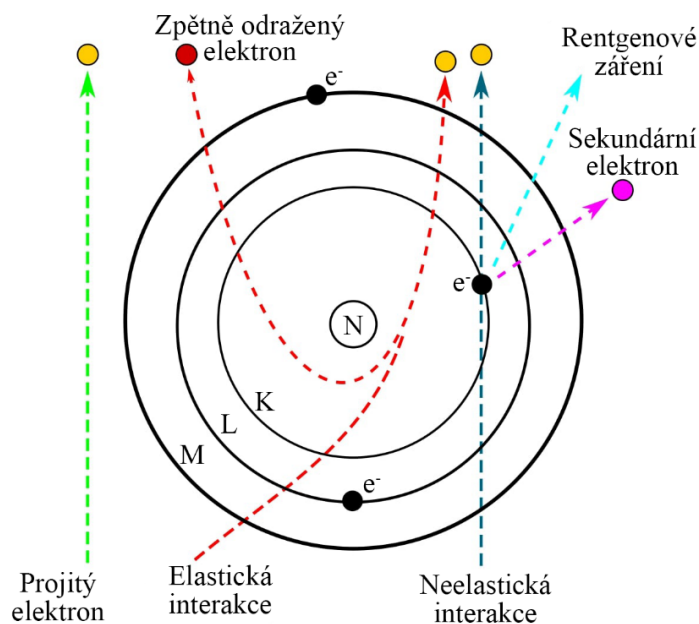
Mikroskopie je oblast vědy snažící se za pomoci mikroskopů zobrazovat vzorky, nebo jejich části, které nelze rozlišit samotným lidským okem. Limitní rozlišení je definované jako minimální vzdálenost mezi dvěma objekty, při které je možné je od sebe ještě odlišit a brát jako dva samostatné objekty. Tuto vzdálenost pro každý optický systém, tedy difrakční limit, lze vypočítat z Abbeho rovnice:

$$d = 0,612\lambda / n \sin \alpha , \quad (1.2)$$

kde  $d$  je rozlišení systému,  $\lambda$  je vlnová délka světla,  $n$  je řád reflexe a  $\alpha$  je polovina úhlu z kuželu dopadajícího světla. Hodnota  $n \sin \alpha$  se společně označuje jako numerická aparatura (NA). Z ní je pak definované rozlišení lidského oka  $\sim 0,1$  mm na optimální vzdálenost 25 cm od daného objektu[56].

Světelná optická mikroskopie je zobrazovací metoda, která využívá viditelné světlo a systém čoček pro přiblížení obrazu velmi malých vzorků. Pomocí těchto čoček je u optických mikroskopů možné dosáhnout rozlišení v řádu stovek nanometrů[57]. Pro zobrazení vzorku jsou potřeba minimálně dvě čočky, objektiv a okulár. Tyto části se u moderních mikroskopů skládají z několika menších čoček v těsné blízkosti. Nejdříve dopadá na měřený objekt světlo, které poté průchodem skrz nebo odrazem od vzorku dopadá na objektiv. Převrácený obraz vzniknutý průchodem světla z objektivu se tak stává měřeným objektem okuláru, ze kterého je poté získán finální zvětšený obraz[58].

Rozlišení, které poskytuje optická mikroskopie, není při charakterizaci tenkých dostačující, a pro bližší přiblížení vzorků je potřeba využít elektronové mikroskopy. Příkladem takového mikroskopu je rastrovací, nebo skenovací, elektronový mikroskop (SEM), který namísto světelného paprsku využívá proud elektronů. Tyto elektrony jsou emitovány z katody, nejčastěji tvořené wolframovým vláknem, směrem k anodě a dále usměrnovány pomocí elektromagnetických čoček do velmi tenkého paprsku primárních elektronů. Tyto elektrony mají definovanou energii v rozsahu jednotek až desítek kV. Primární elektrony dopadají na vzorek a předávají svou energii dál ve formě elastické nebo neelastické interakce. Tyto interakce jsou shrnuty ve schématu níže (viz. Obrázek 12)[59].



Obrázek 12: Schéma interakce svazku elektronů s elektronovým obalem vzorku; přeloženo z [60]

Podle typu interakce tak vzniká signál, který přijme detektor a je zpracován ve formě obrazu. K elastickým interakcím dochází změnou trajektorie primárního elektronu (PE) vlivem jádra atomu nebo elektronů o podobné energii. Při takové interakci dojde k minimální ztrátě energie PE. Elektrony, které elastickou interakcí změni trajektorii své dráhy o více jak  $90^\circ$  se nazývají zpětně odražené elektrony (BSE). Signál z BSE díky své vyšší energii dokáže předat informaci z větší hloubky vzorku. Díky tomu podává dobré rozlišení mezi objekty složených z atomů s různým atomovým číslem[56].

Neelastické interakce nastávají při srážce primárního elektronu s elektrony a atomy vzorky za předání většího množství energie do vzorku. Příkladem takové interakce je vznik sekundárních elektronů (SE) srážkou PE se slabě vázanými elektrony atomu, které jsou touto interakcí emitovány pryč ze svého elektronového orbitalu. Většina energie se spotřebuje na jejich emitování, a SE tak nemají velké množství energie. Kvůli jejich nízké energii SE opouštějí vzorek pouze z prvních několika nanometrů od samotného povrchu a jejich signál tak předává informaci o topologii vzorku, tedy vyobrazení textury a drsnosti povrchu. Kromě toho signál o nižší energii získaný ze SE umožňuje rozlišení až 10 nm; signál získaný z BSE s vyšší energií dosahuje až 1  $\mu\text{m}$ . Kromě elektronů vznikají i jiné druhy detekovatelných signálů, jako je například charakteristické rentgenové záření. Při uvolnění SE může dojít k jeho nahrazení elektronem z vnějšího orbitalu, který při přechodu uvolní rentgenové záření. Toto záření je specifické pro každý prvek, a je možné jej využít pro charakterizaci rozložení prvků pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS)[56].

## 2.6.5 Fotoelektrochemická analýza

Při ponoření propojených elektrod do elektrolytu a zavedení elektrického potenciálu dojde k redukci či oxidaci tohoto roztoku. Tyto redoxní reakce rozpohybují elektrony, které tak začnou mezi elektrodami vést elektrický proud. Voltametrie je pak analytická metoda, při které se zavede elektrický potenciál mezi dvě elektrody, pracovní a protielektrodu, a zaznamenává se procházející proud. Je i možné provést měření v zapojení tří elektrod, kde je navíc referenční elektroda. U lineární voltametrie (LSV) postupně roste či klesá vložené napětí, a změní se změna procházejícího proudu. Chronoamperometrie (ChrAM) je jednou z jednodušších a nejrozšířenějších voltametrických metod[61]. Do elektrochemického článku se zavede takový potenciál, aby bylo získáno konstantní napětí, a měří se procházející proud v závislosti na čase. To se mění díky difúzi elektrolytu směrem k povrchu elektrody[62]. Vzhledem ke stejnému původu obou metod je možné obě měření provádět se stejným zapojením elektrochemického článku.

Pro lepší srovnání fotokatalytických vlastností vzorku je možné provést voltametrické měření za periodického střídání ozáření vzorku a ponechání vzorku ve tmě. Naměřený fotoproud tak při ozáření vzroste a ve tmě klesne. Díky „sekanému“ vzhledu křivky dostala tato metoda název „chopping“. Touto metodou se navíc stanoví doba odezvy mezi světlým a temným fotoproudem[63]. Pro srovnání efektivity různých PEC článků přeměnit světelné záření o určité vlnové délce na elektřinu byl zaveden „Incident Photon-to-Current Efficiency“ (IPCE), tedy poměr mezi množstvím vedených nabitých částic ( $h^+$  a  $e^-$ ) a dopadajících fotonů na vzorek[64]. IPCE lze vypočítat jako:

$$IPCE = \frac{j}{F \cdot I} = \frac{j \cdot h \cdot c \cdot N_A}{F \cdot P \cdot \lambda} [-] \approx 1240 \cdot \frac{(j_p - j_d)}{P \cdot \lambda} \cdot 100 [\%], \quad (1.3)$$

kde  $j$  je hustota fotoproudu ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $I$  je hustota dopadajících fotonů o specifické vlnové délce, kterou lze vypočítat z intenzity záření  $P$  ( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), vlnové délky  $\lambda$  (nm), Planckovy konstanty  $h$  ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ), rychlosti světla  $c$  ( $299,79 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a Avogadrovy konstanty  $N_A$  ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )[65]. Všechny konstanty byly přepočteny na jednu společnou konstantu o hodnotě  $\sim 1240 \text{ V} \cdot \text{nm}$  a hustota fotoproudu byla vyjádřena jako rozdíl hustoty fotoproudu za světla ( $j_p$ ) a za tmy ( $j_d$ ).

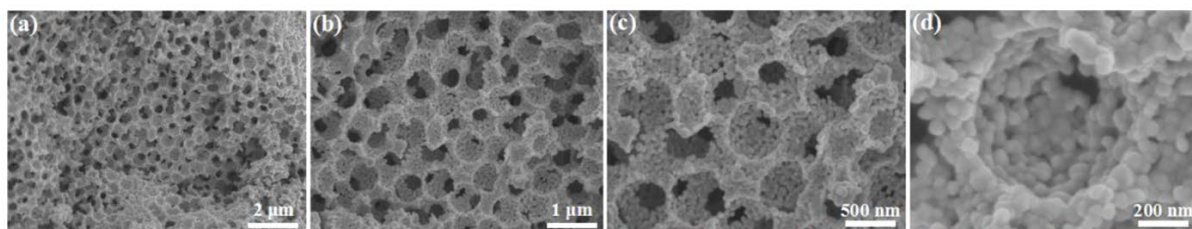


## 2.7 Současný stav problematiky

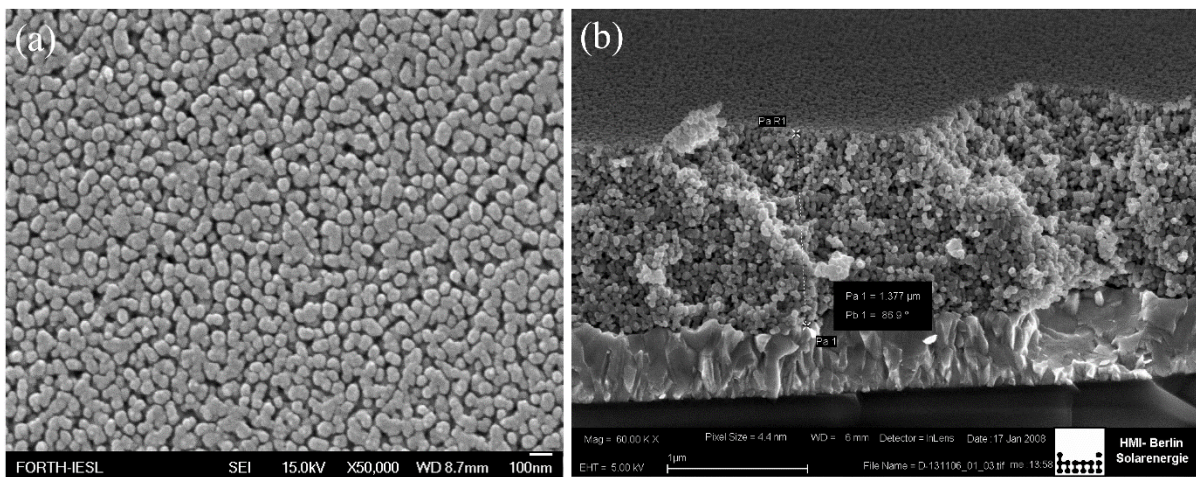
### 2.7.1 Fotokatalyzátory připravené metodou bottom up

Zheng a kol. stabilizovali peroxowolframovou kyselinu (PTA) přidavkem bismutu (Bi) ve formě prášku. Ten byl rozpuštěn v roztoku PTA, který byl připraven reakcí kyseliny wolframové ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) s peroxidem vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a následně zahuštěn za zisku Bi-PTA gelu. Výhodou připraveného gelu Bi-PTA byla jeho vyšší viskozita, díky čemuž se nemusel zahušťovat polymerem. Pro srovnání byly připraveny vzorky vypálené při teplotách 600 a 700 °C, s vyšší koncentrací Bi a jeden kontrolní vzorek s komerčně zakoupenými nanočásticemi  $\text{WO}_3$ . S rostoucí teplotou kalcinace byly získány větší krystaly  $\text{WO}_3$ , tedy ~28 nm při 500 °C, ~33 nm při 600 °C a ~45 nm při 700 °C. PEC měření bylo provedeno za osvitů simulátoru slunečního záření o intenzitě 1 sol proti platinovému (Pt) drátku. Nejlepším vzorkem byla  $\text{BiWO}_3$  vrstva o molárním poměru bismutu ku wolframu 1:1,31, který při expozici zářením o vlnové délce 360 nm přesahoval hodnotu IPCE 50 % a dosáhl nejvyšší hodnoty 71 % při vlnové délce 390 nm[1].

Wang a kol. připravili metodou „sol-gel“ rigidní  $\text{WO}_3$  s porozitou. Připravený roztok  $\text{H}_2\text{WO}_4$  v  $\text{H}_2\text{O}_2$  s přidavkem polyethylenglykolu 300 (PEG 300) a ethanolu nechali reagovat v autoklávu na 24 hodin, poté přidali kuličky polystyrenu (PS) jako templátovací činidlo a finální směs opět převedli do autoklávu na 24 hodin. Výsledný „sol-gel“ byl kalcinován při různých teplotách (400–650 °C). Vypálené nanočástice byly ultrazvukem dispergovány v ethanolu, a nakonec byly nanášeny metodou „spin-coating“ na očištěná skla s vrstvou oxidu cínitého dopovaného indiem (ITO) a vypáleny v dusíkové atmosféře. Připravené vrstvy nabyly četné a pravidelné porozity o rozměru ~500 nm, pozorovatelné pomocí SEM (viz. Obrázek 13). Rozměry samotných nanočástic se pohybovaly v rozmezí 30-50 nm. Fotoelektrochemické měření bylo provedeno v 0,5 M roztoku síranu sodného za expozice xenonovou (Xe) lampou s UV filtrem. Nejvyšší fotoproud byl naměřen s vrstvami vypálenými při teplotě 450 °C, u kterých bylo IPCE rovno 48,9 %. Pro srovnání byl proměřen i komerčně dostupný  $\text{WO}_3$ , který dosahoval hodnoty IPCE 13,4 % [66].



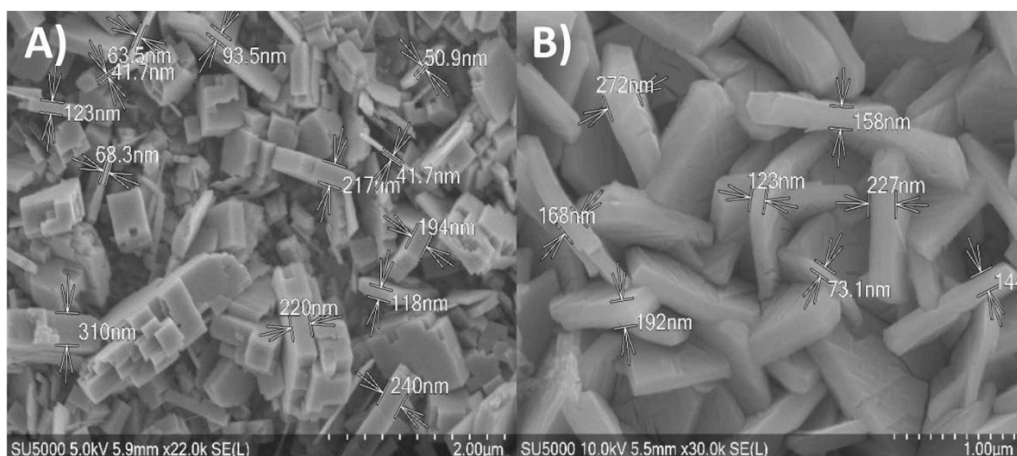
Obrázek 13: SEM snímky připravených porézních vrstev  $\text{WO}_3$  při různém přiblížení; převzato z [66]



Obrázek 14: SEM snímky vrstvy  $WO_3$  nanesené metodou „drop-casting“ při pohledu (a) shora a (b) na řezu; upraveno z [67]

Sadale a Neumann-Spallart připravili prekurzor jednoduchým postupem z roztoku PTA s přídavkem rozpouštěného PEG ve vodě. Ten byl pak v různém objemu nanesen metodou „drop-casting“ na skla s vrstvou oxidu cínitého dopovaného fluorem (FTO) a byl vypálen při  $520\text{ }^\circ\text{C}$  za zisku různě tlustých vrstev. Po výpálu byly tyto vrstvy nepopraskané a dosahovaly tloušťky až  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ . Příklad SEM snímku vrstev je vyobrazeno výše (viz. Obrázek 14). PEC měření bylo provedeno s 15W UVA lampou s centrálním píkem při  $365\text{ nm}$ . Vrstvy byly fotosensitivní až do oblasti viditelného světla, s hranicí při vlnové délce ( $\lambda$ )  $470\text{ nm}$ . Maxima bylo dosaženo v oblasti do  $365\text{ nm}$ , kde se hodnota IPCE pohybovala okolo  $20\%$ . S narůstající  $\lambda$  pak postupně klesala hodnota IPCE[67].

Tolosana-Moranchel a kol. syntetizovali prekurzor  $WO_3$  hydrotermální metodou z hydrátu wolframanu sodného. Roztok s FTO sklem byl vložen do reaktoru a byla provedena syntéza jednoho vzorku při  $180\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodin a při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin. Substráty byly omyty, vysušeny a kalcinovány při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  na 1 hodinu. Vzorky syntetizované při  $180\text{ }^\circ\text{C}$  tvořili uniformní nanostruktury podobné cihlám o tloušťce  $40\text{--}300\text{ nm}$  (viz. Obrázek 15). Nanopláty připravené při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  byly homogennější a tloušťka nanočástic se pohybovala v rozmezí  $70\text{--}250\text{ nm}$ . Tloušťka samotných vrstev se pohybovala v rozmezí  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Nakonec bylo provedeno PEC měření, při kterém si byly fotoproudy obou vrstev velmi podobné; při ozáření do  $330\text{ nm}$  a od  $410\text{ nm}$  byly naměřené hodnoty IPCE totožné. Maximálních hodnot IPCE bylo dosaženo okolo  $350\text{ nm}$ , kde vzorek syntetizovaný při  $180\text{ }^\circ\text{C}$  dosahoval téměř  $30\%$  a vzorek syntetizovaný při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  dosahoval až  $35\%$ [68].



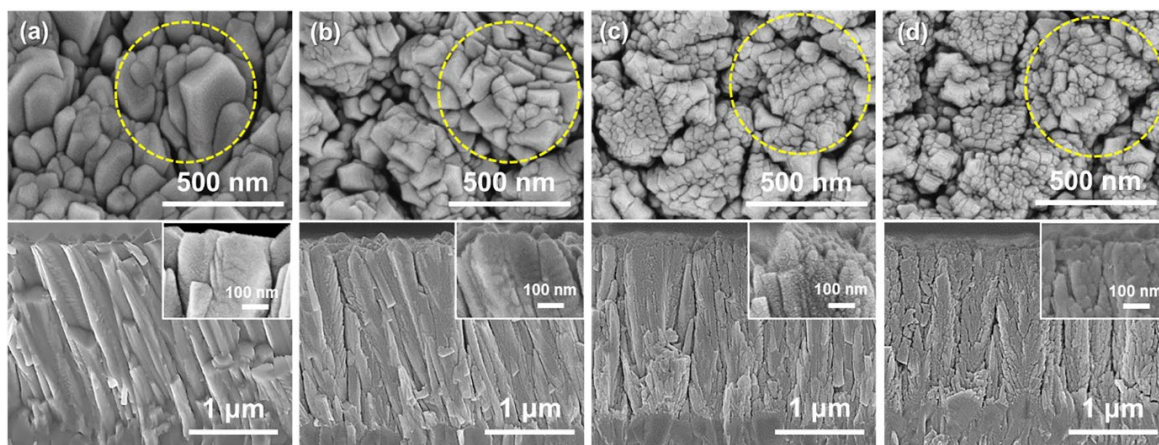
Obrázek 15: SEM snímky krystalů  $WO_3$  připravených výpalem A) při 180 °C a B) při 120 °C; převzato z [68]

Uchiyama a Nagayasu nanášeli metodou „dip-coating“ dva typy tenkých vrstev: z amonného prekursoru  $WO_3$  a z hydrátu  $WO_3$ . Nanesené vrstvy na FTO sklech byly opláchnuty, zahřívány 1–3 dny, a nakonec vypáleny na 600 °C po dobu 24 hodin. Nanesené vrstvy prekursoru hydrátu byly ucelené, nepopraskané, a ze SEM snímku byly vidět 2D krystaly o rozměru  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Vrstvy amonného prekursoru byly na první pohled popraskané, avšak pod mikroskopem byly vidět jemné nanočástice s přítomnou porozitou. Tloušťka vrstev se pohybovala v rozmezí 2,5–4,5  $\mu\text{m}$ . PEC měření proběhlo proti kalomelové elektrodě za expozice Xe lampou za usměrnění její vlnové délky monochromátorem. Fotoproudy byly měřeny až do 450 nm, s maximálními hodnotami naměřenými při nejnižší vlnové délce  $\sim 300 \text{ nm}$ . Vrstvy z amonného prekursoru s jemnými nanočásticemi byly díky větší specifické ploše efektivnější při kratší  $\lambda$ , kdy hodnota IPCE při 320 nm byla  $\sim 80 \%$ . Při 375 nm a delších vlnových délkách však byl efektivnější druhý prekursor s většími krystaly, a to díky lepšímu rozptylu světla. Křivky závislosti IPCE na  $\lambda$  se u obou vzorků protnulí přibližně při 360 nm, kde byla naměřena hodnota IPCE přibližně 50 % [69].

## 2.7.2 Fotokatalyzátory připravené metodou top down

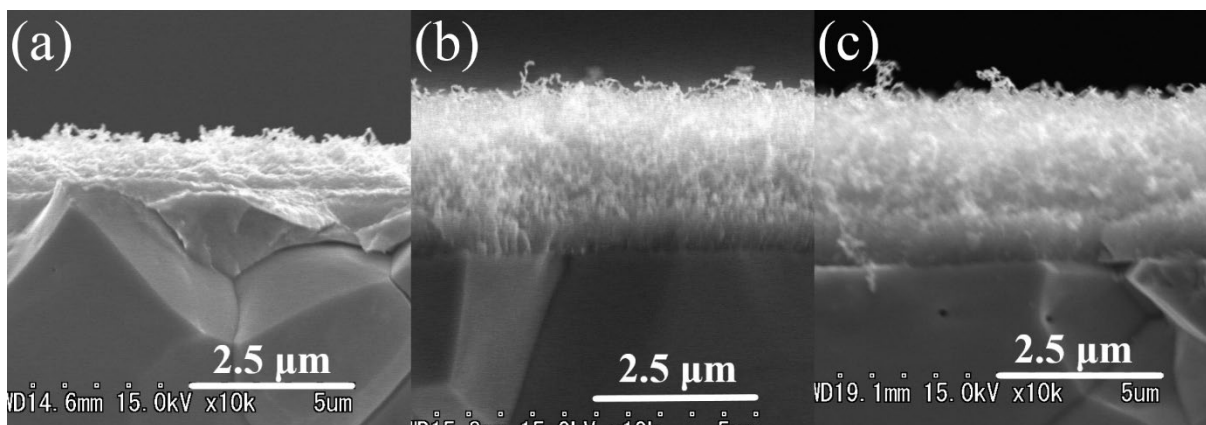
Han a kol. zvolili pro nanesení tenké vrstvy na povrch FTO skla laserovou ablaci. Excimerový laser zářil na povrch sintrované tablety  $WO_3$  za různého tlaku a teploty. Tloušťka vrstev byla upravována změnou doby nanášení, kdy průměrná rychlost nánosu se pohybovala okolo  $\sim 34 \text{ nm/min}$ . Ze SEM snímků (viz. Obrázek 16) byla stanovena struktura krystalů jako sloupovitá a v těsné blízkosti s dalšími krystaly, s minimem mezer či prasklin. Při srovnání vrstev nanesených za různého pracovního tlaku pozorovali hustší a větší sloupovité krystaly. S rostoucím tlakem tak vznikaly menší krystaly s nanoporozitou v okolí. Díky tomu s rostoucím pracovním tlakem při nanášení rostl i specifický povrch vrstev.

Charakteristika PEC vlastností byla provedena za použití 300 W Xe lampy s monochromátorem proti Pt drátku. Vrstva nanesená za nejnižšího tlaku měla při měření lineární voltametrie pomalejší nárůst fotoproudu, avšak po další vrstvě nanesené za nízkého tlaku docházelo k poklesu naměřeného fotoproudu vrstev. Nejlepších hodnot IPCE tak dosáhl vzorek nanesený při 300 mTorr a teplotě 500 °C, který měl při všech měřených vlnových délkách vyšší hodnoty než všechny ostatní vzorky. V rozmezí 360–380 nm dosahoval hodnoty IPCE ~80 %, která prudce klesala až do expozice při 450 nm[70].



Obrázek 16: SEM snímky vrstev  $WO_3$  z pohledu shora a na řezu připravených při (a) 100 mTorr, (b) 300 mTorr, (c) 500 mTorr a (d) 700 mTorr; převzato z [70]

Feng a kol. syntetizovali fotoanody  $WO_3$  z wolframového plátku účinkem plazmatu helia (He). Plátky W byly ozařovány plazmatem He po různou dobu pro kontrolu vlivu doby ozařování na tloušťku připravených vrstev. Kontrolní neopracovaná a opracované vrstvy W byly kalcinované při různých teplotách pro získání zoxidovaných  $WO_3$  vrstev. Na SEM snímcích (viz. Obrázek 17) byl pozorován výrazný vliv doby opračování plazmatem na tloušťku vrstev, kdy z několika nanometrů při ozařování 15 minut vzrostla na několik mikrometrů při ozařování plazmatem 45 minut. Tloušťka vrstev se měnila i s rostoucí teplotou, kdy připravené při 700 °C dosahovali tloušťky až 25  $\mu\text{m}$ . Kromě toho bylo provedeno EDS mapování, které potvrdilo přesně daný přechod mezi zoxidovanou vrstvou  $WO_3$  a nezoxidovaným plátkem W. PEC charakterizace byla provedena proti Pt drátku v roztoku 0,5 M  $H_2SO_4$  za expozice 300 W Xe lampou s monochromátorem. Nejlepší fotoproudy vykazovala vrstva ozařovaná 15 minut při teplotě 500 °C, která měla přes dvakrát větší fotoproudy nežli druhá nejlepší vrstva. Pro tuto vrstvu byla též vypočítána hodnota IPCE při ozařování různými vlnovými délkami, z nichž největší efektivita 53 % při 355 nm. Z této hodnoty však prudce klesala a již při hodnotách  $\lambda$  nad 400 nm se IPCE pohyboval pouze v jednotkách procent[71].

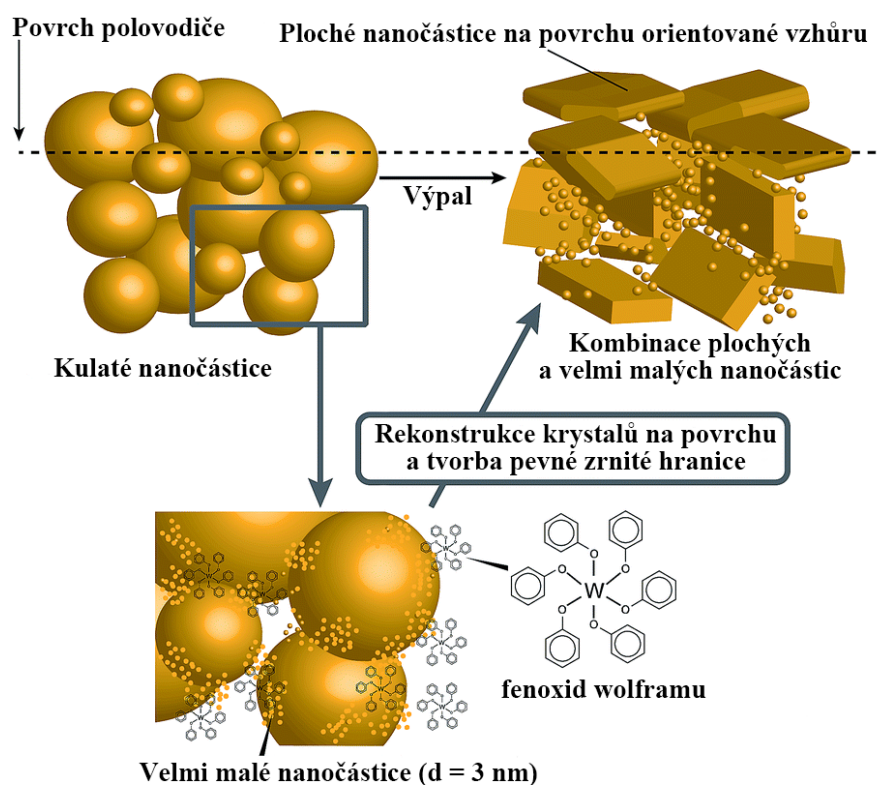


Obrázek 17: SEM snímky vrstev  $WO_3$  ozařovaných plazmatem (a) 15 minut, (b) 30 minut a (c) 45 minut; upraveno z [71]

Cen a kol. vakuově napařili tenké vrstvy  $WO_3$  na ITO skle za použití laseru. Připravená tableta  $WO_3$  byla sintrována při  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin a následně ozařována KrF laserem s definovanou frekvencí pulzů. Dle počtu pulzů laseru pak byly kontrolovaně připraveny vrstvy o definované tloušťce. Vzorky byly poté vypáleny při  $500\text{ }^\circ\text{C}$  za sníženého parciálního tlaku kyslíku po dobu 0–600 s pro tvorbu defektů ve struktuře  $WO_3$ . Dle Cen a kol. by zavedení deficitu kyslíku na povrchu polovodiče mohlo zlepšit fotokatalytické vlastnosti  $WO_3$  vrstev při relativně tenkých vrstvách. Připravené vrstvy byly tlusté  $\sim 500\text{ nm}$  s velkou uniformitou vrstev. PEC měření bylo provedeno v na míru vyrobeném článku sestaveném ze tří elektrod s protielektrodou ve formě Pt drátu v elektrolytu na bázi  $0,5\text{ M}$  roztoku  $H_2SO_4$ . Voltametrické měření pak bylo prováděno za expozice  $150\text{ W}$  Xe lampou s AM 1.5G filtrem a IPCE měření proti  $300\text{ W}$  Xe lampě se zabudovaným monochromátorem. Naměřené fotoproudy pro všechny redukované vzorky byly lepší nežli naměřené na neupravené fotoanodě, kdy nejlepších fotoproudů bylo dosaženo s kratší dobou redukce kyslíku  $200\text{ s}$ , a s rostoucím časem redukce kyslíku postupně fotoproudy klesali k hodnotám z neupravené fotoanody. Při proměření hodnot IPCE bylo ukázáno, že právě větší množství defektů u déle redukovaných vzorků způsobilo značný pokles IPCE v nižší oblasti UVA záření oproti neupravenému vzorku. Mírně redukovaný vzorek dosahoval výrazně lepších hodnot IPCE v celé měřené oblasti  $300\text{--}480\text{ nm}$ , s píkem při  $340\text{ nm}$  s hodnotou IPCE přes  $90\%$ . Dále jeho křivka mírně klesala přes osvit při  $360\text{ nm}$  s IPCE  $\sim 80\%$  a  $380\text{ nm}$  s IPCE  $\sim 65\%$ , odkud rychleji klesala s křivkami IPCE redukovanějších vrstev[72].

### 2.7.3 Fotokatalyzátory připravené metodou brick and mortar

Nakajima a kol. připravili „houbovitě“ nanostruktury  $WO_3$  kombinací mletých nanočástic a roztoku prekursoru. Komerčně dostupné nanočástice  $WO_3$  byly mleté v isopropanolu (IPA) po dobu 360 minut a přefiltrovány přes póry o velikosti 100 nm. Do této disperze byl přidán prekursor ve formě roztoku fenoxidu wolframu a templátovací činidlo PEG, a následně byla finální disperze nanosená na FTO skla metodou „spin-coating“, 5 minut předežhřata při 500 °C, a nakonec vypálena při 550 °C po dobu 30 minut. Tloušťka nanosených vrstev se pohybovala v rozmezí 7  $\mu\text{m}$ . Měření PEC vlastností vrstev bylo prováděno v 1 M roztoku  $H_2SO_4$  při osvětlení simulovaným slunečním světlem AM1.5G při 1,5 V. Fotoproudy v závislosti na době mletí vykazovali stálý růst, zatímco závislost na koncentraci fenoxidu wolframu rostla po určitou hodnotu a poté začala klesat, pravděpodobně díky zmenšování velikosti povrchu zaplněním nanopórů vzniklých houbovitých struktur. Stejný trend byl pozorován u koncentrace mletých nanočástic, kde vyšší koncentrace nanočástic způsobila tvorbu nehomogenních vrstev. Pro hybridní vrstvu byly stanoveny hodnoty IPCE, které držely podobné hodnoty ~50 % při osvětlení zezadu, poté vzrostly okolo 410 nm na ~55 % a následně prudce klesly s rostoucí vlnovou délkou ve viditelné oblasti[73].



Obrázek 18: Schématické znázornění růstu krystalů  $WO_3$  pomocí hybridního inkoustu; přeloženo z [73]

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části diplomové práce bylo prostudovat a shrnout současný stav řešení problematiky přípravy  $\text{WO}_3$  fotoanod metodami „top down“, „bottom up“ a uvést inovativní postup přípravy „brick and mortar“, který je založen na kombinaci obou předchozích metod. Praktická část této práce se zabývá přípravou  $\text{WO}_3$  fotoanod nánosem tenké vrstvy složené z kombinace částic připravených metodou „top down“ a funkčního pojiva na bázi  $\text{WO}_3$  připraveného metodou „bottom up“. Dále se zabývá vlivem velikosti částic a množství funkčního pojiva na výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti připravených  $\text{WO}_3$  fotoanod. Cílem této práce bylo nakonec srovnat naměřené vlastnosti připravených fotoanod s publikovanými daty shrnutými v současném stavu problematiky.

V literární rešerši bylo shrnuto několik publikací, které připravují tenké vrstvy jak metodou „top down“, tak častěji zastoupenou metodou „bottom up“. Napříč literaturou se podařilo najít pouze jediný článek, který využívá metodu „brick and mortar“ pro nanášení tenkých vrstev pouze na bázi  $\text{WO}_3$ . Pro tuto práci byly využity předchozí znalosti z bakalářské práce na přípravu funkčního pojiva peroxowolframové kyseliny stabilizované dopaminem (DoPTA) a z předchozích prací fotochemického laboratorního týmu na přípravu mletých částic  $\text{WO}_3$ . Pro srovnání fotoelektrochemických vlastností připravených fotoanod s publikovanými daty byly pro některé z fotoanod vypočítány hodnoty IPCE.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 4.1.1 Chemikálie

- Kyselina wolframová, prášek; Sigma-Aldrich
- Oxid wolframový, prášek; Sigma-Aldrich
- Peroxid vodíku, 30%; PENTA Chemicals Unlimited
- Dopamin hydrochlorid, prášek; Thermo scientific
- Disperbyk-103; BYK
- Neodisher LM3; Dr. Weigert
- Polyethylenglykol, „PEG 1500“; Merck
- Kyselina chloristá, 60%; Merck
- Glycerin, bezvodý; PENTA Chemicals Unlimited
- Destilovaná voda; FCH VUT

#### 4.1.2 Přístroje a pomůcky

- Přístroj na plazmochemické opracování RPS50+; CEPLANT
- Ultrazvuková čistička K-22M; Kraintek
- Analytická váha Entris; Sartorius
- Magnetická míchačka s ohřevem Hei-Standard; Heidolph
- Laboratorní muflová pec MF5; ELSKLO
- Sušárna UF 110; Memmert
- Automatické pipety; Lasany
- Laserový gravírovací stroj Rayjet 50; Rayjet
- Spin-coater KW-4A; Chemat Technology
- Optický mikroskop s digitálním záznamem RH-2000; Hirox
- pH/ION Level 2; inoLAB
- Rotační vakuová odparka Hei-VAP Core; Heidolph
- Rotační vakuová odparka Laborota 4000; Heidolph
- Termogravimetrický analyzátor TGA Q50; TA Instruments
- Elektronový mikroskop VEGA II LSH; Tescan
- Elektronový mikroskop EVO LS 10; Zeiss
- EDS detektor X-Max 80 mm<sup>2</sup>; Oxford Instruments
- Kontaktní profilometr Detak XT; Bruker



- Vzduchovací čerpadlo APS 50; Tetra
- Čidlo UV3701-4 (315-400 nm); Gigahertz-Optic
- Čidlo RW3703-4 (400-800 nm); Gigahertz-Optic
- Radiometr X97; Gigahertz-Optic
- UV LED (365 nm, 385 nm); Intelligent LED Solutions
- VIS LED (410–420 nm); NewEnergy
- VIS LED (405 nm, 455 nm); Intelligent LED Solutions
- FTO sklo; Sigma-Aldrich
- Skleněné mlecí kuličky,  $\varnothing=1$  mm
- Křemenná kyveta 15·40·70 mm
- Laboratorní sklo

### 4.1.3 Software

- MS Office Word 365
- MS Office Excel 365
- Adobe Illustrator 2021
- Adobe Photoshop 2020
- Originlab Origin2019b
- Rayjet MiniManager
- Hirox RH-2000
- VegaTC
- Vision 64
- EC-Lab

## 4.2 Příprava kompozic

### 4.2.1 Příprava disperzí nanočástic metodou TD

Pro získání nanočástic byla zvolena metoda TD mletí skleněnými kuličkami 20% disperze  $\text{WO}_3$  v destilované vodě. Do 150 ml kádinky bylo vloženo 10,0 g komerčně dostupných nanočástic  $\text{WO}_3$ , 40,0 g destilované vody, 0,11 g tenzidu Disperbyk-103 a nakonec ~25 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Tato směs byla v kádince uzavřena odlitým víčkem se zabudovanými tyčinkami a mleta rychlostí 800 ot./min po dobu 6 a 96 hodin pro získání disperzí s různou velikostí nanočástic. Finální disperze byly nakonec převedeny do reagenčních lahví a uschovány pro další použití.

## 4.2.2 Příprava funkčního pojiva metodou BU

Pro přípravu prekurzoru  $WO_3$  byla zvolena metoda „sol-gel“. Žlutý prášek  $H_2WO_4$  (2,49 g) byl nasypán do 15% roztoku  $H_2O_2$  (50 ml), se kterým za stálého míchání reagoval po dobu několika dní, dokud nebyl získán čirý roztok PTA. Tento roztok není možné dlouhodobě skladovat, tudíž bylo potřeba do roztoku přidat další látku, která by s PTA vytvořila stabilní komplex. Jako stabilizátor byl zvolen dopamin hydrochlorid, který poskytuje sterickou stabilizaci koloidních částic, a zajišťuje tak jejich rozpustnost. Do připraveného roztoku PTA bylo přidáno 0,315 g dopaminu, se kterým ihned reagoval za zisku tmavě červeného zbarvení. V průběhu 24 hodin roztok prekurzoru přešel přes oranžové na žluté zbarvení, které se nakonec vytratilo během dalších pár dní. Čirý roztok byl nakonec vakuově odpařen za zisku prášku DoPTA, který je v této formě stabilní několik měsíců, a po rozpuštění ve vodě je stabilní ~3–4 týdny, než dojde k tvorbě nerozpustných sraženin. Pro získání finálního prekurzoru DoPTA byl jeho prášek rozpuštěn ve vodě za zisku 27,75% roztoku.

## 4.2.3 Příprava kompozic pro nanášení

Pro přípravu fotoanod s vrstvou  $WO_3$  bylo použito dvanáct různých ovrstvovacích kompozic. Jednalo se o kombinace prekurzoru DoPTA (sol) s dvěma typy připravených nanočástic, hrubších nanočástic mletých po dobu 6 hodin (NP(6h)), jemných nanočástic mletých 96 hodin (NP(96h)) a jejich kombinací v poměru 1:1 (NP(6+96h)). Každá kombinace pojiva a NP byla navíc provedena v několika různých poměrech. Níže je znázorněn stručný přehled použitých kompozic ve všech kombinacích (viz. Tabulka 1). Do každé kompozice bylo nakonec přidáno templátovací činidlo polyethylenglykol (PEG 1500). PEG byl rozpuštěn přímo v připravených kompozicích, tudíž jeho procentuální hmotnost byla počítána z hmotnosti vody v každé kompozici. Příkladem je přidavek PEG do 20% disperze NP, kde bylo množství PEG do disperze vypočítáno z 80 % hmotnosti celé disperze. Přídavek do roztoku DoPTA byl spočítán z 72,25 % hmotnosti roztoku a pro možné kombinace DoPTA a NP z jejich poměru.

Tabulka 1: Přehled složení kompozic určených pro nanášení tenkých vrstev

Typ NP Množství solu	Hrubé NP (mleté 6 hodin)	Mix NP (poměr 1:1)	Jemné NP (mleté 96 hodin)
0 % DoPTA	NP(6h)	NP(6+96h)	NP(96h)
25 % DoPTA	sol:NP(6h) = 1:3	sol:NP(6+96h) = 1:3	sol:NP(96h) = 1:3
50 % DoPTA	sol:NP(6h) = 1:1	sol:NP(6+96h) = 1:1	sol:NP(96h) = 1:1
75 % DoPTA	sol:NP(6h) = 3:1	sol:NP(6+96h) = 3:1	sol:NP(96h) = 3:1

### 4.3 Nanášení tenkých vrstev

Jako substrát pro imobilizaci vrstev bylo zvoleno FTO sklo o velikosti  $\sim 25 \cdot 45$  mm. Substráty byly ponořeny do nádoby s 50% roztokem tenzidu Neodisher LM3 ve vodě. Tato nádoba byla předem vyhřáta v ultrazvukové lázni na  $\sim 60$  °C a substráty byly očištěny působením ultrazvuku po dobu 5 minut. Nosiče pak byly opláchnuty destilovanou vodou a osušeny proudem vzduchu. Dále byly na nosiče nanášeny vrstvy metodou „spin-coating“.

Pro získání rozhraní nosič-vrstva byla část substrátu přelepena maskovací páskou, aby obnažená plocha nosiče měla povrch  $5 \text{ cm}^2$ . Pro zlepšení smáčivosti byly nosiče oplazmovány po dobu 19,5 s na vodivé straně. Oplazmované substráty pak byly připevněny na „spin-coater“ a na střed odkryté části substrátu byla nanášena kompozice, která se vlivem odstředivé síly rozprostřela po celém povrchu substrátu. Nanášení bylo provedeno ve dvou fázích; v první fázi byla vrstva rotována 10 sekund při rychlosti 500 ot./min, a v druhé fázi byla vrstva rotována 20 sekund při rychlosti 2000 ot./min. Nanášené vrstvy byly nakonec kalcinovány po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Každý typ kompozice byl nanášen minimálně třikrát pro kontrolu kvality metody nanášení.

### 4.4 Charakterizace vzorků

#### 4.4.1 TGA a XRD

Prášek DoPTA byl charakterizován pomocí termogravimetrické analýzy pro stanovení potřebné teploty výpalu pro odstranění organického ligandu a množství anorganického polovodiče, který po výpalu zůstane. Pomocí XRD analýzy byla studována morfologie vysušených mletých i nemletých nanočástic při laboratorní teplotě. Mimo to byla také sledována změna morfologie DoPTA v práškové podobě s rostoucí teplotou.

#### 4.4.2 Povrchové měření

Tloušťka nanášených vrstev byla stanovena pomocí kontaktního profilometru Dektak XT. Všechny vzorky byly měřeny při identickém nastavení přístroje, které jsou shrnuty níže (viz. Tabulka 2). Počátek snímání hrotem jehly byl nastaven na nosném substrátu, pokračoval přes rozhraní nosič-vrstva a skončil na povrchu nanášené vrstvy. Z rozdílu naměřených hodnot na nosiči a vrstvách byla stanovena tloušťka samotných vrstev. Síla přitlaku jehly na povrch byla zvolena nižší, neboť kontrolní vrstvy se samotnými nanočásticemi nebyly dostatečně tvrdé.

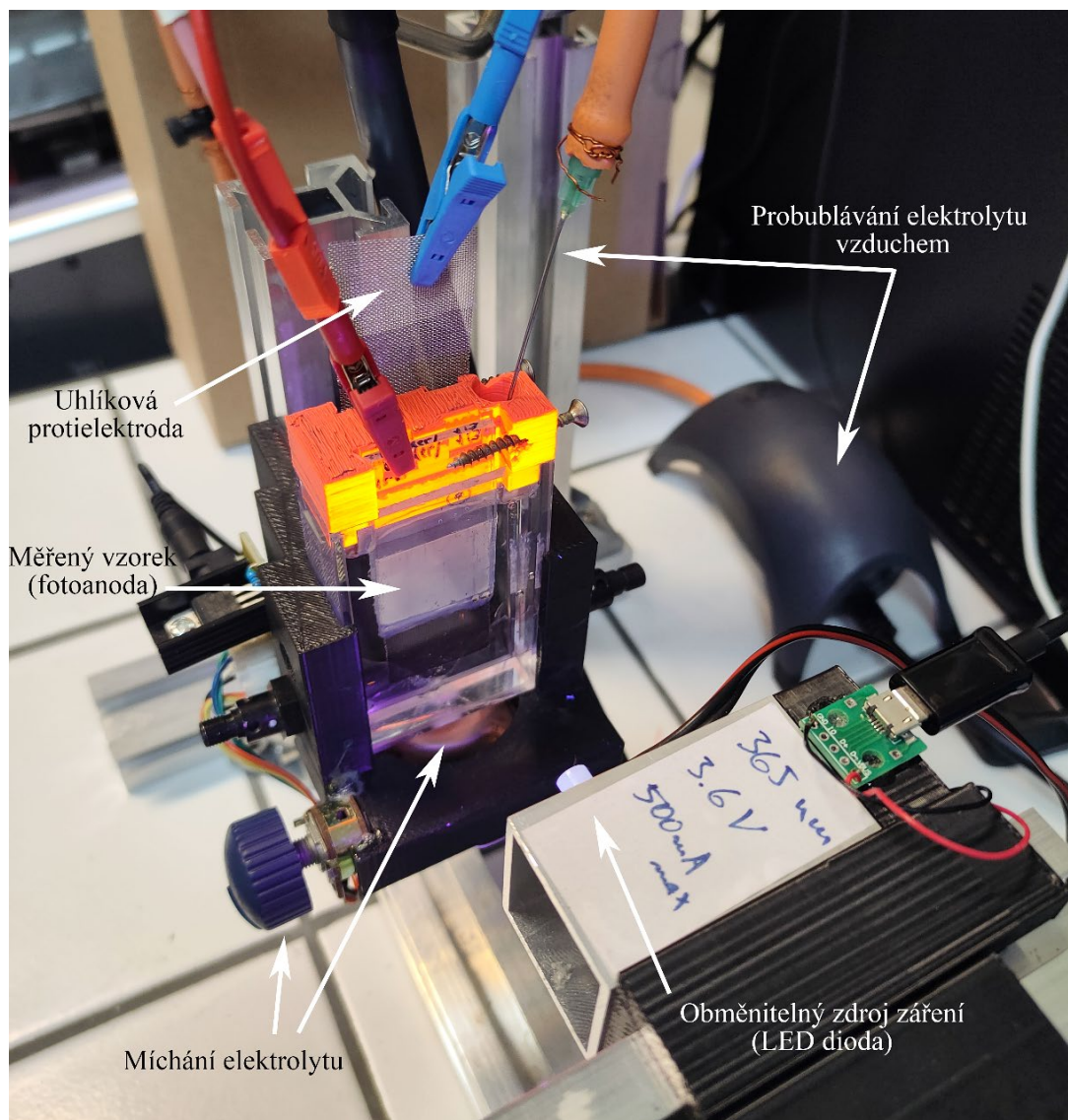
Tabulka 2: Parametry nastavení kontaktního profilometru

Parametr	Nastavená hodnota
Typ profilu	Hills and Valleys
Doba měření	10 s
Měřená vzdálenost	2 mm
Typ skenování	Standard Scan
Síla jehly	1 mg
Rozsah výšky skenu	65 $\mu\text{m}$
Typ jehly ( $\emptyset$ )	12,5 $\mu\text{m}$

Pro charakterizaci povrchu nanosených vrstev byl použit optický a rastrovací elektronový mikroskop. Pomocí digitálního optického mikroskopu RH-2000 byla provedena charakterizace povrchu s menším přiblížením. Pro získání větších detailů byly vzorky proměřeny na elektronovém mikroskopu VEGA II LSH. Některé vzorky byly naříznuty laserovým gravírovacím strojem Rayjet 50 a zlomeny, načež bylo možné proměřit jejich strukturu na lomu. Nakonec byla stanovena přítomnost tenké vrstvy DoPTA ve vrstvě sol:NP = 1:3 proměřením EDS na elektronovém mikroskopu EVO LS10.

#### 4.4.3 Fotoelektrochemické měření

PEC měření probíhalo v aparatuře složené z křemenné kyvety, která obsahovala elektrolyt ve formě 0,1 M roztoku kyseliny chloristé ( $\text{HClO}_4$ ). Tento elektrolyt byl v průběhu měření míchán za pomoci magnetického míchadla a reoxidován konstantním přiváděním vzduchu kompaktním čerpadlem. Do kyvety byl vložen článek složený z FTO skla s nanosenou tenkou vrstvou  $\text{WO}_3$ , který sloužil jako fotoanoda, a uhlíková protielektroda, která sloužila jako katoda. Tato uhlíková elektroda byla připravena nanesením COC uhlíkového inkoustu na nerezovou síťku s oky velikosti 1 mm. Její aktivní plocha byla definována na 5  $\text{cm}^2$  impregnací zbytku uhlíkové elektrody. Jako zdroj záření byla pro většinu měření použita UV LED s vlnovou délkou 365 nm, avšak pro další charakterizaci hodnot IPCE byly pro některé vzorky použity diody o jiných vlnových délkách. Intenzita ozáření byla stanovena pomocí radiometru s vhodně vybraným čidlem na hodnotu 2  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Pro měření lineární voltametrie bylo aplikováno napětí  $-0,5$ – $2,5$  V za periodického střídání doby expozice a tmy po 5 s pomocí časového spínače. Toto měření se opakovalo, dokud se naměřené hodnoty neustálily na konzistentních hodnotách. Poté byly vrstvy měřeny chronoamperometrií aplikováním napětí 1,55 V po dobu 2 minut. Pro ChrAM měření bylo provedeno periodické střídání po 5 s, případně s delším krokem pro snadnější stanovení hustoty fotoproudů, které je potřeba pro výpočet hodnoty IPCE.



Obrázek 19: Aparatura na PEC měření, složená z křemenné kyvety s elektrolytem, do které byla ponořena uhlíková protielektroda a fotoanoda ozařována UV LED diodou

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

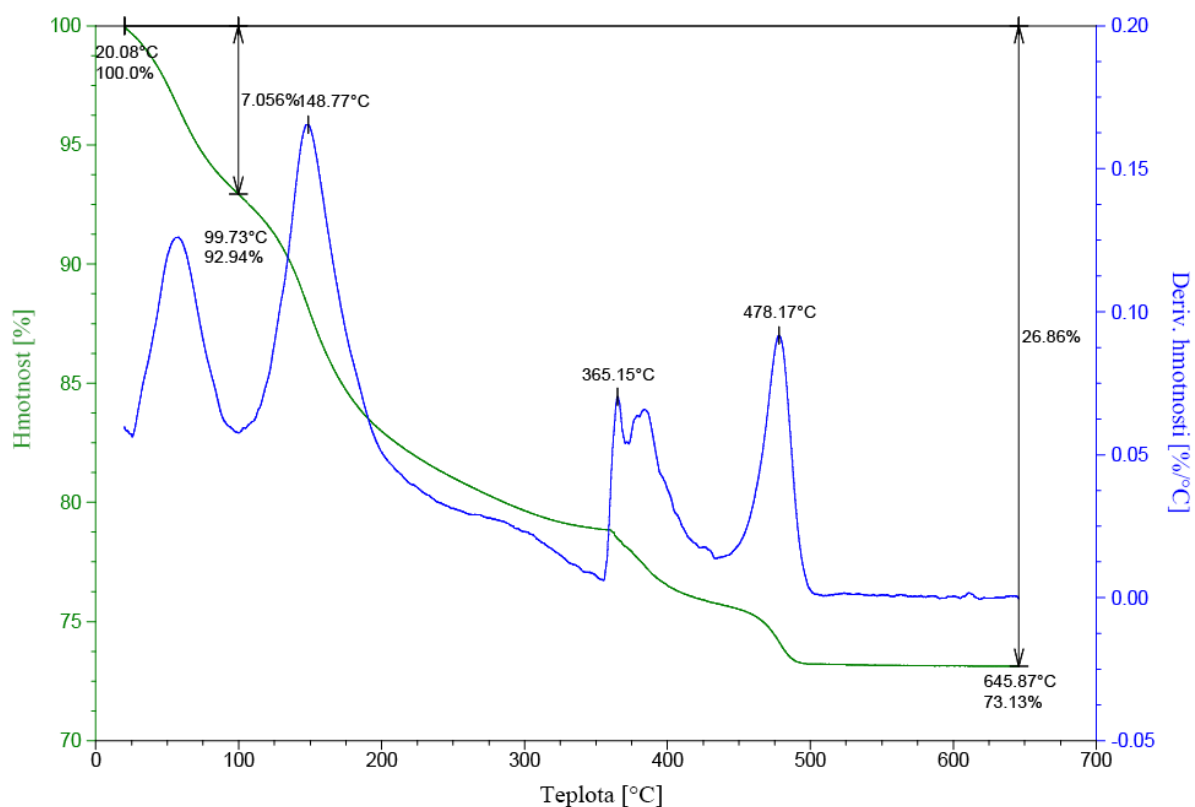
### 5.1 Termogravimetrická analýza prášku prekurzoru

Zásobní prekurzor DoPTA ve formě prášku byl v průběhu práce několikrát připraven za částečně odlišných podmínek. Vzniklé produkty byly srovnány pomocí TGA, zdali bylo dosaženo změny hmotnosti při podobných teplotách a zdali bylo dosaženo hmotnostní rovnováhy při podobné teplotě. Vzorek 1 byl připraven ve stejném množství, jako bylo zmíněno v postupu, a vakuově odpařen při teplotě 60 °C tři dny od přidavku dopaminu do PTA. Vzorky 2.1 a 2.2 byly připraveny s šestinásobným množstvím surovin a vakuově odpařeny na dvakrát, s odstupem pěti dní mezi každým odpařováním. Vzorek 2.1 byl odpařován při teplotě 80 °C, zatímco vzorek 2.2 byl odpařen při teplotě 52,5 °C. Vzorky 3.1, 3.2 a 3.3 byly připraveny v čtyřnásobném množství. Vzorek 3.1 byl vysušen v sušárně při teplotě ~80 °C, avšak nebylo jej později možné rozpustit a nebyl tak použit. Vzorky 3.2 a 3.3 byly poté vakuově odpařeny při teplotě 55 °C 14 dní od přidavku dopaminu.

Příklad jednoho takového měření je vyneseno do grafu níže (viz. Obrázek 20). Změna hmotnosti pro všechny měřené vzorky měla obdobný průběh: na počátku došlo k mírnému poklesu do ~100 °C, kdy byl rozložen zbytek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a odpařeno rozpouštědlo. Další výrazný pokles nastal okolo ~150 °C, po kterém následovaly dva menší schody při teplotách ~365 °C a ~470 °C. Během těchto poklesů došlo k odstranění zbytku organických ligandů z prekurzoru. Od ~500 °C derivace hmotnosti vzorků zůstala konstantní, a celková hmotnost vzorku se dál již neměnila. Tato hmotnost byla na konci každého měření stanovena jako procentuální zůstatek. Teploty, od kterých byla změna hmotnosti menší než 0,003 %/°C, a procentuální hmotnostní zbytky na konci měření byly zaneseny do tabulky (viz. Tabulka 3). Vypočtením průměrné hodnoty z procentuálních zbytků byl stanoven zůstatek WO<sub>3</sub> po výpalu ~72 % z prášku DoPTA. Z této hodnoty byla stanovena koncentrace prekurzoru (27,75 %), aby množství WO<sub>3</sub> v prekurzoru odpovídalo množství WO<sub>3</sub> v 20% disperzi mletých částic.

Tabulka 3: Naměřené hodnoty potřebné pro stanovení teploty výpalu a koncentrace roztoku DoPTA

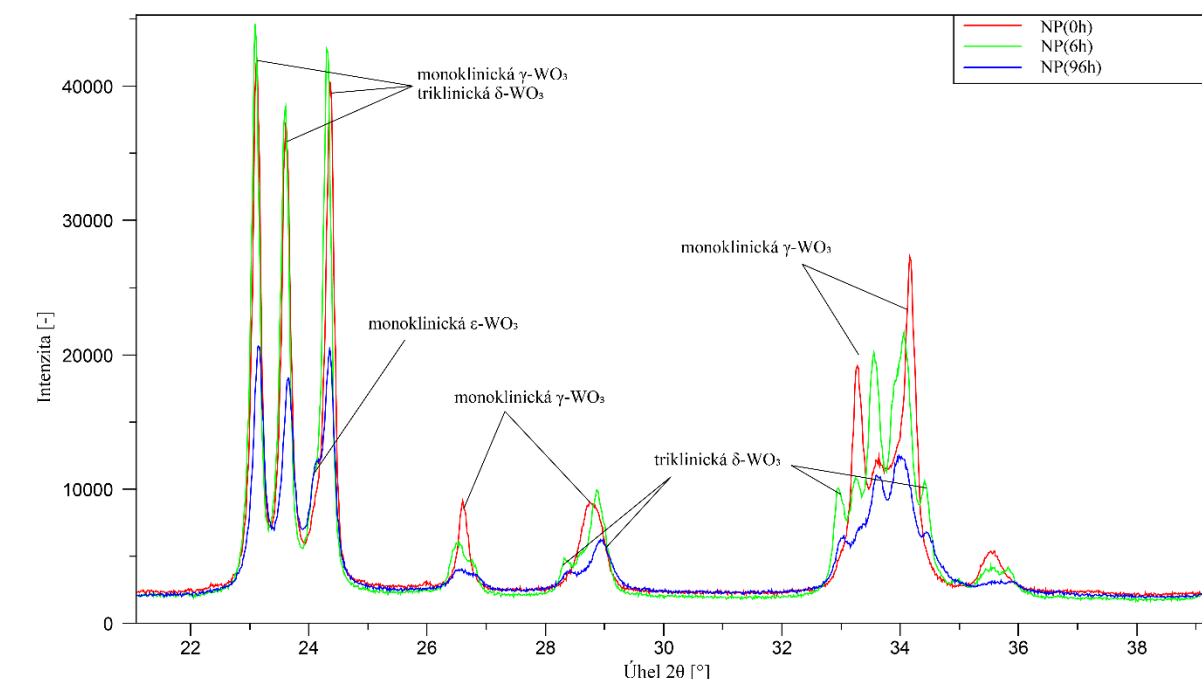
Hodnoty Vzorky	Teplota vyrovnání hmotnosti [°C]	Procentuální zbytek ve formě WO <sub>3</sub> [%]
Vzorek 1	502,2	72,7
Vzorek 2.1	501,9	76,5
Vzorek 2.2	499,6	73,1
Vzorek 3.2	493,4	63,3
Vzorek 3.3	484,0	74,7



Obrázek 20: Příklad měření TGA prášku DoPTA (vzorek 2.2)

## 5.2 Analýza morfologie prášků pomocí XRD

Nejdříve byla provedena analýza nanočástic připravených mletím komerčně dostupného oxidu wolframového. Cílem bylo stanovit přítomné krystalické struktury a potvrdit, zdali při mletí dochází ke změně krystalické struktury nebo jenom k rozbití shluků částic. Analyzovány tedy byly mleté nanočástice po dobu 6 hodin (NP(6h)), mleté nanočástice po dobu 96 hodin (NP(96h)) a původní neupravené nanočástice ze zásobní lahve (NP(0h)). Mleté nanočástice byly získány vysušením části disperze v sušárně při teplotě 40 °C.



Obrázek 21: XRD spektra sušín  $WO_3$  mletých různou dobu

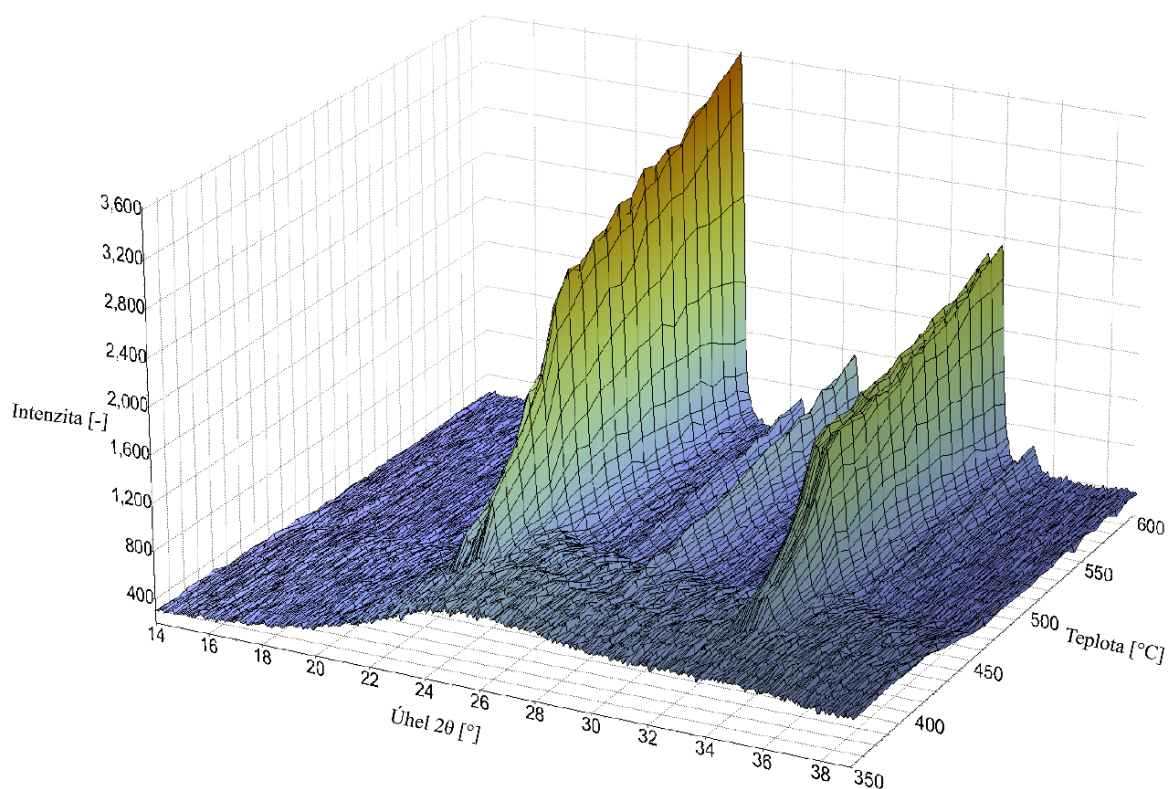
Naměřená spektra byla společně vynesena do grafu výše (viz. Obrázek 21). Pomocí knihoven byly stanoveny možné přítomné krystalické struktury a následně byly zaznačeny do spekter. Z těchto výsledků je zřejmé, že dochází k mletí nanočástic a tvorbě nových krystalických struktur. V prvních třech charakteristických píkách není příliš velká změna mezi NP(0h) a NP(6h), avšak ve větších úhlech je vidět nárůst triklinické  $\delta$ - $WO_3$  na úkor monoklinické  $\gamma$ - $WO_3$ . Pro NP(96h) je vidět výraznější změna spekter, při kterých došlo k poklesu i prvních tří pík. Kromě toho se mezi těmito píky objevil i pík odpovídající monoklinickému  $\varepsilon$ - $WO_3$  polymorfu. Procentuální zastoupení jednotlivých polymorfů bylo stanoveno za použití knihoven a dosazení těchto dat do spekter (viz. Tabulka 4). Přesnost těchto hodnot je však malá, neboť jde o ruční dosazení překrývajících se pík, a odchylka se může pohybovat v řádu jednotek až deseti procent.

Tabulka 4: Procentuální zastoupení krystalických fází v hmotnostních procentech

Polymorfy Doba mletí	Monoklinická $\gamma$ - $WO_3$	Triklinická $\delta$ - $WO_3$	Monoklinická $\varepsilon$ - $WO_3$
0 hodin	71 %	23 %	7 %
6 hodin	40 %	51 %	9 %
96 hodin	26 %	52 %	22 %



Dále byla provedena analýza nerozpuštěného prášku DoPTA, zdali po vypálení na 500 °C přejde z amorfni fáze na krystalickou. Pro tuto analýzu bylo prášek zaveden do komory XRD, byla provedena jeho analýza, následně se zvýšila teplota vzorku o 50 °C a po ustálení se měření zopakovalo. Tento cyklus se opakoval po 50 °C, dokud nebylo dosaženo 800 °C. Z tohoto měření byl stanoven užší rozsah teplot 350–600 °C, které bylo proměřeno s kratším krokem 10 °C. Toto měření bylo vyneseno do trojrozměrného grafu (viz. Obrázek 22). Do ~400 °C je pozorována přítomnost pouze amorfni fáze tvořená uceleným kopcem. Od této teploty však dochází k tvorbě píků charakteristických pro krystalickou strukturu monoklinická  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>. S narůstající teplotou pak tyto píky rapidně rostou za ztráty amorfni fáze. Při teplotě ~450 °C dochází ke kompletní ztrátě amorfni fáze a zpomalení růstu píků. Z této charakterizace vypovídá, že zvolená teplota 500 °C je vhodná pro kalcinaci vrstev.



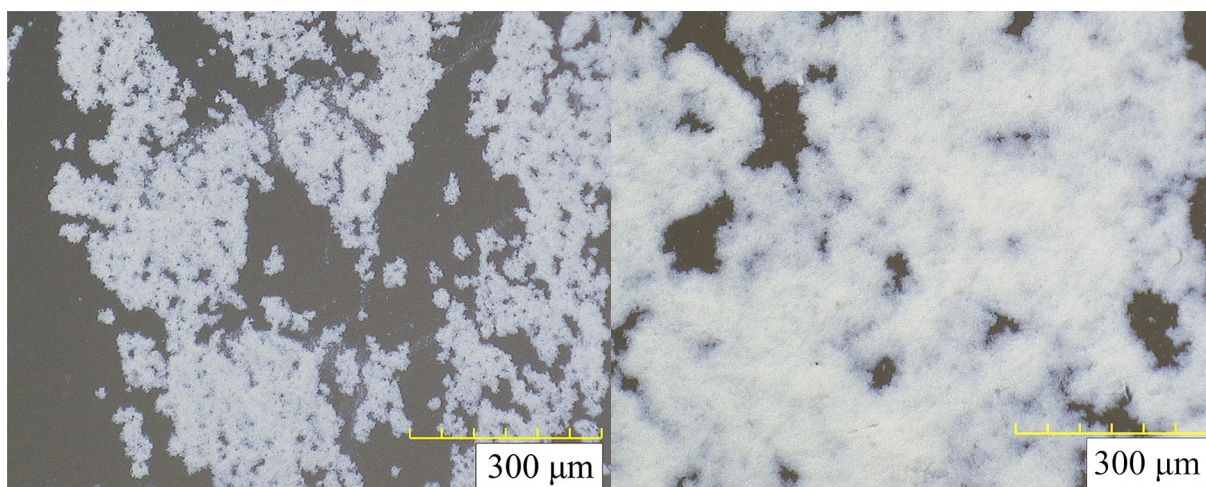
Obrázek 22: XRD spektra prášku DoPTA vynesena v závislosti na rostoucí teplotě

## 5.3 Studium vlivu velikosti nanočástic

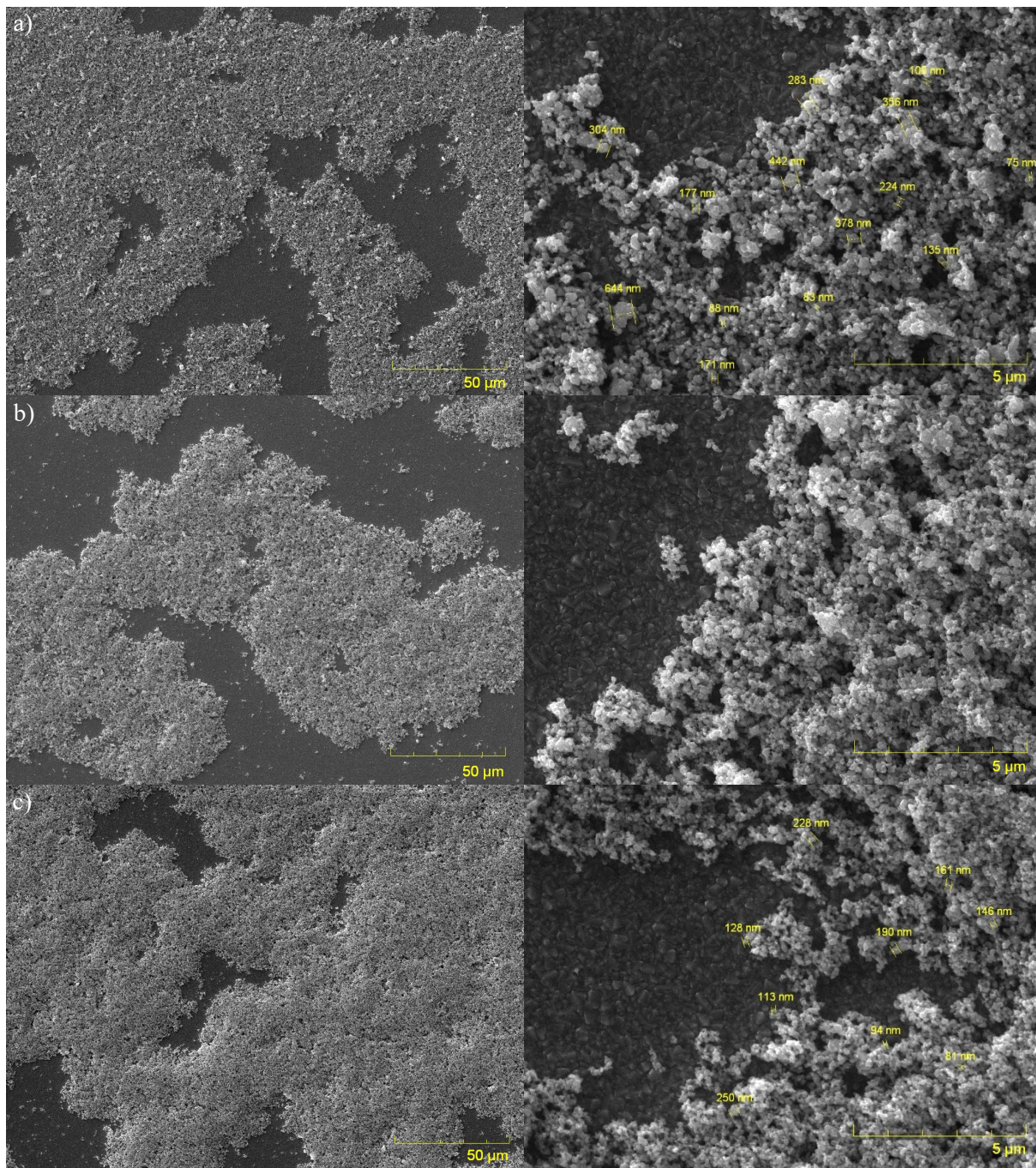
### 5.3.1 Analýza povrchu a profilu vrstev

Nejdříve byly nanášeny samotné vrstvy mletých nanočástic bez přídavku pojiva. Tímto způsobem byly připraveny tři typy vrstev: samotné hrubé nanočástice mleté 6 hodin (NP(6h)), jemné nanočástice mleté 96 hodin (NP(96h)) a jejich kombinace v poměru 1:1 (NP(6+96h)). Nanášené vrstvy byly následně analyzovány optickým mikroskopem. Na snímcích lze pozorovat nehomogenitu vrstev  $\text{WO}_3$  (viz. Obrázek 23). Část vrstvy, která je při nanášení ve středu otáčení, má mnohem větší koncentraci nanočástic  $\text{WO}_3$  nežli jiné části vrstvy. Nanočástice jsou tvořeny bílými shluky a nosič je tvořen tmavým pozadím. Velikost částic v makroměřítku neměla vliv na homogenitu vrstev. Poněvadž nebyly nanášené vrstvy dostatečně homogenní, nebylo možné stanovit tloušťku vrstev profilometrem.

Pro bližší analýzu povrchu byly vrstvy studovány pomocí elektronového mikroskopu. Při srovnání snímků vrstev s různými částicemi je možné pozorovat rozdíl mezi vrstvami i při menším přiblížení (viz. Obrázek 24). Na snímcích přiblížených 1333x vrstva NP(96h) tvoří shluky nanočástic v těsné blízkosti, tvořící kopcovitý tvar. Na rozdíl od toho nanočástice ve vrstvě NP(6h) jsou více rovnoměrně rozprostřené, s přítomností větších nanočástic, které jsou na snímcích přesvícené. Na snímcích s větším přiblížením (20 000x) je možné vidět, že na tyto větší částice jsou přisednuty i menší nanočástice, tvořící tak ještě větší útvary pohybující se v rozměrech stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. Na těchto snímcích je také vidět výrazný rozdíl ve velikosti pórů mezi jednotlivými nanočásticemi, kde mezi NP ve vrstvě NP(96h) jsou póry výrazně menší. Vrstva NP(6+96h) spojuje vlastnosti obou předchozích vrstev, avšak vzhledově je bližší vrstvě NP(96h).

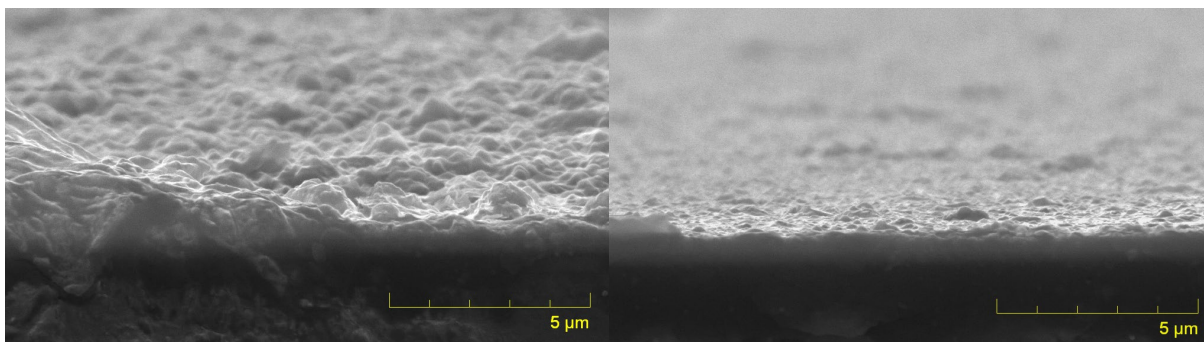


Obrázek 23: Snímek prostředku (nalevo) a okraje (napravo) vrstvy NP(6+96h), zvětšeno 200x



Obrázek 24: SEM snímky vrstvy a) NP(6h), b) NP(6+96h) a c) NP(96h), zvětšeno 1 333x (nalevo) a 20 000x (napravo)

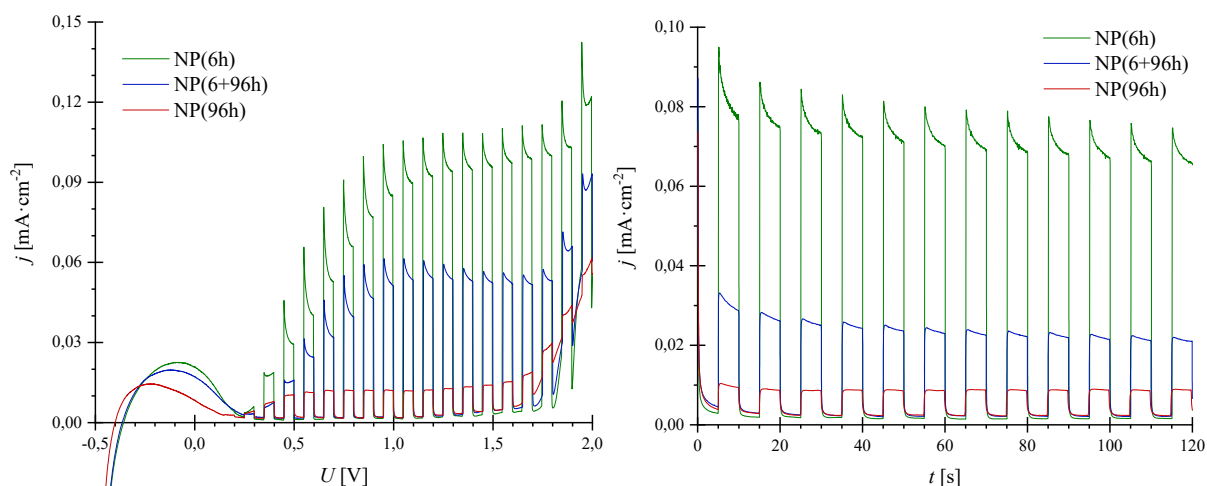
Nakonec byla pomocí SEM provedena analýza vrstvy NP(96h) na jejím řezu. Při snímání bylo možné pozorovat přechody mezi vysokými ostrovy nanočástic a prohloubeným okolím. Příklady těchto pozorování jsou znázorněny níže (viz. Obrázek 25). Z těchto snímků je zřejmé, že samotné vrstvy mletých nanočástic jsou ve všech osách nehomogenní a je tedy potřeba zavést nějaké chemické pojivo či objemnější templátovací činidlo.



Obrázek 25: SEM snímky vrstvy NP(96h) při pohledu z profilu na ostrovy nanočástic (nalevo) a jejich okolí (napravo), zvětšeno 20 000x

### 5.3.2 Analýza fotoelektrochemických vlastností vrstev

Pro stanovení PEC vlastností byly vrstvy nejprve proměřeny lineární voltametrií (LSV). Naměřené křivky byly pro srovnání proloženy do jednoho grafu (viz. Obrázek 26). U všech měření byl pozorován podobný nárůst a pokles fotoproudu v rozmezí  $-0,4$ – $0,3$  V. Tato změna fotoproudu je spojena s elektrochromismem. Vložením záporného potenciálu dojde k redukcí  $W^{6+}$  do nižšího oxidačního stavu  $W^{X+}$ , načež se poruší vazebné poměry a krystalická struktura. Záporný náboj takto pohlcených elektronů je kompenzován vmezeřením malých kationtů z elektrolytu, což je doprovázeno vznikem tmavě modrého zabarvení, charakteristického pro  $WO_3$ . Při nárůstu napětí k hodnotě  $-0,4$  V dochází k opětovné oxidaci  $W^{X+}$  na  $W^{6+}$  za současného obnovení krystalické struktury a vypuzení vmezeřených kationtů, což se projevilo vytvořením zmíněného proudového píku. Teprve po kompletním obnovení oxidačního stavu  $W^{6+}$  dojde k odezvě fotoproudu na aplikované záření. Od  $0,3$  V došlo k nárůstu světelného fotoproudu, zatímco temný fotoproud se držel blízko nuly. Po určité době došlo k vyrovnání světelného fotoproudu za vzniku plošiny. Od  $\sim 1,6$  V dochází k prudkému nárůstu temného fotoproudu, což souvisí s generací kyslíku.



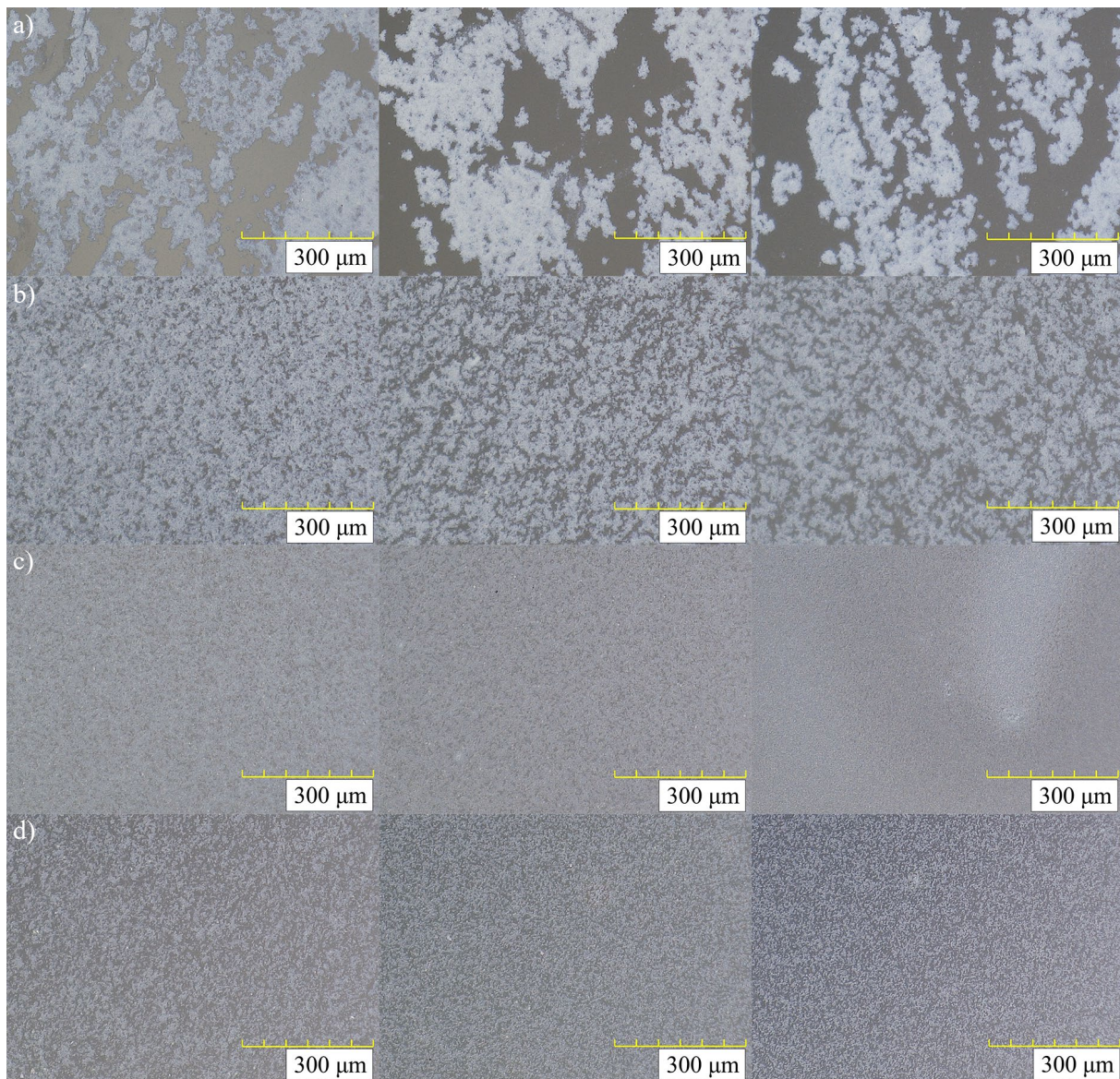
Obrázek 26: LSV a ChAM měření vrstev s hrubými NP(6h), jemnými NP(96h) a jejich kombinací

Dle naměřených dat mají vrstvy s větší průměrnou velikostí nanočástic výrazně lepší fotoelektrochemické vlastnosti. Tento jev jde zdánlivě proti očekávání, že menší nanočástice s větším specifickým povrchem budou lépe vést fotoproud. Jak bylo poukázáno v předchozí kapitole, vrstvy s jemnějšími nanočásticemi mají tendenci se více shlukovat, zatímco hrubší NP tvoří pórovité struktury. Čím více tvoří nanočástice mezi sebou mezery, tím se zvětšuje jejich celkový specifický povrch, což zvyšuje naměřené fotoproudy. Chronoamperometrické (ChrAM) měření tento trend potvrdilo; hustota fotoproudu vrstvy NP(6h) se pohybovala v rozmezí  $\sim 70\text{--}85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pro vrstvu NP(6+96h) v rozmezí  $\sim 20\text{--}30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a pro vrstvu NP(96h) okolo hodnoty  $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Vrstvy s NP(6h) na počátku ozáření tvořily vysoké fotoproudňní hroty, které nasvědčují existenci možných nedostatků jiných částí PEC článku, které této vrstvě neumožňují dosáhnout svého plného potenciálu. Mimo to u všech vrstev docházelo k poklesu měřených fotoproudů v závislosti na čase. Pokles fotoproudu byl konzistentně naměřen i při opakovaném měření LSV. Tento jev byl přisouzen opotřebování vrstev během měření, neboť nanočástice na vrstvách dostatečně nedržely při manipulaci. Tyto výsledky opět potvrzují, že je potřeba do těchto kompozic zavést chemické pojivo pro zlepšení PEC a strukturních vlastností vrstev.

## 5.4 Studium vlivu množství funkčního pojiva

### 5.4.1 Analýza povrchu a profilu vrstev

Dále byly analyzovány vrstvy s různým poměrem prekursoru DoPTA k různým typům mletých nanočástic. Kromě předchozích tří kompozic bylo připraveno dalších devět kompozic obecně značených jako sol:NP(Xh) = Y:Z, kde X je doba mletí částic a Y ku Z je poměr roztoku DoPTA vůči disperzi nanočástic. Pro poměr Y:Z byly zvoleny hodnoty 1:3, 1:1 a 3:1. Kromě toho byly tyto vrstvy srovnány s vrstvami samotných nanočástic, tedy o poměru 0:1. Nejdříve byl charakterizován povrch vrstev s NP(6h) v makroskopickém měřítku za použití optického mikroskopu (viz. Obrázek 27). Již ve vrstvě s menším množstvím pojiva sol:NP(6h) = 1:3 nastala pozorovatelná změna v homogenitě po celém povrchu nosiče. Ačkoli zde nebylo dostatečné množství pojiva pro kompletní zakrytí FTO, směs sol:NP(6h) = 1:1 byla z tohoto hlediska o něco lepší. V poslední kompozici sol:NP(6h) = 1:3 nebylo dostatečné množství nanočástic pro pokrytí celého povrchu, a je tak potřeba prozkoumat tyto vrstvy ve větším přiblížení pro stanovení míry pokrytí FTO vrstvy samotným pojivem.

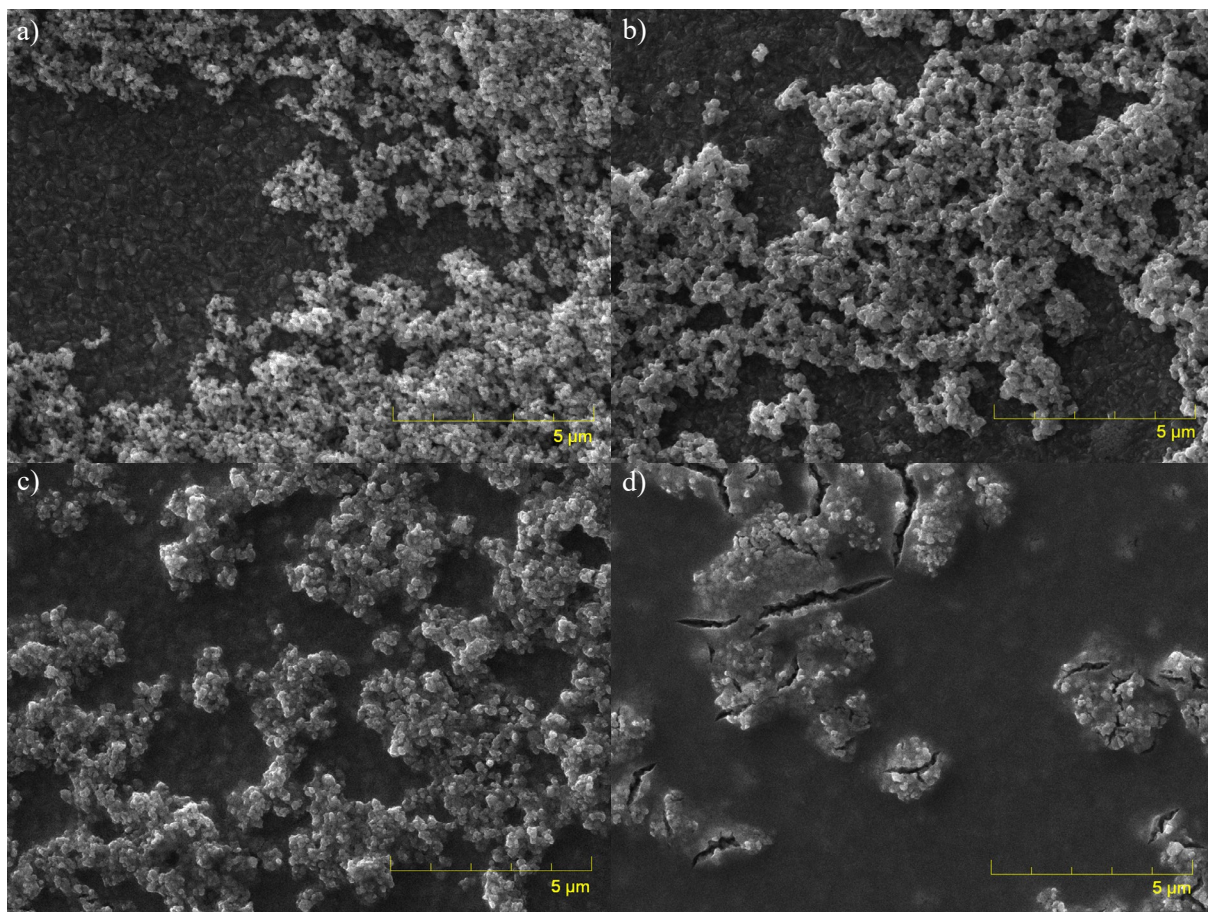


Obrázek 27: Snímek vrstev kompozic směsi NP(6h) (nalevo), NP(6+96h) (uprostřed) nebo NP(96h) (napravo) s pojivem DoPTA v poměru a) 0:1, b) 1:3, c) 1:1 a d) 3:1, zvětšeno 200x

Ostatní kompozice s odlišným přídatkem mletých nanočástic byly podobného charakteru, avšak bylo možné pozorovat vliv velikosti částic při různé koncentraci DoPTA. Nanočástice mleté delší dobu měly tendenci se více shlukovat a tvořit větší celky. Tento jev zapříčinil tvorbu ostrovů jemných nanočástic ve vrstvě s menší koncentrací pojiva, avšak způsobil ucelenější vzhled vrstvy v poměru 1:1. Při vyšší koncentraci DoPTA nebyl pozorován výrazný rozdíl mezi vrstvami s různou velikostí nanočástic.

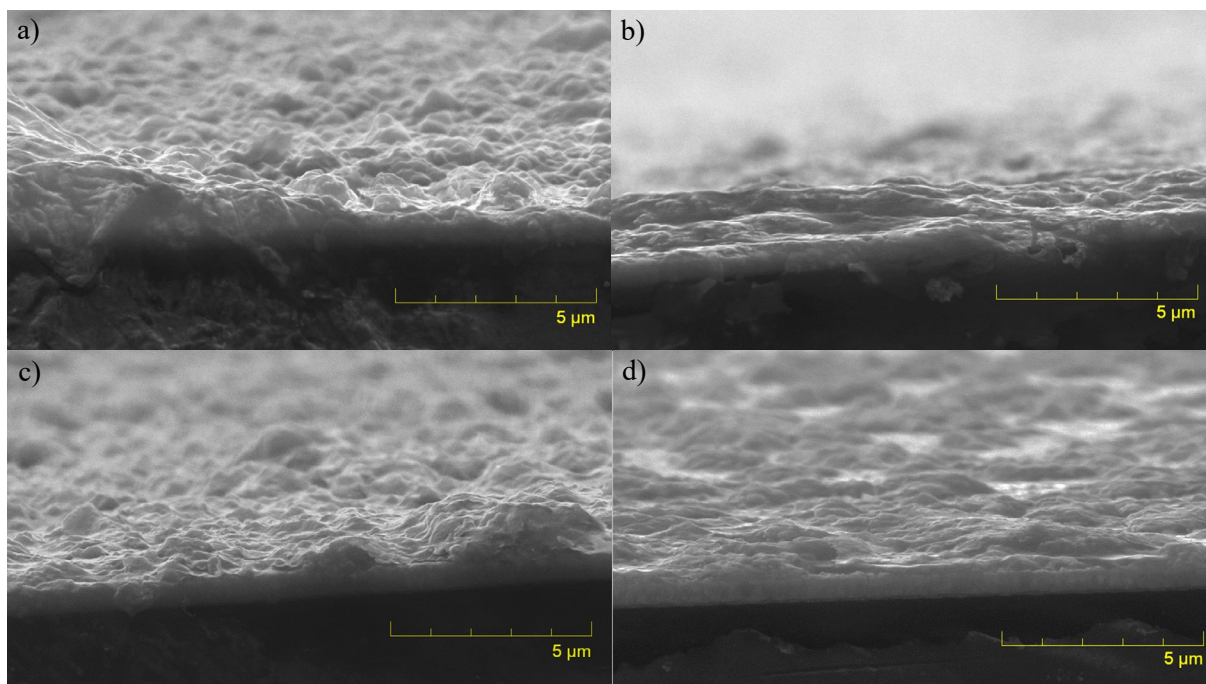
Dále byly vrstvy analyzovány ve větším přiblížení pomocí SEM. Rozdíly mezi vrstvami s různou velikostí částic nebyly na snímcích SEM pozorovatelné, tudíž pro srovnání vrstev o různé koncentraci pojiva byly zvoleny pouze snímky s jemnými nanočásticemi (viz. Obrázek 28). Mezi vrstvou bez pojiva a vrstvou s poměrem 1:3 není pozorován znatelný rozdíl, a není tak možné z těchto snímků identifikovat přítomnost pojiva ve vrstvě.

U vrstvy s poměrem 1:1 již dochází k zřetelnému propojení nanočástic ve spodních vrstvách i k občasnému propojení mezi samotnými nanočásticemi v horních částech vrstvy. Ve vrstvě sol:NP(96h)=3:1 pojivo kompletně překrylo nanočástice a vytvořilo obal okolo nich. Kromě toho se v tomto typu vrstev začaly hojně objevovat praskliny v okolí nanočástic. Praskliny byly také pozorovány u vrstvy o poměru 1:1, avšak nebyly tak výrazné, neboť se s menší četností a velikostí byly schopné schovat v těsné blízkosti shluku nanočástic.



Obrázek 28: SEM snímky vrstvy kompozitu pojiva s NP(96h) v poměru a) 0:1, b) 1:3, c) 1:1 a d) 3:1, zvětšeno 20 000x

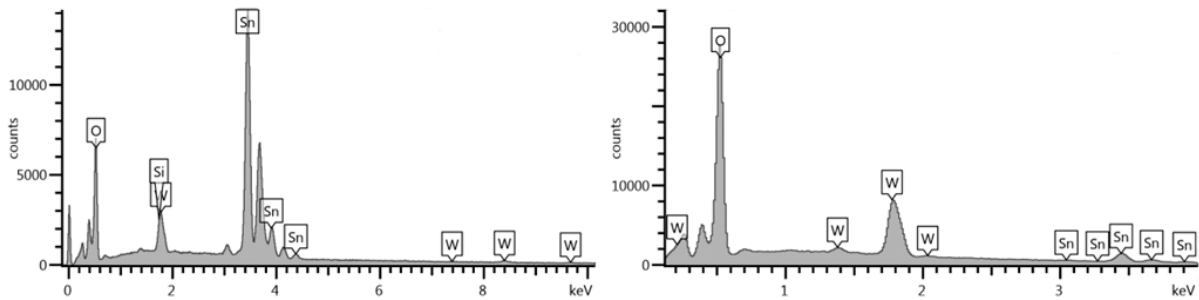
Ze snímků na řezu (viz. Obrázek 29) lze pozorovat pokles v tloušťce vrstev vlivem přidavku pojiva. Nejvýraznější skok je mezi vrstvou bez pojiva a vrstvou sol:NP(96h) = 1:3, mezi ostatními vrstvami již tak významné rozdíly nejsou zřejmé. Skok mezi NP(96) a sol:NP(96h) = 1:3 by mohl být přisouzen odlišnému náklonu vzorku při měření, a proto bylo toto měření podpořeno pomocí kontaktního profilometru. Při tomto měření se průměrná výška vrstvy bez pojiva pohybovala v rozmezí  $\sim 1,2 \mu\text{m}$ , kdežto po přidavku klesala na  $\sim 0,9 \mu\text{m}$  pro vrstvu o poměru 1:3,  $\sim 0,7 \mu\text{m}$  pro vrstvu 1:1 a  $\sim 0,5 \mu\text{m}$  pro vrstvu 3:1. Pro všechny měření byla odchylka  $\sim 0,1 \mu\text{m}$ . Ačkoli mezi vrstvami s pojivem nebyl pozorován významný rozdíl v jejich výšce, pro vrstvu o poměru 3:1 bylo pozorováno zploštění shluků nanočástic.



Obrázek 29: SEM snímky vrstvy kompozice pojiva s NP(96h) při pohledu z profilu v poměru a) 0:1, b) 1:3, c) 1:1 a d) 3:1, zvětšeno 20 000x

Nakonec byla provedena analýza přítomnosti pojiva mezi shluky nanočástic ve vrstvě sol:NP(96h) = 1:3. Jak již bylo zmíněno, i při největším přiblížení je rozdíl ve vzhledu pouze nepatrný, a proto byla provedena EDS analýza obnažených částí na FTO vrstvě. Při měření se očekávala přítomnost wolframu (W), kyslíku (O), cínu (Sn) a křemíku (Si). Pro správné stanovení prvků je potřeba nastavit takové urychlovací napětí, aby byly všechny prvky detekovatelné ze signálů o různých energiích. Energie vyzářená přechodem elektronu ve wolframu na hladinu M (1,774 keV) je velmi podobná energii vyzářené přechodem elektronu v křemíku na hladinu K (1,739 keV). Z tohoto důvodu bylo při této analýze aplikováno vyšší urychlovací napětí (15 kV), aby bylo možné detekovat energii vyzářenou při přechodu elektronu W na hladinu  $L_{\alpha}$  (8,396 keV). S větším urychlovacím napětím se však mnohonásobně zvětšil interakční objem, a signál z W v oblasti 8,4 keV byl příliš slabý a téměř se ztratil v šumu na pozadí. Proto bylo měření zopakováno s nízkým urychlovacím napětím (5 kV) ve snaze zmenšit interakční objem a vylimínovat možnost detekovat křemík z hlubiny vzorku. V druhém měření byl signál z Sn mnohem slabší a signál z Si nebyl vůbec zaznamenán, zatímco signál z W byl o něco silnější (viz. Obrázek 30), čímž byla prokázána přítomnost tenkého nánosu pojiva z prekurzoru na FTO vrstvě.

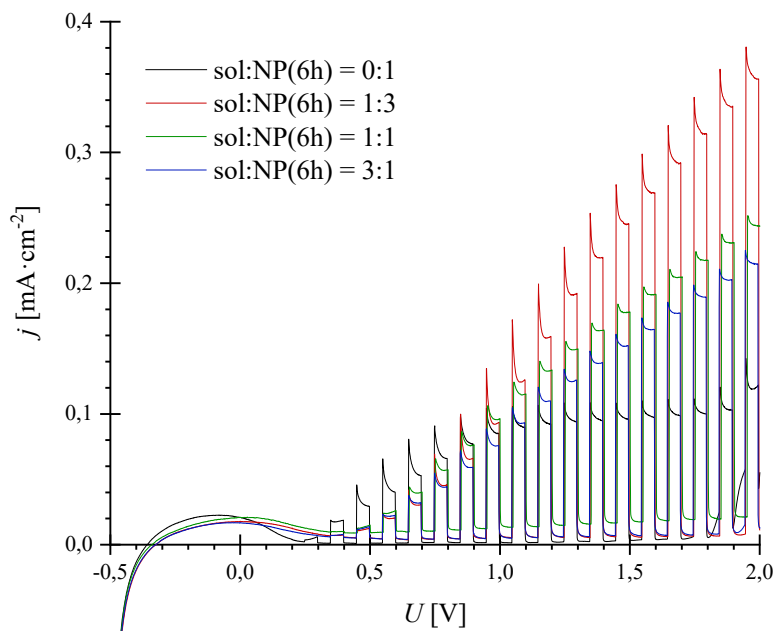




Obrázek 30: EDS spektra obnažené oblasti vrstvy  $\text{sol:NP}(96\text{h}) = 1:3$  naměřené s urychlovacím napětím 15 kV (nalevo) a 5 kV (napravo)

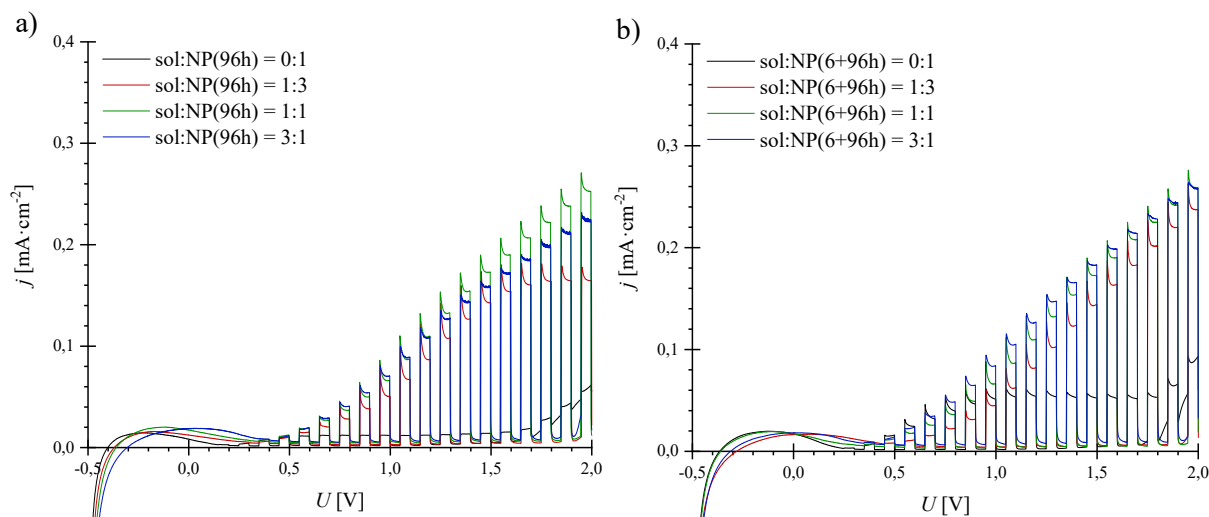
#### 5.4.2 Analýza fotoelektrochemických vlastností vrstev

Pro srovnání vlivu množství pojiva ve vrstvách byla naměřená data vynesena do grafů podle velikosti nanočástic. Nejdříve byly srovnány vrstvy s hrubými nanočásticemi, které byly mleté pouze 6 hodin (viz. Obrázek 31). Přídavek pojiva DoPTA umožnil světelnému fotoproudu neustále růst, čímž zamezil tvorbu dříve zmíněné plošiny pozorované u vrstev bez pojiva. Přítomnost DoPTA ve vrstvách též způsobil mírný posun fotoproudového kopce k vyššímu napětí, což způsobilo pozdější nástup světelných fotoproudů. Nejlepší PEC vlastnosti vykazovala vrstva  $\text{sol:NP}(6\text{h}) = 1:3$ , která měla nejprudší nárůst fotoprodu a nejvýraznější fotoproudní hrot. S dalším přidavkem pojiva došlo k umírnění růstu fotoproudů a intenzity hrotů.



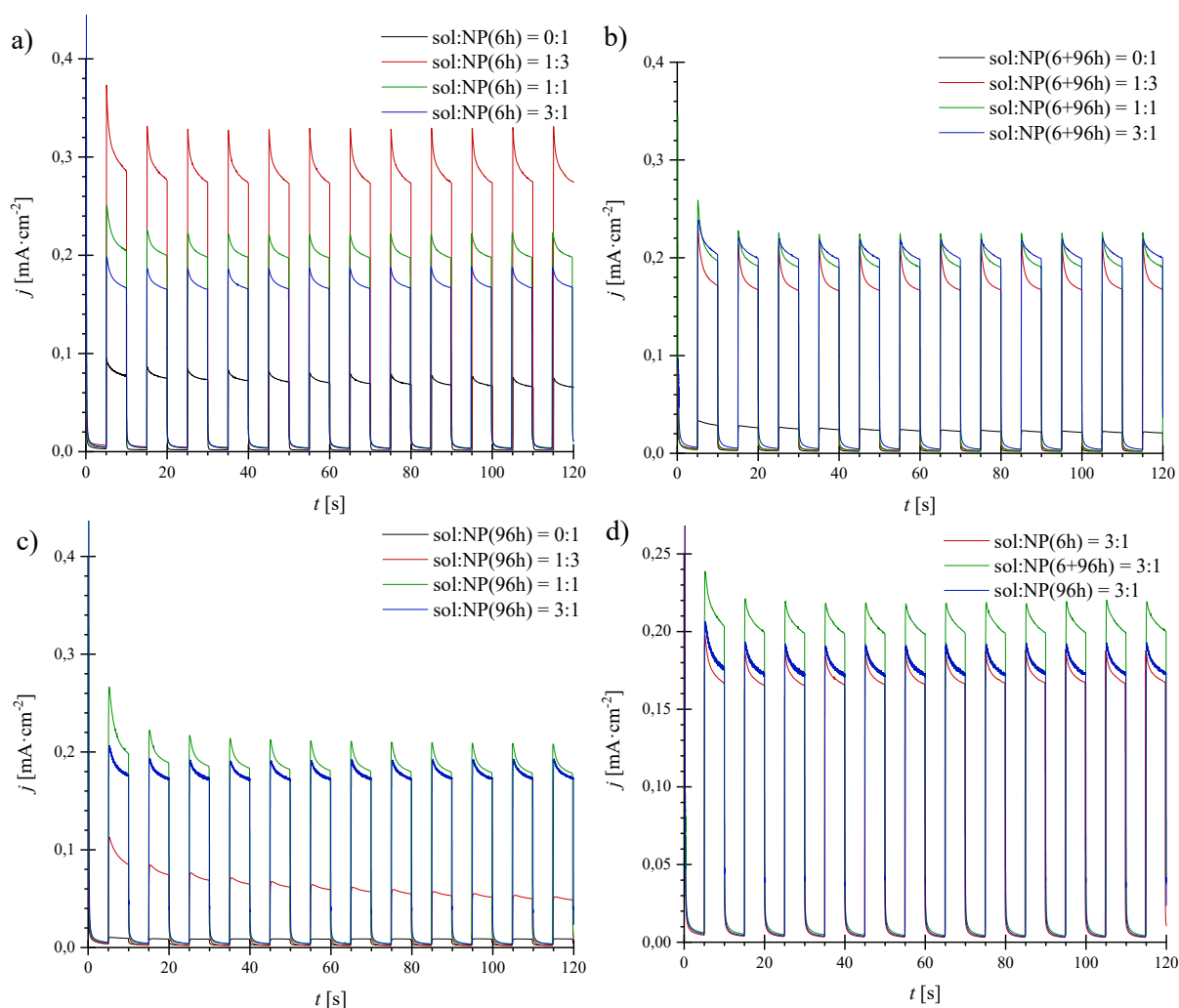
Obrázek 31: Měření LSV vrstev v různém poměru pojiva DoPTA a hrubých nanočástic NP(6h)

Ačkoliv nebyl fotoproud vrstvy s malým množstvím pojiva a jemnějšími nanočásticemi (sol:NP(96h) = 1:3) tak vysoký, došlo u ní též k tvorbě hrotů (viz. Obrázek 32). Přestože se u ní objevila plošina, došlo k tomu při napětí, při kterém pomalu začínal růst temný fotoproud. U vrstev s vyšším přidavkem pojiva došlo k dalšímu nárůstu fotoproudu a kompletní ztrátě plošiny. S dalším přidavkem pojiva došlo k útlumu růstu fotoproudu.



Obrázek 32: Měření LSV vrstev v různém poměru pojiva DoPTA a) jemných nanočástic NP(96h) nebo b) směsi nanočástic NP(6+96h)

Vrstvy s kombinací hrubých a jemných nanočástic NP(6+96h) procházely podobným průběhem, jako vrstvy s jemnými nanočásticemi. S přidavkem pojiva došlo k výraznému zlepšení fotoproudů s tvorbou hrotů, a s dalším přidavkem k mírnému zvýšení fotoproudu. Překvapivá byla vrstva o poměru 3:1, u které převahovalo množství pojiva nad nanočásticemi. Její fotoproudy po celou dobu měření převyšovaly naměřené fotoproudy vrstvy o poměru 1:1. Naopak u vrstev se sjednocenou velikostí nanočástic docházelo při převaze pojiva k mírnému poklesu fotoproudů. Jedním možným důvodem, proč to tak nastává, je synergie dvou různých velikostí nanočástic. Při každém měření se doposud vrstvy se směsí nanočástic pouze chovaly jako kombinace obou typů NP. S větším množstvím pojiva však dochází ke kompletnímu pokrytí nanočástic, a tudíž se jich na povrch vrstvy dostane pouze omezené množství. Větší nanočástice mají větší šanci se dostat nad pomyslnou hladinu pojiva, tudíž když se na tyto NP nabalí menší NP, dojde ke zvýšení fotoproudu. Pro lepší vizualizaci bylo srovnáno ChrAM měření této vrstvy s vrstvami se stejným poměrem nanočástic a pojiva (viz. Obrázek 33).

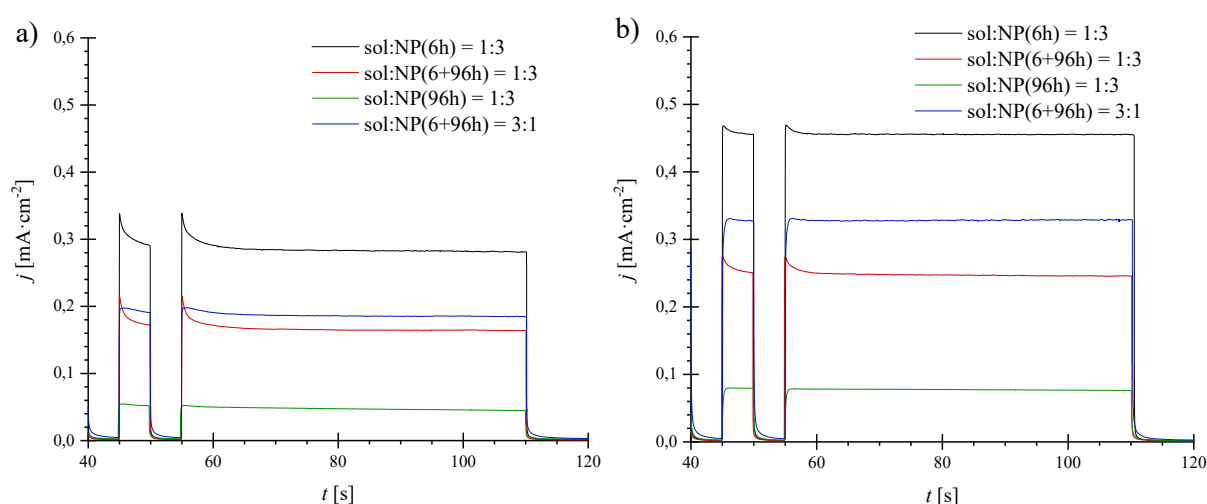


Obrázek 33: Měření ChrAM vrstev a) NP(6h) s DoPTA, b) NP(6+96h) s DoPTA a c) NP(96h) s DoPTA v různých poměrech, a d) NP s DoPTA v poměru 1:3

Z ChrAM měření vyplývá, že klesání fotoproudů vrstev s pojivem není tak výrazné, jako u vrstev bez pojiva, tudíž vrstvy s přidavkem pojiva jsou stabilnější (viz. Obrázek 33). Podobný pokles byl však pozorován i u vrstvy sol:NP(96h) = 1:3. To by mohlo být vysvětleno tím, že se během nanášení nedokázalo na menších nanočásticích udržet dostatečné množství pojiva, které by udrželo finální vrstvu pohromadě. Problém je to, že byly během měření LSV získány konzistentní fotoproudy při opakovaném měření. Dalším možným důvodem poklesu fotoprodu při ChrAM je plošina, která vzniká při měření LSV, začíná přibližně při napětí, se kterým se měří ChrAM. Je pak možné, že jiné vrstvy mají potenciál vést vyšší fotoproud, a tudíž jim během ChrAM neklesá fotoproud, zatímco zmíněná vrstva již dosáhla maximálního potenciálu a s časem jí tak fotoproud klesá.

Přítomnost ostrých hrotů při přechodu z temného na světelný fotoproud u některých vzorků odůvodnila ještě jednu analýzu. Pro pár vybraných vzorků bylo provedeno měření v elektrolytu, kde byl kromě 0,1 M HClO<sub>4</sub> zastoupen z 1 hmotnostního procenta i glycerin.

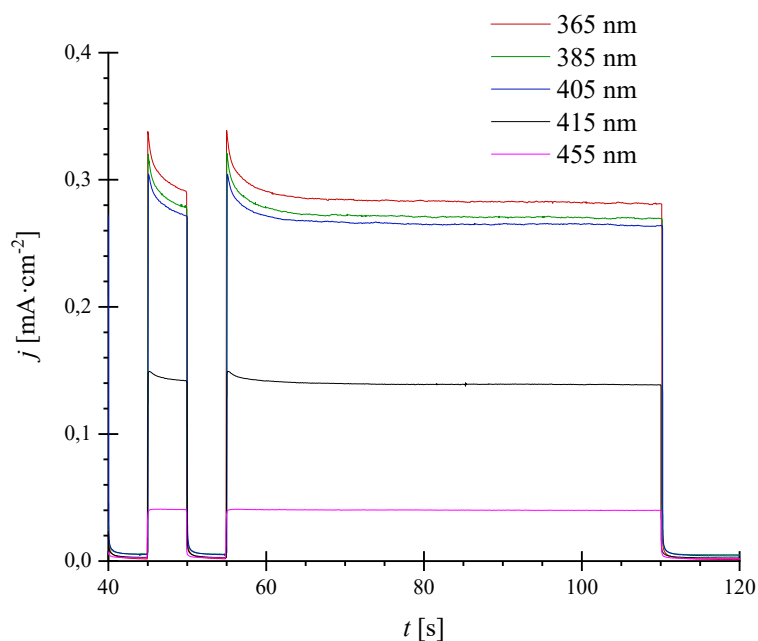
Glycerin, díky třem hydroxylovým skupinám, oproti vodě potřebuje méně energie na oxidaci a dokáže tak rychleji regenerovat vytvořené díry na fotoanodě. Jeho přidavkem by tak bylo možné zamezit tvorbě hrotů a poukázat, že tyto vrstvy jsou drženy zpátky částí PEC článku. Takto byly měřeny všechny vrstvy s poměrem pojiva a NP 1:3, kde byly hroty nejvýraznější, a pro srovnání byl proměřen i jeden vzorek s převahou pojiva, tedy sol:NP(6+96h) = 3:1. Z naměřených hodnot je možné vidět, že i s malým přidavkem glycerinu došlo k značnému navýšení fotoproudů a k zredukování velikosti tvořených hrotů (viz. Obrázek 34). Za zmínku stojí i výraznější nárůst fotoproudů vrstvy o poměru 3:1 oproti vrstvě se stejným typem NP a poměru 1:3.



Obrázek 34: Měření ChrAM vrstev v elektrolytu a) bez přidavku a b) s přidavkem glycerinu

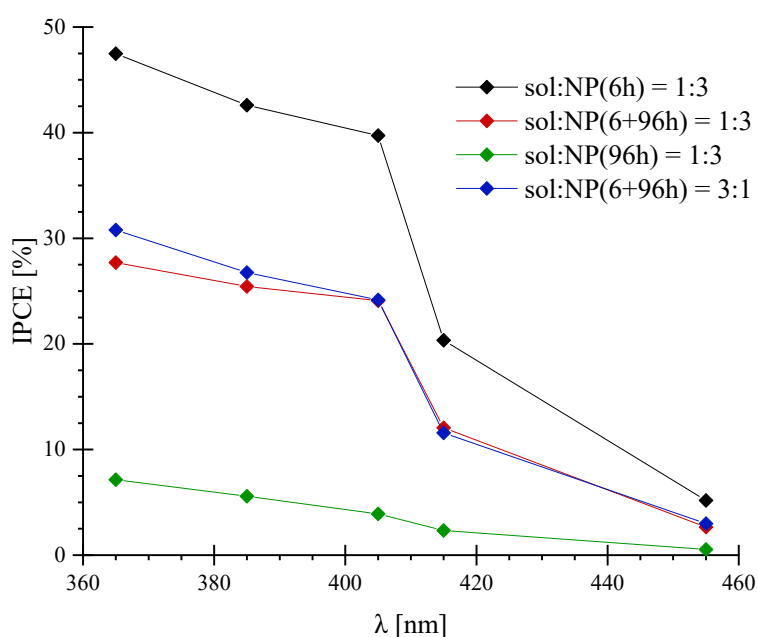
## 5.5 Studium vlivu vlnové délky záření

Jednou z předních vlastností oxidu wolframového jako fotokatalyzátoru je schopnost se excitovat při ozáření viditelným světlem. Pro prostudování vlivu vlnové délky záření byly proměřeny vybrané vzorky, u kterých byl také proměřen vliv na přítomnost glycerolu v elektrolytu. Pro uvedení příkladu vlivu  $\lambda$  na fotoproud bylo vyneseno ChrAM měření vzorku sol:NP(6h) = 1:3 (viz. Obrázek 35). V UV oblasti docházelo k mírnému poklesu fotoproudů s rostoucí  $\lambda$  záření. S přechodem do viditelného světla došlo k rychlejšímu poklesu fotoproudů, až nakonec při 455 nm došlo k takovému poklesu fotoproudů, že tvořil přibližně šestinu fotoproudů naměřeného při 365 nm. Kromě poklesu celkového fotoproudů došlo k zmenšení velikosti hrotů, kdy s vlnovou délkou 455 nm došlo k jeho kompletní ztrátě.



Obrázek 35: Měření ChrAM vrstvy  $\text{sol:NP}(6\text{h}) = 1:3$  při ozáření zdroji o různé vlnové délce

Aby bylo možné vrstvy lépe porovnat s literaturou, bylo potřeba všechny naměřené hustoty fotoproudů přepočítat na jednotnou hodnotu IPCE. Vzorky proměřené s různými zdroji světla pak byly pro jejich srovnání vyneseny do jednoho grafu (viz. Obrázek 36). Nejvyšší hodnoty IPCE  $\sim 47\%$  dosáhla vrstva  $\text{sol:NP}(6\text{h}) = 1:3$  při 365 nm. Hodnota IPCE pak dále při ozáření diodou s 405 nm klesla na  $\sim 40\%$ , pak náhle prudce klesla přes  $\sim 20\%$  při 415 nm až na  $\sim 5\%$  při 455 nm. Kromě toho byla stanovena hodnota IPCE tohoto vzorku v elektrolytu s glycerinem, která dosahovala obdivuhodných  $\sim 77\%$ . Za zmínku stojí hodnoty IPCE směsi nanočástic  $\text{NP}(6+96\text{h})$  s různým přídatkem pojiva, neboť byly od 405 nm v těsné blízkosti.



Obrázek 36: Závislost hodnot IPCE na vlnové délce pro vybrané vrstvy

## 6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit  $\text{WO}_3$  fotoanody kombinací nanočástic připravených metodou „top down“ a funkčního pojiva připraveného metodou „bottom up“ a prostudovat vliv velikosti částic a množství pojiva na vlastnosti fotoanod. Pro přípravu nanočástic bylo zvoleno mletí komerčně dostupných částic  $\text{WO}_3$  za použití skleněných kuliček a pro přípravu funkčního pojiva byl zvolen prekurzor DoPTA, jehož příprava byla převzata z dřívější práce.

Před nanosením prvních vrstev byly analyzovány samotné nanočástice a prekurzor DoPTA v práškové podobě pro stanovení některých jejich fyzikálních vlastností. Rentgenová analýza poskytla informaci o krystalické struktuře částic před a po semletí, a bylo tak potvrzeno, že v průběhu mletí došlo nejen k rozbití agregátů, ale i k přeměně morfologie samotných částic. Kromě toho byl pomocí XRD analyzován práškový prekurzor v závislosti na teplotě, přičemž byl pozorován úbytek amorfní fáze a tvorba krystalických struktur při podobné teplotě, jako byla stabilizována hmotnost prášku prekurzoru při termogravimetrické analýze.

Dále byl zkoumán vliv velikosti mletých nanočástic na vlastnosti připravených fotoanod. Ze snímků elektronového mikroskopu bylo možné pozorovat tvorbu různých struktur v závislosti na velikosti částic. Hrubé částice NP(6h) tvořily rovnoměrně rozprostřené vrstvy s malými pórovitými mezerami mezi jednotlivými nanočásticemi. Na rozdíl od toho se jemné částice NP(96h) shlukovaly do hutných kopcovitých útvarů, které byly nerovnoměrně rozprostřeny. Proměření fotoelektrochemických vlastností poukázalo na nízkou stabilitu i fotokatalytickou aktivitu. Vrstvy připravené z jemných nanočástic vykazovaly výrazně nižší fotoproudy, přivozené těsným shlukováním částic za současného zmenšení jejich specifického povrchu. Vrstvy připravené ze směsi velikostí nanočástic mezi nimi tvořily most, který je spojoval svými vlastnostmi. V jediném případě, kdy byl v kompozici přebytek prekurzoru nad nanočásticemi, dokázala směs nanočástic NP(6+96h) alespoň mírně překonat kompozice s jednotnou velikostí nanočástic.

Poté byl studován vliv množství pojiva na připravené vrstvy. Snímky z optické a elektronové mikroskopie potvrdily pozitivní vliv pojiva rozprostřením částic ve vrstvě a propojením částic mezi sebou. Ve vrstvách s nadbytkem pojiva však docházelo k zalití částic a omezení přístupu k povrchu. To se projevilo při elektrochemické analýze, neboť s větším přídávkem pojiva došlo k zisku podobných fotoproudů. V menším množství došlo naopak k upevnění nanočástic k nosiči a zlepšení jejich fotokatalytických vlastností.

Z hlediska fotokatalytické aktivity byla nejlepší vrstva sol:NP(6h) = 1:3, která při 365 nm téměř dosáhla hodnoty IPCE 50%. Tuto hodnotu bylo možné zvýšit na ~77 % zavedením malého množství glycerinu do elektrolytu. Hodnota IPCE vrstev s přebytkem pojiva DoPTA se pohybovala okolo 30 %. Přestože se v literatuře hodnota IPCE pohybuje okolo zmíněné hodnoty ~50 % [66][69][71][73], vrstvy připravené metodou „brick and mortar“ mají stále významný potenciál pro budoucí aplikace. Hlavním důvodem je synergie mezi krystalickou fází mletých nanočástic a amorfni fází prekurzoru, která se též během vypálení vrstvy reorganizuje do krystalické struktury. Prekurzor tak nejen propojuje mleté částice s vodivým povrchem na nosiči, ale i sám generuje nosiče náboje.

Další výzkum by mohl směřovat k použití jiné depoziční metody, která by umožnila tvorbu tlustších vrstev. V takových vrstvách by však mohlo dojít k utlumení vlivu nanočástic, jak bylo pozorováno u vrstev o poměru 3:1, tudíž by bylo vhodné zavést do kompozic templátovací činidlo, které by tvořilo pravidelnou houbovitou strukturu s póry v rozměru stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. Takto připravené vrstvy by nejen měly větší specifický povrch, ale došlo by u takových vrstev k obnažení nanočástic, které by v nich jinak byly zapečetěné pojivem.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ZHENG, Jin You, Amol Uttam PAWAR, Chang Woo KIM, Yong Joo KIM a Young Soo KANG. Highly enhancing photoelectrochemical performance of facilely-fabricated Bi-induced (002)-oriented WO<sub>3</sub> film with intermittent short-time negative polarization. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2018, **233**, 88-98 [cit. 2024-04-01]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.111
- [2] PELEYEJU, Moses Gbenga a Elvera Logie VILJOEN. WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2021, **40**, 1-15 [cit. 2024-04-21]. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2021.101930
- [3] COSTA, Magno B., Moisés A. DE ARAÚJO, Marcos V. de Lima TINOCO, Juliana F. de BRITO a Lucia H. MASCARO. Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO<sub>3</sub> photoanodes. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2022, **73**, 88-113 [cit. 2024-03-31]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2022.06.003
- [4] DONG, Pengyu, Guihua HOU, Xinguo XI, Rong SHAO a Fan DONG. WO<sub>3</sub>-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. *Environmental Science: Nano* [online]. 2017, **4**(3), 539-557 [cit. 2024-03-31]. ISSN 2051-8153. Dostupné z: doi:10.1039/C6EN00478D
- [5] DUTTA, Vishal, Sheetal SHARMA, Pankaj RAIZADA, Vijay Kumar THAKUR, Aftab Aslam Parvaz KHAN, Vipin SAINI, Abdullah M. ASIRI a Pardeep SINGH. An overview on WO<sub>3</sub> based photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2021, **9**(1), 1-22 [cit. 2024-03-31]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.105018
- [6] LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999, **23**(2-3), 89-114. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-3373(99)00069-7
- [7] KANEKO, Masao a Ichiro OKURA. *Photocatalysis: Science and Technology*. Berlín: Springer, 2002, 126 s. ISBN 3-540-43473-9. 1618-7210.
- [8] SHARMA, Sheetal, Vishal DUTTA, Pardeep SINGH, Pankaj RAIZADA, Abolfazl RAHMANI-SANI, Ahmad HOSSEINI-BANDEGHARAEI a Vijay Kumar THAKUR. Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, **228**, 755-769 [cit. 2024-03-28]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.292
- [9] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN



00-704-9439-8.

- [10] GRANQVIST, Claes-Göran. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2000, **60**(3), 201-262 [cit. 2024-03-28]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-0248(99)00088-4
- [11] GRANQVIST, Claes-Göran. *Handbook Of Inorganic Electrochromic Materials*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2002, 651 s. ISBN 0-444-89930-8.
- [12] GONZÁLEZ-BORRERO, P. P., F. SATO, A. N. MEDINA, et al. Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film. *Applied Physics Letters* [online]. AIP Publishing, 2010, 2010-02-08, **96**(6), 1-3 [cit. 2024-03-28]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3313945
- [13] KWONG, W.L., N. SAVVIDES a C.C. SORRELL. Electrodeposited nanostructured WO<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical applications. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, **75**, 371-380 [cit. 2024-03-28]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2012.05.019
- [14] LUNK, Hans-Joachim a Hans HARTL. Discovery, properties and applications of tungsten and its inorganic compounds. *ChemTexts* [online]. 2019, **5**(3), 1-37 [cit. 2024-03-28]. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-019-0088-1
- [15] ZHENG, Haidong, Jian Zhen OU, Michael S. STRANO, Richard B. KANER, Arnan MITCHELL a Kourosh KALANTAR-ZADEH. Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials* [online]. 2011, 2011-06-21, **21**(12), 2175-2196 [cit. 2024-03-28]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201002477
- [16] ROUSSEL, Pascal, Philippe LABBÉ a Daniel GROULT. Symmetry and twins in the monophosphate tungsten bronze series (PO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>2m</sub> (2 ≤ m ≤ 14). *Acta Crystallographica Section B Structural Science* [online]. 2000, **56**(3), 377-391 [cit. 2024-03-28]. ISSN 0108-7681. Dostupné z: doi:10.1107/S0108768199016195
- [17] BISWAS, Abhijit, Ilker S. BAYER, Alexandru S. BIRIS, Tao WANG, Enkeleida DERVISHI a Franz FAUPEL. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2012, **170**(1-2), 2-27 [cit. 2024-03-29]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2011.11.001
- [18] ARORA, A. Ceramics in Nanotech Revolution. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(4), 244-247 [cit. 2024-03-29]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300532
- [19] NAMAKKA, Murtala, Md. Rezaur RAHMAN, Khairul Anwar Mohamad Bin SAID, Mohammad ABDUL MANNAN a Abdul Majed PATWARY. A review of nanoparticle synthesis methods, classifications, applications, and characterization. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* [online]. 2023, **20**, 1-30 [cit. 2024-03-29]. ISSN 22151532. Dostupné z: doi:10.1016/j.enmm.2023.100900

- [20] ABID, Namra, Aqib Muhammad KHAN, Sara SHUJAIT, et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2022, **300**, 1-18 [cit. 2024-03-29]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2021.102597
- [21] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, 2010-12-01, **389**(1-2), 1-8 [cit. 2024-03-29]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053
- [22] LU, Hongda, Shi-Yang TANG, Guolin YUN, Haiyue LI, Yuxin ZHANG, Ruirui QIAO a Weihua LI. Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review. *Biosensors* [online]. 2020, **10**(11), 1-34 [cit. 2024-04-01]. ISSN 2079-6374. Dostupné z: doi:10.3390/bios10110165
- [23] ARUMUGAM, Palaniappan, Hao XU, Sudhanshu SRIVASTAVA a Vincent M ROTELLO. ‘Bricks and mortar’ nanoparticle self-assembly using polymers. *Polymer International* [online]. 2007, **56**(4), 461-466 [cit. 2024-03-29]. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2210
- [24] SZEIFERT, Johann M., Dina FATTAKHOVA-ROHLFING, Dimitra GEORGIADOU, et al. “Brick and Mortar” Strategy for the Formation of Highly Crystalline Mesoporous Titania Films from Nanocrystalline Building Blocks. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, 2009-04-14, **21**(7), 1260-1265 [cit. 2024-03-29]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm8029246
- [25] ISAACOFF, Benjamin P. a Keith A. BROWN. Progress in Top-Down Control of Bottom-Up Assembly. *Nano Letters* [online]. 2017, 2017-11-08, **17**(11), 6508-6510 [cit. 2024-03-29]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b04479
- [26] LIU, Ruili, Yingjie REN, Yifeng SHI, Fan ZHANG, Lijuan ZHANG, Bo TU a Dongyuan ZHAO. Controlled Synthesis of Ordered Mesoporous C–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Crystalline Titania Frameworks from Organic–Inorganic–Amphiphilic Coassembly. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, 2008-02-01, **20**(3), 1140-1146 [cit. 2024-03-29]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm071470w
- [27] JOSEPH, Angel a Arya VIJAYANANDAN. Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2023, **545**, 1-11 [cit. 2024-04-07]. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2022.121284
- [28] DEEPA, M., A.K. SRIVASTAVA, S. SINGH a S.A. AGNIHOTRY. Structure–property correlation of nanostructured WO<sub>3</sub> thin films produced by electrodeposition. *Journal of Materials Research* [online]. 2004, **19**(9), 2576-2585 [cit. 2024-03-30]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2004.0336

- [29] KALIYARAJ SELVA KUMAR, Archana, Yifei ZHANG, Danlei LI a Richard G. COMPTON. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochemistry Communications* [online]. 2020, **121**, 1-10 [cit. 2024-03-30]. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2020.106867
- [30] BUTT, Muhammad A. Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. *Coatings* [online]. 2022, **12**(8), 1-22 [cit. 2024-03-30]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings12081115
- [31] FREDERICHI, Diógenes, Mara Heloisa Neves Olsen SCALIANTE a Rosangela BERGAMASCO. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2021, **28**(19), 23610-23633 [cit. 2024-03-30]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-10022-9
- [32] SAHU, Niranjana, B. PARIJA a S. PANIGRAHI. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics* [online]. 2009, **83**(4), 493-502 [cit. 2024-03-30]. ISSN 0019-5480. Dostupné z: doi:10.1007/s12648-009-0009-z
- [33] AEGERTER, M.A., J. PUETZ, G. GASPARRO a N. AL-DAHOUDI. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials* [online]. 2004, **26**(2), 155-162 [cit. 2024-03-30]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2003.11.023
- [34] GANS, Adrien, Emilie DRESSAIRE, Bénédicte COLNET, Guillaume SAINGIER, Martin Z. BAZANT a Alban SAURET. Dip-coating of suspensions. *Soft Matter* [online]. 2019, 2019-01-2, **15**(2), 252-261 [cit. 2024-03-30]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/C8SM01785A
- [35] TAKAHASHI, Yasutaka, Shinya OKADA, Radhouane BEL HADJ TAHAR, Ken NAKANO, Takayuki BAN a Yutaka OHYA. Dip-coating of ITO films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1997, **218**, 129-134 [cit. 2024-03-30]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(97)00199-3
- [36] Elcometer 3520 Baker Film Applicator. *Elcometer* [online]. 2024 [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://www.elcometer.com/elcometer-3520-baker-film-applicator.html>
- [37] Natahovací pravítko BAKER VF2145. *Proinex Instruments* [online]. 2022, 2024 [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://www.proinex.cz/p/natahovaci-pravitko-baker-vf2145>
- [38] Spirálová natahovací pravítka AB3050. *Proinex Instruments* [online]. 2022, 2024 [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://www.proinex.cz/p/spiralova-natahovaci-pravitka-ab-3050>
- [39] Wire-wound Mayer Film Applicator Rods. *Paul N. Gardner Company* [online]. 2024 [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: [https://www.gardco.com/pages/application/ap/wirewound\\_rods.cfm](https://www.gardco.com/pages/application/ap/wirewound_rods.cfm)
- [40] Elcometer 3520: Baker Film Applicator. In: *Elcomer* [online]. 2015, 2024 [cit. 2024-04-18]. Dostupné z: <https://www.elcometer.com/media/3520-intro-2.jpg>

- [41] BUSCHMAN, Wes. Typical Wire-Wound Metering Rod. In: *Buschman* [online]. 2024 [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://buschman.com/blog/what-is-a-metering-rod-how-a-small-part-plays-a-big-role/>
- [42] BONACCORSO, Francesco, Antonino BARTOLOTTA, Jonathan N. COLEMAN a Claudia BACKES. 2D-Crystal-Based Functional Inks. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(29), 6136-6166 [cit. 2024-03-30]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201506410
- [43] TULLI, Fiorella, Jesús M.N. MORALES, Esteban E. SALAS, Faustino E. MORÁN VIEYRA a Claudio D. BORSARELLI. Photocatalytic Efficiency Tuning by the Surface Roughness of TiO<sub>2</sub> Coatings on Glass Prepared by the Doctor Blade Method. *Photochemistry and Photobiology* [online]. 2021, **97**(1), 22-31 [cit. 2024-03-30]. ISSN 0031-8655. Dostupné z: doi:10.1111/php.13320
- [44] LAU, Gih-Keong a Milan SHRESTHA. Ink-Jet Printing of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS). *Micromachines* [online]. 2017, **8**(6), 1-19 [cit. 2024-03-30]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi8060194
- [45] LIU, Ying, Yung-Shan CHANG, Yung-Jung HSU, Bing-Joe HWANG a Chun-Hway HSUEH. Fabrication of WO<sub>3</sub> photoanode decorated with Au nanoplates and its enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta* [online]. 2019, **321**, 1-8 [cit. 2024-03-31]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.134674
- [46] LIAO, Guangfu, Chunxue LI, Xinzheng LI a Baizeng FANG. Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis. *Cell Reports Physical Science* [online]. 2021, **2**(3), 3 [cit. 2024-04-07]. ISSN 26663864. Dostupné z: doi:10.1016/j.xcrp.2021.100355
- [47] RAZZAQ, Munazza, Muhammad Jawad KHAN, Zahid IMRAN, et al. Enhanced electrochemical performance of WO<sub>3</sub> thin films prepared from polyvinyl alcohol-modified nanoparticle ink. *Solid State Ionics* [online]. 2023, **397**, 1-8 [cit. 2024-03-31]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2023.116246
- [48] OU, Jian Zhen, Sivacarendran BALENDHRAN, Matthew R. FIELD, et al. The anodized crystalline WO<sub>3</sub> nanoporous network with enhanced electrochromic properties. *Nanoscale* [online]. 2012, **4**(19), 5980-5988 [cit. 2024-03-31]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c2nr31203d
- [49] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [50] ALI, Asif, Yi Wai CHIANG a Rafael M. SANTOS. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* [online]. 2022, **12**(2), 1-25 [cit. 2024-03-31]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min12020205

- [51] FRANKLIN AND MARSHALL COLLEGE. Introduction to Materials Characterization: X-ray diffraction (XRD) basics and application. LIBRETEXTS. *Chemistry Library* [online]. 2024 [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Diffraction\\_Techniques/X-ray\\_diffraction\\_\(XRD\)\\_basics\\_and\\_application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application)
- [52] RUSNÁK, J., M. ZELENÁK, J. VALÍČEK, et al. Measurement of titanium surface roughness created by non-conventional cutting technology. *Research in Agricultural Engineering* [online]. 2011, 2011-12-31, **57**(Special Issue), S57-S60 [cit. 2024-04-01]. ISSN 12129151. Dostupné z: doi:10.17221/48/2010-RAE
- [53] 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* [online]. 2013, **29**(12), 1265-1272 [cit. 2024-04-01]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2013.09.015
- [54] 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* [online]. 1999, **32**(10), 553-558 [cit. 2024-04-01]. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/S0301-679X(99)00085-7
- [55] ÇALIŞKAN, Emel, Sadık Kaan İPEK, Ahmet SEİSOĞLU, Erdem GÜLER a Ali ULUS. Characteristics of Surface Properties of Aluminum Flat Products Related with Different Annealing Temperature and Cleaning Properties. *Light Metals 2019* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, **2019**, 323-329 [cit. 2024-04-01]. ISBN 978-3-030-05863-0. ISSN 2367-1181. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05864-7\_41
- [56] ZHOU, Weilie, Robert P. APKARIAN, Lin WANG a David JOY. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* [online]. New York: Springer, 2006, s. 1-40 [cit. 2024-04-09]. ISBN 978-0-387-39620-0. Dostupné z: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-39620-0_1)
- [57] DI GIANFRANCESCO, Augusto. Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations. In: DI GIANFRANCESCO, Augusto, ed. *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants* [online]. Woodhead Publishing, 2017, s. 197-245 [cit. 2024-04-09]. ISBN 978-0-08-100552-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7

- [58] DIASPRO, Alberto a Cesare USAI. Optical Microscopy. In: AKAY, Metin, ed. *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering* [online]. John Wiley & Sons, 2006, s. 1-3 [cit. 2024-04-09]. ISBN 9780471740360. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780471740360.ebs0869>
- [59] OHRING, Milton. Characterization of Thin Films and Surfaces. In: *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002, s. 559-640. ISBN 0-12-524975-6.
- [60] WARWICK, Thomas. The 2 Main Electron Microscopy Techniques: SEM vs TEM: Specimen-beam interactions at an atomic level. In: *Bitesize Bio: Wisdom and Tools for Bioscientists* [online]. 2024 [cit. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://bitesizebio.com/wp-content/uploads/2022/03/EMFigure-2-web.jpg>
- [61] FRANKLIN, R.K., S.M. MARTIN, T.D. STRONG a R.B. BROWN. Chemical and Biological Systems: Chemical Sensing Systems for Liquids. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2016, 1-30 [cit. 2024-04-01]. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.00549-X
- [62] GUY, Owen J. a Kelly-Ann D. WALKER. Graphene Functionalization for Biosensor Applications. *Silicon Carbide Biotechnology* [online]. Elsevier, 2016, 85-141 [cit. 2024-04-01]. ISBN 9780128029930. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6
- [63] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina BLAŠKOVÁ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Inkjet-printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of diluted aqueous pollutants. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2015, **45**(12), 1265-1276 [cit. 2024-04-01]. ISSN 0021-891X. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-015-0893-1
- [64] GONG, Jiawei a Sumathy KRISHNAN. Mathematical Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. In: SOROUGH, Masoud a Kenneth K.S. LAU, ed. *Dye-Sensitized Solar Cells: Mathematical Modeling, and Materials Design and Optimization* [online]. Academic Press, 2019, s. 51-81 [cit. 2024-04-11]. ISBN 978-0-12-814541-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814541-8.00002-1
- [65] ZLAMAL, Martin a Josef KRYSA. Photo-electrochemical properties of WO<sub>3</sub> particulate layers. *Catalysis Today* [online]. 2015, **252**, 162-167 [cit. 2024-04-11]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2014.10.032
- [66] WANG, Yina, Fangfang ZHANG, Guoyan ZHAO, et al. Porous WO<sub>3</sub> monolith-based photoanodes for high-efficient photoelectrochemical water splitting. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(6), 7302-7308 [cit. 2024-04-01]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.012
- [67] SADALE, S.B. a M. NEUMANN-SPALLART. Drop-cast tungsten trioxide semiconducting

- films in Photoelectrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **877**, 1-5 [cit. 2024-04-01]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.114502
- [68] TOLOSANA-MORANCHEL, A., N. PICHEL, H. LUBARSKY, J.A. BYRNE a P. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ. Photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals and inactivation of viruses in water with tungsten oxide electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2022, **10**(3), 1-12 [cit. 2024-04-01]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2022.107955
- [69] UCHIYAMA, Hiroaki a Yuki NAGAYASU. Nano- and micro-structural control of WO<sub>3</sub> photoelectrode films through aqueous synthesis of WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)<sub>0.33</sub> WO<sub>3</sub> precursors. *RSC Advances* [online]. 2020, 2020-03-20, **10**(19), 11444-11449 [cit. 2024-04-02]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA01321H
- [70] HAN, Hyun Soo, Woosung PARK, Sung Won HWANG, Hyunkyu KIM, Yelyn SIM, Subramani SURENDRAN, Uk SIM a In Sun CHO. (0 2 0)-Textured tungsten trioxide nanostructure with enhanced photoelectrochemical activity. *Journal of Catalysis* [online]. 2020, **389**, 328-336 [cit. 2024-04-07]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2020.06.012
- [71] FENG, Shuangyuan, Shin KAJITA, Masanobu HIGASHI, Anja BIEBERLE-HÜTTER, Tomoko YOSHIDA a Noriyasu OHNO. Photoelectrochemical properties of plasma-induced nanostructured tungsten oxide. *Applied Surface Science* [online]. 2022, **580**, 1-7 [cit. 2024-04-07]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2021.151979
- [72] CEN, Jiajie, Qiyuan WU, Danhua YAN, Wenrui ZHANG, Yue ZHAO, Xiao TONG, Mingzhao LIU a Alexander ORLOV. New aspects of improving the performance of WO<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical water splitting by tuning the ultrathin depletion region. *RSC Advances* [online]. 2019, 2019-01-08, **9**(2), 899-905 [cit. 2024-04-12]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA08875F
- [73] NAKAJIMA, Tomohiko, Aya HAGINO, Takako NAKAMURA, Tetsuo TSUCHIYA a Kazuhiro SAYAMA. WO<sub>3</sub> nanosponge photoanodes with high applied bias photon-to-current efficiency for solar hydrogen and peroxydisulfate production. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2016, **4**(45), 17809-17818 [cit. 2024-04-15]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C6TA07997K

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	– akceptor
Bi	– bismut
BSE	– zpětně odražený elektron („backscattered electron“)
BU	– metoda přípravy bottom up
CB	– vodivostní pás („conduction band“)
CVD	– chemická depozice z plynné fáze („chemical vapor deposition“)
D	– donor
DoPTA	– dopaminovaná peroxowolframová kyselina
$e^-$	– záporně nabitý elektron
EDS	– energiově disperzní spektrometrie
$E_g$	– energie zakázaného pásu
FTO	– fluorem dopovaný oxid cíničitý
$h^+$	– kladně nabitá díra
$H_2O_2$	– peroxid vodíku
$H_2WO_4$	– kyselina wolframová
$HClO_4$	– kyselina chloristá
He	– helium
ChrAM	– chronoamperometrie
IPA	– isopropanol
IPCE	– poměr fotoproudu na množství dopadajících fotonů („incident photon-to-current efficiency“)
ITO	– indiem dopovaný oxid cíničitý
LSV	– lineární voltametrie („linear sweep voltametry“)
$\lambda$	– vlnová délka
NA	– numerická aparatura
NP	– nanočástice („nanoparticle“)
O	– kyslík
PE	– primární elektron
PEC	– fotoelektrochemie
PEG X	– polyethylenglykol; $X \approx$ relativní molekulová hmotnost
PS	– polystyren
Pt	– platina



PTA	– peroxowolframová kyselina („peroxotungstic acid“)
SE	– sekundární elektron
SEM	– rastrovací elektronový mikroskop („scanning electron microscope“)
Si	– křemík
Sn	– cín
TD	– metoda přípravy top down
TGA	– termogravimetrická analýza
TiO <sub>2</sub>	– oxid titaničitý
VB	– valenční pás („valance band“)
W	– wolfram
W <sup>6+</sup>	– kation wolframu s oxidačním číslem 6+
W <sup>X+</sup>	– kation wolframu s kladným oxidačním číslem
WO <sub>3</sub>	– oxid wolframový
Xe	– xenon
XRD	– rentgenová difrakční analýza („X-ray diffraction“)