



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

**VRSTVY OXIDU WOLFRAMOVÉHO PŘIPRAVENÉ Z
NANOČÁSTICOVÝCH SUSPENZÍ A POJIVA**

TUNGSTEN TRIOXIDE COATINGS FABRICATED FROM NANOCRYSTALLINE SUSPENSION AND BINDER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Markéta Filipská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1607/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Markéta Filipská**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vrstvy oxidu wolframového připravené z nanočásticových suspenzí a pojiva

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o fotoanodách s vrstvou oxidu wolframového
2. Navrhněte a optimalizujte kapalně formulace pro depozice WO₃ vrstev s využitím kombinace přístupů top–down a bottom–up
3. Prostudujte možnosti depozice WO₃ vrstev konvenčními technikami a materiálovým tiskem
4. Prostudujte vlastnosti připravených WO₃ vrstev a optimalizujte proces jejich depozice

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

Bc. Markéta Filipská
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vrstvami oxidu wolframového, které jsou připraveny z nanočásticové suspenze a pojiva. Ovrstvovací kompozice se skládala v prvním případě ze samotných namletých nanočástic oxidu wolframového, poté ze samotné acetylované peroxowolframové kyseliny a na závěr ze směsi namletého oxidu wolframového smíchaného s acetylovanou peroxowolframovou kyselinou. Takto vytvořené kompozice byly nanесeny na vodivé FTO sklo a vystupují tak jako fotoanody. Jako protielektroda se při voltampérových měřeních využívá jehla z nerezové oceli. Práce se zaměřuje na prostudování fyzikálně chemických vlastností připravených fotoanod a jejich optimalizaci s cílem získat co nejvyšší hodnoty generovaných fotoproudů. Elektrické vlastnosti všech článků byly stanovovány pomocí voltampérometrických charakteristik.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with layers of tungsten oxide, which are prepared from a nanoparticle suspension and a binder. The coating composition consisted in the first case of ground tungsten oxide nanoparticles alone, then of acetylated peroxotungstic acid alone and finally of a mixture of ground tungsten oxide mixed with acetylated peroxotungstic acid. The compositions thus formed were applied to conductive FTO glass and thus act as photoanodes. A stainless steel needle is used as a counter electrode for volt-ampere measurements. The work focuses on the study of physicochemical properties of prepared photoanodes and their optimization in order to obtain the highest possible values of generated photocurrents. The electrical properties of all cells were determined using voltammetric characteristics.

KLÍČOVÁ SLOVA

oxid wolframový, acetylovaná peroxowolframová kyselina, materiálový tisk, elektrofotochemie

KEYWORDS

tungsten trioxide, acetylated peroxotungstic acid, material printing, electrophotochemistry

FILIPSKÁ, Markéta. *Vrstvy oxidu wolframového připravené z nanočásticových suspenzí a pojiva* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131656>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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:

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Petru Dzikovi, PhD. za odborné a vstřícné vedení, cenné připomínky a čas, který mi věnoval při psaní této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat rodině a přátelům za podporu a trpělivost během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Oxid wolframový	9
2.2	Polovodiče	10
2.2.1	Polovodič typu N	10
2.2.2	Polovodič typu P	11
2.2.3	Dopování polovodičů	12
2.3	Fotokatalýza	12
2.3.1	Mechanismus fotokatalýzy	12
2.3.2	Pásová struktura	12
2.3.3	Principy heterogenní fotokatalýzy v přítomnosti polovodiče	13
2.3.3.1	Reakce na povrchu WO_3	14
2.4	Fotoelektrochemie	15
2.4.1	Fotoelektrochemické články	16
2.5	Příprava ovrstvovacích formulací	16
2.5.1	Bottom-up	16
2.5.2	Top-down	16
2.6	Imobilizace tenkých vrstev	17
2.6.1	Dip-Coating	17
2.6.2	Spin-Coating	18
2.6.3	Sítotisk	18
2.6.4	Inkoustový tisk	19
2.7	Úprava nanesených vrstev	21
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	22
3.1	Příprava WO_3 vrstev postupem bottom-up	22
3.2	Příprava WO_3 vrstev postupem top-down	24
3.3	„Brick and mortar“	25
4	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	27
4.1	Lineární voltametrie, chronoampérometrie	27
4.2	Profilometrie	28
4.3	Rentgenová difrakce (XRD)	29

4.4	Termogravimetrická analýza (TGA)	29
5	CÍL PRÁCE	30
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
6.1	Chemikálie a použítá zařízení	31
6.1.1	Chemikálie	31
6.1.2	Přístroje a příslušenství	31
6.1.3	Software	31
6.2	Příprava tenkých vrstev WO_3	32
6.2.1	Příprava disperze WO_3 v isobutanolu	32
6.2.2	Tištění disperze na FTO skla	32
6.3	Příprava vrstev acetylované peroxowolframové kyseliny (APTA)	32
6.3.1	Příprava APTA.....	32
6.3.2	Tištění APTA	32
6.4	Příprava vrstev směsi APTA a WO_3	32
6.4.1	Příprava směsi APTA a WO_3	32
6.4.2	Tištění směsi APTA a WO_3	33
6.5	Fotoelektrochemické měření	33
7	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	34
7.1	Částice WO_3	34
7.1.1	Určení teploty sintrování.....	34
7.1.2	Tloušťka vrstvy	35
7.1.3	Chronoampérometrie	37
7.1.4	Prodloužená choppovaná lineární voltametrie	38
7.2	Acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA)	39
7.2.1	Určení teploty sintrování.....	39
7.2.2	Tloušťky vrstev	40
7.2.3	Prodloužená choppovaná lineární voltametrie	41
7.2.4	Termogravimetrická analýza APTA	43
7.3	Směs částic WO_3 a acetylované peroxowolframové kyseliny (APTA)	43
7.3.1	Určení teploty sintrování.....	43
7.3.2	Tloušťky vrstev	44
7.3.3	Prodloužená choppovaná lineární voltametrie	46

7.4	XRD analýza připravených vrstev	48
8	ZÁVĚR.....	51
9	LITERATURA A ZDROJE	52

1 ÚVOD

V dnešní době se mezi největší problémy na celém světě řadí přítomnost organických látek a dalších nesnadno odbouratelných látek v pitných a odpadních vodách. Tento problém je čím dál tím větší, a to nejen z důvodu stále se rozrůstající populace lidstva na Zemi, ale přispívají k tomu také stavby nových průmyslových zón, které odpad ze svých procesů (např. barviva, toxické látky a sulfáty) vylévají do vody, čímž je způsobeno její velké znečištění. Metody klasické úpravy vody již nejsou dostačující, a proto je nutné hledat nové pokročilejší degradační procesy, mezi něž patří například proces označující se jako AOPs (Advanced oxidation processes). Tyto procesy lze dále využít spolu s klasickými metodami pro čištění vody jako jsou chemické, biologické nebo mechanické cesty úprav. Mezi AOPs lze zařadit také fotokatalýzu na polovodičových materiálech. Oxidy přechodných kovů polovodivé povahy jsou známé už nějaký čas a je o nich známo, že jsou použitelné pro oxidaci organických i anorganických látek. Tyto látky však musí být vystaveny záření. Oxidy těchto přechodných kovů jsou poté schopny mineralizovat toxické látky, bakterie, barviva a další polutanty, a tak je odbourat.

Oxid wolframový se stal zajímavým kandidátem jako katalyzátor (hned po oxidu titaničitém) při fotochemické úpravě vody a vzduchu. Nejvíce studií bylo provedeno s práškovou formou tohoto oxidu, tedy ve formě suspenze. Tato forma má ale zásadní nevýhodu, a tou je zpětné odebrání fotokatalyzátoru po kompletním dokončení degradačního procesu. Alternativou k suspenzi je však použití fotokatalyzátoru v imobilizované formě. Podle požadavků na vlastnosti imobilizovaných vrstev jsou vytvořené vrstvy jak plně transparentní, tak i silně porézní a hrubé. Pro vytvoření tenkovrstvého materiálu je využívána celá řada technik. Například se využívá spin-coating, dip-coating, materiálůvý tisk a další tiskové metody. Proces zahrnující imobilizační techniky poté přispívá k čištění vod i vzduchu šetrným způsobem k životnímu prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid wolframový

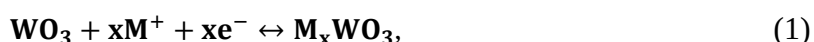
Wolfram je přechodný kov šedé barvy s extrémně vysokými teplotami tání a varu, což se využívá především v technice a průmyslu. Kovový wolfram se vyrábí technikami práškové metalurgie, takže většina jeho vlastností závisí na způsobu zpracování. Některé jeho sloučeniny se využívají jako pigmenty v keramice nebo jako přísady do skel nepropouštějících rentgenové a γ -záření. Tento prvek je rozšířený také v přírodě a vyskytuje se v několika minerálech. Nachází se například v scheelitu CaWO_4 a wolframitu $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$, ve formě hydrátu se vyskytuje hlavně jako tungstit $(\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ a meymacit $(\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. [1] [2]

Nejběžnější sloučeninou wolframu je oxid wolframový, jehož teploty tání ($1\,473\text{ }^\circ\text{C}$) i varu ($\sim 1\,700\text{ }^\circ\text{C}$) jsou velmi vysoké. Získává se jako meziprodukt při výrobě wolframu z jeho minerálů. V komerčních postupech může být kyselina wolframová (H_2WO_4) získána z minerálu scheelitu, rozkládána při vysokých teplotách za vzniku oxidu wolframového nebo rozpuštěna v roztoku hydroxidu amonného a odpařena, čímž vznikají krystaly s tímto vzorcem: $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Tyto krystaly jsou dále promyty, vysušeny a kalcinovány při vyšších teplotách za vzniku oxidu wolframového.

Tento oxid je žlutý prášek, jehož barva se po zahřátí mění a tmavne na oranžovou a dalším ochlazením se navrácí zpět na původní barvu žlutou. Prášek je nerozpustný ve vodě a jeho hustota je $7,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Krystalová struktura oxidu je také závislá na teplotě. Nad $740\text{ }^\circ\text{C}$ je struktura tetragonální, v rozmezí teplot $330^\circ\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$ je kosočtverečná. Mezi nejběžnější krystalovou strukturu WO_3 patří struktura monoklinická, která se vyskytuje v rozmezí teplot $17^\circ\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$. Atomy wolframu s elektronovou konfigurací valenční sféry $6s^25d^4$ vykazují velkou snahu o stabilizaci v oxidačním stavu VI. I když může wolfram nabývat i nižších oxidačních stavů, tak jeho snaha o to jich dosáhnout je minimální. Oxid wolframový ani kyselina wolframová nemají žádné oxidační účinky. Oxid je velmi studován z dalších důvodů možného využití: fotokatalýza, chytrá elektrochromní skla, plynové senzory a další. [1] [3] [4]

Při hledání vhodného fotokatalyzátoru s rozšířenou fotocitlivostí na viditelné světlo se ukázal oxid wolframový jako zajímavý kandidát. WO_3 je polovodič typu N, jehož hodnota šířky zakázaného pásu je $2,7\text{ eV}$. Tato hodnota byla u polykrystalických materiálů (tenkých vrstev) změřena za laboratorní teploty a výsledná šířka zakázaného pásu byla $2,6\text{ eV}$. U těchto materiálů, jako jsou například tenké vrstvy, závisí hodnota vodivostního pásu na způsobu přípravy. [5]

Změna barvy tenkých vrstev oxidu wolframového (mezi stavem s tmavě modrým zbarvením a transparentním) je zapříčiněna zavedením malých interkalačních látek, tj. látek, které mohou měnit své složení pomocí inserce atomů, nebo molekul, ale krystalografická struktura tohoto oxidu zůstává nezměněna. Tyto látky jsou získány z elektrolytu a patří mezi ně například Li^+ a také ionty alkalických kovů. Tento jev je známý jako elektrochromismus. Elektrochromismus patří mezi procesy reverzibilní. Obecně se předpokládá, že změna barvy je v tomto případě způsobena změnou oxidačního stavu wolframu z W^{VI} na W^{V} . Vyšší optickou absorpci v rozsahu viditelného světla má W^{V} , což zapříčiňuje zbarvení do tmavě modré barvy. Pokud tedy jsou přenesené elektrony odstraněny, aby došlo k obnovení stavu W^{VI} , změní se barva zpět na transparentní. Tento jev je u elektrochromního materiálu oxidu wolframového popsán rovnicí:



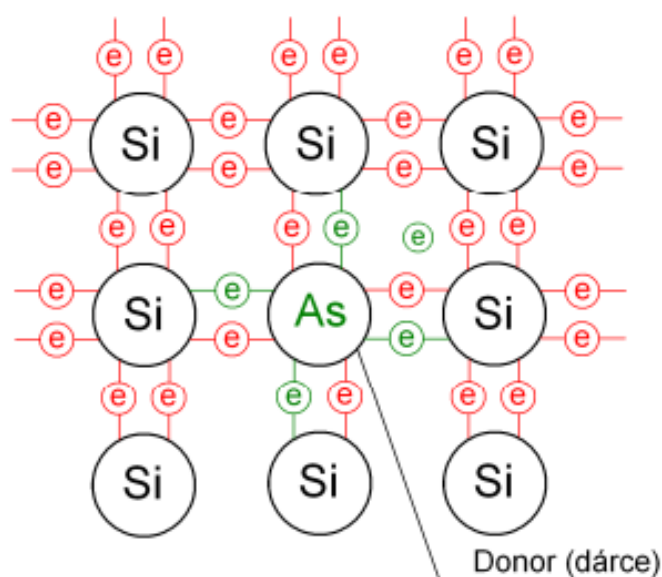
kde M je proton nebo iont alkalických kovů. [6]

2.2 Polovodiče

Polovodiče jsou rozdělovány do dvou hlavních skupin. První skupinou jsou vlastní polovodiče. To jsou takové polovodiče, které se vyskytují v čisté formě bez dalších dopujících prvků. Druhou skupinou jsou naopak polovodiče nevlastní, a ty obsahují příměsi. Dopující prvky jsou odpovědné za poskytnutí nosičů náboje, které v důsledku odpovídají za vznik dvou různých typů nevlastních polovodičů. Takové skupiny nazýváme tzv. n-typ (negative) a p-typ (positive). [7]

2.2.1 Polovodič typu N

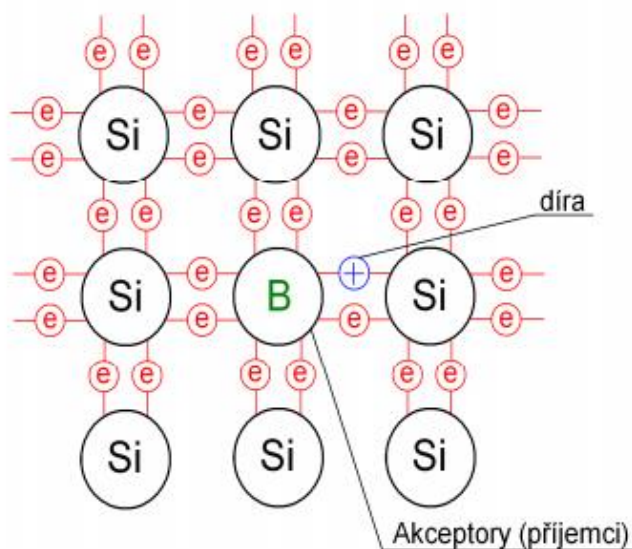
Termín polovodič typu N pochází z negativního náboje elektronu. Tyto polovodiče jsou vytvářeny tak, že jsou vlastním polovodičům poskytnuty elektrondonorní prvky, tj. prvky, které mají pět nebo více elektronů ve valenční vrstvě elektronového obalu. Takovými běžnými elektrondonorními prvky jsou například antimon, fosfor, arsen, fluor atd. Polovodiče samotné mají čtyři valenční elektrony, které se podílejí na tvorbě krystalové mřížky. Po nahrazení původního prvku v mřížce elektrondonorním prvkem dojde k tomu, že čtyři elektrony se využijí pro vznik kovalentních vazeb se sousedy v mřížce a zůstane tak jeden volný elektron. Většina elektrického proudu je pak přenášena těmito volnými elektrony. V těchto polovodičích jsou elektrony majoritními nosiči náboje a díry zase minoritní složkou. Schématické znázornění takové krystalické mřížky je na Obrázku 1. [7]



Obrázek 1: Krystalová mřížka polovodiče s pětimocným dopujícím prvkem [8]

2.2.2 Polovodič typu P

Opačná situace nastává, pokud je dopujícím prvkem například hliník, galium, indium nebo bor. Tyto prvky mají ve své valenční vrstvě elektronového obalu pouze tři elektrony. Všechny elektrony jsou využity k vytvoření kovalentních vazeb v krystalové mřížce polovodiče a v místě čtvrté vazby zůstává díra. Díry se nazývají jinak také akceptory, jelikož mají vysokou afinitu k volným elektronům. V tomto případě je elektrický proud přenášen pohybem děr. Díry jsou u tohoto typu polovodiče majoritní složkou a elektrony minoritní. Tyto polovodiče dostaly svůj název (typ P) podle pozitivního náboje děr. Schématické znázornění krystalové mřížky tohoto polovodiče je na Obrázku 2. [7]



Obrázek 2: Krystalová mřížka polovodiče s trojmocným dopujícím prvkem [8]

2.2.3 Dopování polovodičů

Dopováním je myšleno v tomto případě úmyslné zavádění nečistot do extrémně čistého polovodiče, který poté mění své elektronové uspořádání. Vložení nečistot může do polovodičových nanokrystalů ovlivňovat elektrické i optické vlastnosti původního materiálu. Mezi prvky ovlivňující tyto vlastnosti můžeme řadit například indium, zinek, fluor, antimon, platinu atd. Dalšími účinky můžou mít dopující prvky na sensibilitu a selektivitu, což se využívá v plynových senzorech. Například pro detekci oxidu uhelnatého se využívá jako dopující prvek paladium. [9]

2.3 Fotokatalýza

Termín fotokatalýza vznikl složením dvou slov: fotochemie a katalýza. Tento výraz zahrnuje katalyzátor i světlo, což jsou dvě důležité věci k tomu, aby reakce proběhla zrychleným způsobem. Dle povahy substrátu lze fotokatalýzu dělit na homogenní a heterogenní. Homogenní katalýza, jak už název napovídá, nastává tehdy, když je katalyzátor ve stejném fázi jako výchozí látky. Naproti tomu heterogenní katalýza probíhá, když skupenství katalyzátoru je odlišné od výchozích látek.

Fotokatalytické reakce se používají pro různé degradační reakce, u kterých dochází k mineralizaci organických látek, které se nacházejí v daném roztoku. Problémem u těchto reakcí je hlavně zpětné oddělení fotokatalyzátoru, který je ve formě suspenze, od zbytku reakčního roztoku. Oddělit katalyzátor je tak možné za použití ultracentrifugy při velmi vysokých otáčkách. [10] [11]

2.3.1 Mechanismus fotokatalýzy

Jelikož katalyzátor má jiné skupenství než výchozí látky, probíhá fotokatalytická reakce organických látek podle mechanismu heterogenní katalýzy. Takovýto děj se dá rozdělit na pět po sobě následujících kroků:

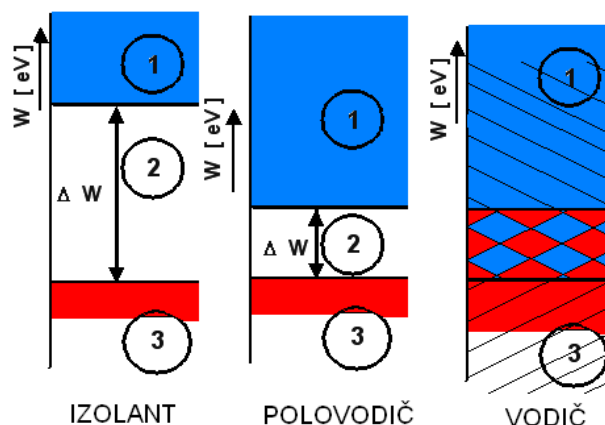
1. Transport výchozích látek k povrchu katalyzátoru.
2. Adsorpce výchozích látek na povrchu katalyzátoru.
3. Chemická reakce na povrchu katalyzátoru.
4. Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru.
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru.

Heterogenní katalýzy lze zjednodušit tak, že se uvažuje pouze kinetická rovnice pro řídicí děj a ostatní děje, které probíhají, se považují za rovnovážné. Řídicím dějem u následných dějů je ten, který je ze všech nejpomalejší. Nejčastěji je tímto dějem chemická reakce na povrchu katalyzátoru. [11]

2.3.2 Pásová struktura

Na Obrázku 3 jsou vyobrazeny pásové modely vodiče, polovodiče a izolantu. Z těchto grafických znázornění lze pozorovat, že vodič nemá žádnou šířku zakázaného pásu (E_g), tudíž mohou elektrony volně přecházet mezi jednotlivými pásy. Polovodič má malou šířku zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu je energetický rozdíl mezi valenčním (VB)

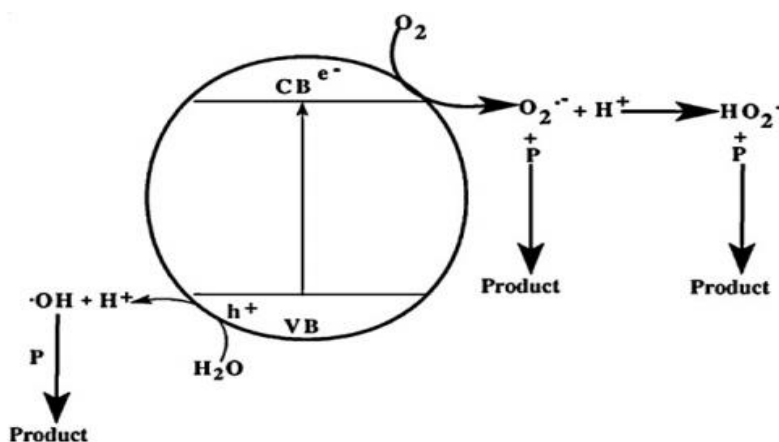
a vodivostním (CB) pásem. Je to velmi důležitý parametr polovodičů. U polovodičů je možné, aby se látka po dodání dostatečné energie chovala jako vodič, jelikož jsou elektrony schopny přesunout se z valenčního pásu, což je nejvyšší zaplněný pás, který obsahuje elektrony v základním stavu, do vodivostního pásu, což je pás nejnižší a je prázdný. Izolant má široký zakázaný pás. Není tedy možné, aby i přes dodání energie mohly elektrony přejít do vodivostního pásu a materiál se choval jako vodič.



Obrázek 3: Pásový model vodiče, polovodiče, izolantu; 1. vodivostní pásmo, 2. šířka zakázaného pásma, 3. valenční pásmo [12]

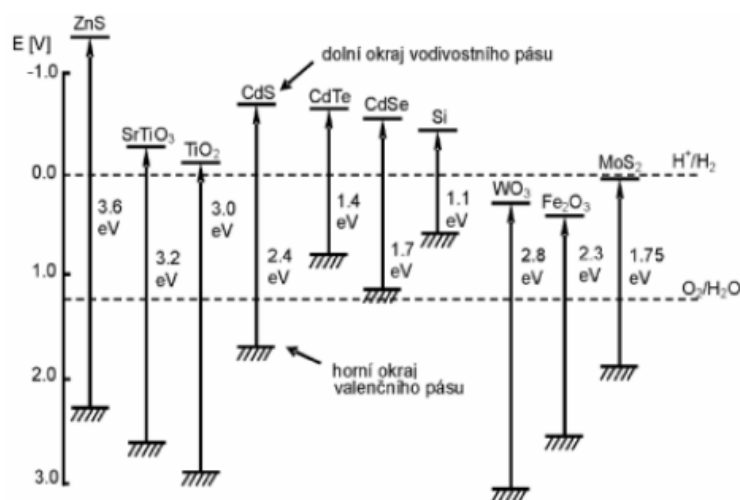
2.3.3 Principy heterogenní fotokatalýzy v přítomnosti polovodiče

Aby se látka chovala jako polovodič, musí mít šířku zakázaného pásu menší než 3 eV. Pokud polovodič absorbuje větší energii, než je jeho šířka zakázaného pásu, dojde k překonání této šířky a k přenosu elektronu z valenčního pásu (VB) do vodivostního (CB). Tím dojde ke tvorbě páru elektron-díra na povrchu polovodičové částice. V takovém případě, že není přítomný žádný akceptor, elektron a díra spolu zrekombinují během několika nanosekund. Pokud je však přítomen vhodný akceptor, který je schopen zachytit elektron nebo díru, nedojde k rekombinaci a může tak dojít k redoxní reakci. [10]



Obrázek 4: Zjednodušené schéma mechanismu aktivace polovodičového fotokatalyzátoru [13]

Ve většině případů se u fotodegradačních reakcí využívá toho, že generované díry jsou schopny oxidovat danou látku. Musí být přítomna i nějaká látka (akceptor elektronů), která se bude za daných podmínek redukovat. Jelikož má každý polovodič různou šířku zakázaného pásu (E_g), je nutná jejich znalost pro využití v praxi. Pokud je oxid wolframový ozářen zářením, jehož fotony mají větší energii, než je šířka zakázaného pásu tohoto oxidu, pak jsou generovány nosiče náboje (záporné elektrony, kladné díry). Některé z těchto nábojů mohou společně rekombinovat, čímž se uvolní teplo. Tento jev je však velmi nežádoucí, jelikož se v důsledku rekombinace zmenšuje kvantový výtěžek celé reakce. [10]

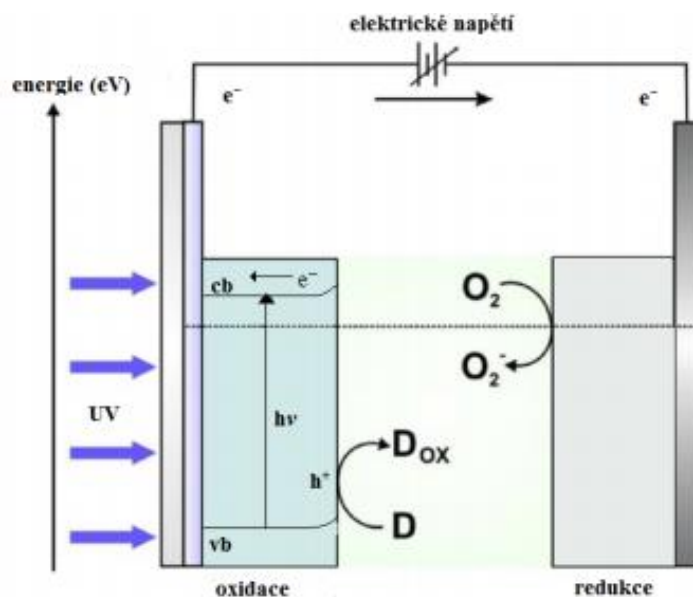


Obrázek 5: Šířky zakázaných pásu vybraných polovodičů [14]

2.3.3.1 Reakce na povrchu WO_3

Náboje, které nebudou rekombinovat, jsou využity k přenosu elektronů na rozhraní polovodiče a kapaliny, která obsahuje látky oxidující se nebo redukující se. Kladná díra pak reaguje s naadsorbovanou vodou za vzniku hydroxylových radikálů, které jsou schopny oxidovat polutant. Elektron, který vznikne po absorpci záření, reaguje s kyslíkem a vytvoří tak superoxidový radikál. Jelikož je oxid wolframový polovodičem typu N, mohou kladné díry ve valenčním pásu vyvolat samy oxidaci polutantu. Pokud se radikály nezúčastňují žádného z degradačních procesů, společně zreagují a vytvoří vodu a kyslík.





Obrázek 6: Schéma elektrofotokatalytického degradačního systému [15]

2.4 Fotoelektrochemie

Fotoelektrochemie je definována jako oblast chemie, která zahrnuje více různých oborů v chemii. V tomto případě se myslí spojení fotochemických a elektrochemických metod, které se využívají pro studium oxidačně-redukčních procesů. Obecně lze říci, že se tato oblast chemie zabývá vztahem mezi elektrochemickými systémy a ultrafialovým, infračerveným nebo viditelným zářením.

Separace nábojů vede ke zvýšení kvantového výtěžku. Toho lze dosáhnout tak, že fotokatalyzátor imobilizujeme na vodivý substrát. Proces, ve kterém je na celý fotokatalytický systém vloženo napětí, se nazývá elektrofotokatalýza. Tento proces se vyznačuje tím, že dosahuje vyšších kvantových výtěžků, díky okamžité separaci děr a elektronů. Elektrony se v tomto případě pohybují po elektrickém obvodu ve směru kovové katody a rekombinace je potlačena. [16]

Po ozáření fotoanody spojené elektrickým obvodem s katodou a ponořením obou elektrod do elektrolytu, který obsahuje oxidující se nebo redukující se látku, dojde k tomu, že jsou generovány elektrony a díry. Elektrony se při překonání šířky zakázaného pásu polovodiče vybudí z valenčního pásu (VB) a putují do vodivostního pásu (CB). Volná kladná díra reaguje s vodou a vzniká hydroxylový radikál. Separované elektrony putují elektrickým obvodem na katodu, kde reagují s kyslíkem a vzniká superoxidový radikál. Kladná díra a hydroxylový radikál oxidují polutanty. Pokud se hydroxylové a superoxidové radikály neúčastní degradačního procesu, nakonec spolu vytvoří vodu a kyslík. Toto je znázorněno na Obrázku 6.

2.4.1 Fotoelektrochemické články

Fotoelektrochemické články jsou definovány jako články, které jsou složeny vždy ze dvou elektrod. Mezi těmito elektrodami je vytvářen současně proud i napětí. V těchto typech článků je nejméně jedna z elektrod polovodičová. Proud a napětí vznikají po absorbování ultrafialového, infračerveného nebo viditelného záření. DSSC (Die Sensitized Solar Cells) články se odlišují od fotovoltaiických článků tím, že ve fotovoltaiických článcích je přenos náboje zajištěn pouze elektrony, v DSSC je přenos náboje zajištěn jak elektrony, tak i dírami. [16]

2.5 Příprava ovrstvovacích formulací

2.5.1 Bottom-up

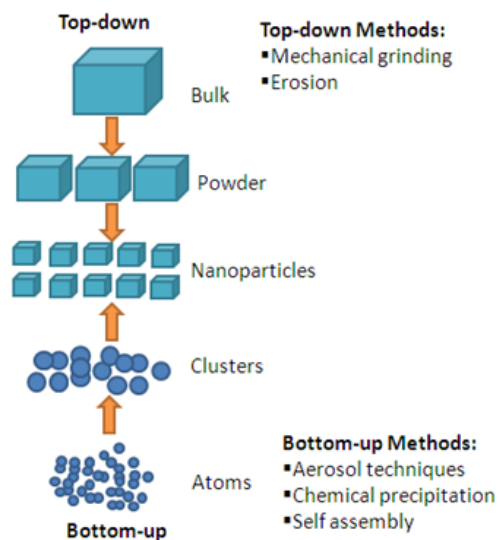
Přípravu ovrstvovacích formulací lze podle typu přípravy rozdělit na dva základní postupy. Prvním z nich je postup nazývaný se „bottom-up“ – zezdola-nahoru. Postup se někdy nazývá syntetický, jelikož jsou z jednotlivých atomů a molekul vytvářeny komplikovanější systémy. Například z rozpustných prekurzorů se tvoří větší vrstvy. Mezi takové postupy se řadí třeba metoda sol-gel.

Tato imobilizační technika je využívána ve velmi širokém měřítku. Její předností je hlavně to, že není finančně náročná a může se při ní využít širokého výběru materiálu substrátu a jeho velikosti. Tento proces zahrnuje tvorbu koloidních částic v tekuté matici kontrolovanou kondenzací zdrojových nízkomolekulárních prekurzorů, nejčastěji alkoxidů. Koloidní suspenze částic se mohou následně převést na viskózní soly a poté na pevné materiály. Toto se děje v průběhu sol-gelového procesu.

Fotokatalyzátory se připravují touto metodou za použití prekurzoru. Tyto prekurzory se zahřejí na velmi vysokou teplotu, aby bylo dosaženo jedné z podmínek imobilizace, a to je přilnutí k substrátu. Během dalšího zahřívání spolu reagují hydroxylové skupiny povrchu katalyzátoru a povrchu substrátu. Tím dojde k uvolnění molekuly vody a dojde k vytvoření kovalentní vazby. Takto je dosaženo větší přilnavosti katalyzátoru k substrátu. [13]

2.5.2 Top-down

Druhým postupem je opačný postup, který se nazývá „top-down“ – zeshora-dolů. Lze také požit označení rozkladný postup. V tomto případě se z velkých částic stávají částice menší za použití kontrolovaného mechanického opotřebení. Tohoto lze dosáhnout například mletím pomocí kulového mlýna. [17]



Obrázek 7: Schematické zobrazení přístupu top-down a bottom-up [18]

2.6 Imobilizace tenkých vrstev

Fotokatalyzátor, jako například oxid wolframový nebo oxid titaničitý, se v chemických procesech používá v různých formách. Jedna z forem je forma prášková, kdy je fotokatalyzátor suspendován v roztoku. Dále se využívá také ve formě tenkých vrstev, které jsou nanášeny na vhodně vybraný substrát. Platí zde pravidlo, že čím menší jsou částice fotokatalyzátoru, tím je vyšší celkový objem separace náboje, což je oblast, kde je separace děr a elektronů nejúčinnější. Díky menší velikosti částic je zajištěn větší povrch fotokatalyzátoru, a tím pádem je snadnější pro elektrony a díry se k němu dostat v době jejich života. Důležitou roli zde sehrávají i aktivní centra fotokatalyzátoru.

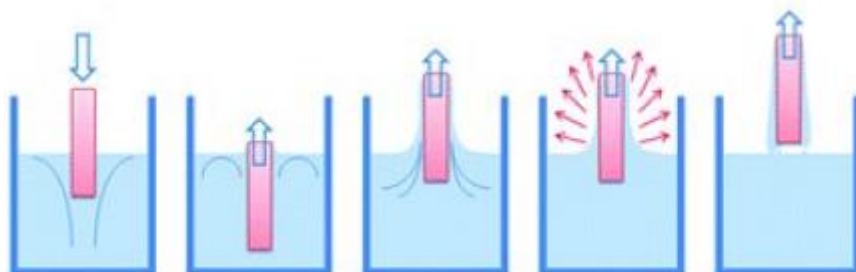
Polovodiče v práškové formě mají větší povrch a obsahují tak více aktivních center, oproti polovodičům v imobilizované formě. Nevýhodou práškové formy ale je, že jsou suspendovány v roztoku a jejich zpětné odebrání se stává pro průmyslová měřítka velice finančně nákladným a technologicky nevýhodným procesem. K vyřešení tohoto problému se dnes proto využívá metody, kdy jsou oxidy nanášeny na vhodné substráty.

Aby mohly být vrstvy imobilizovány na substrát, musí splňovat několik hlavních podmínek. První podmínkou je silná přilnavost mezi daným substrátem a polovodičem, další podmínkou je afinita ke znečišťující látce a poslední důležitou podmínkou je, aby byla splněna dostatečná plocha pro imobilizaci. [10] [13]

2.6.1 Dip-Coating

Metoda dip-coatingu je široce rozšířená imobilizační technika. Využití nachází jak v laboratorním, tak i v průmyslovém měřítku. Tato metoda je velmi oblíbená hlavně kvůli svému velmi jednoduchému postupu, vysoké kvalitě nanesených vrstev a nízkým nákladům.

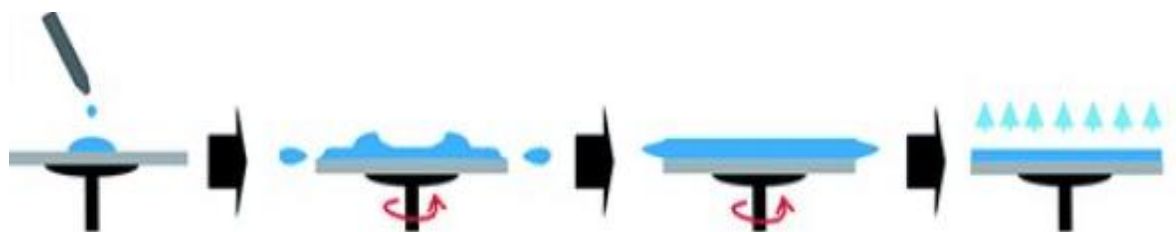
Substrát je v prvním kroku ponořen nastavenou rychlostí do roztoku se známou viskozitou a poté je kontrolovaně vytažen zpět. Následuje sušení vrstvy, kdy dochází k odpaření rozpouštědla, které je na povrchu. Tato technika je velmi závislá na viskozitě vzorku. Tento významný parametr musí zůstat neměnný po celou dobu. [19]



Obrázek 8: Schéma procesu nanášení tenkých vrstev dip-coatingem [20]

2.6.2 Spin-Coating

Spin-coating neboli technika rotačního nanášení je další metoda pro tvorbu tenkých vrstev. Základním principem této metody je to, že se na použitý substrát nanese definované množství roztoku či disperze. V dalším kroku se nechá substrát rotovat určitou rychlostí po určitý čas. Odstředivá síla, která působí na roztok či disperzi zaručí to, že je tato kompozice po substrátu rovnoměrně roznesena. Přebytná kompozice je na hraně substrátu odváděna pryč. Tenká vrstva se dále ztenčuje, dokud se nedosáhne rovnovážného stavu. Druhou možností je, že se vrstva začne chovat jako pevná. K tomu dochází při odpaření rozpouštědla, čímž se zvýší viskozita vrstvy. Tato metoda je oblíbená, jelikož je jednoduchá a poměrně rychlá. [21]



Obrázek 9: Schéma procesu nanášení tenkých vrstev spin-coatingem [20]

2.6.3 Sítotisk

Sítotisk patří mezi novodobější techniky tisku. Tato tisková technika umožňuje (narozdíl od flexotisku nebo hlubotisku) vytvoření silné mokré vrstvy, a tím také velmi silných suchých filmů, které mohou být využity jako tištěné elektrody, u nichž je důležitá vysoká vodivost. Tloušťka mokrých vrstev bývá typicky v rozmezí 10–500 mikrometrů. Existují dva různé typy sítotisku.

Prvním z nich je plošný síťotisk a druhý je rotační síťotisk. Princip obou těchto metod je stejný. Stěrka se pohybuje vzhledem k obrazovce a tlačí inkoustovou pastu otvorem oka, který definuje požadovaný motiv. Zde jsou již rozdíly mezi oběma typy. Výhodou plošného síťotisku je to, že maska má nízkou pořizovací cenu a je možné v případě potřeby provádět úpravy mezi jednotlivými tisky. Pro laboratorní měřítka je tento způsob velmi užitečnou věcí. Z hlediska výroby je také možné tisknout velmi velké plochy, které mohou dosahovat až 10 metrů čtverečních.

Rotační síťotisk se liší zvláště tím, že inkoust je obsažen již uvnitř rotujícího válce se zafixovanou vnitřní stěrku. Díky tomu se inkoust dostává méně do okolí. Maska pro tento typ síťotisku je mnohem dražší, než je maska pro plošný síťotisk. Pokud se však jedná o rychlost, rozlišení/definici hran a dosažitelnou tloušťku filmu, je rotační technika síťotisku mnohem výhodnější než plošný síťotisk. Navíc se jedná o opravdovou techniku roll-to-roll. Jelikož je maska pro rotační tisk dražší, projevuje se to i na údržbě. Údržba je mnohem obtížnější. Čistící postupy jsou velmi časově náročné. To je jeden z důvodů, proč je plošný síťotisk vhodnější k laboratornímu využití. [22] [23]

2.6.4 Inkoustový tisk

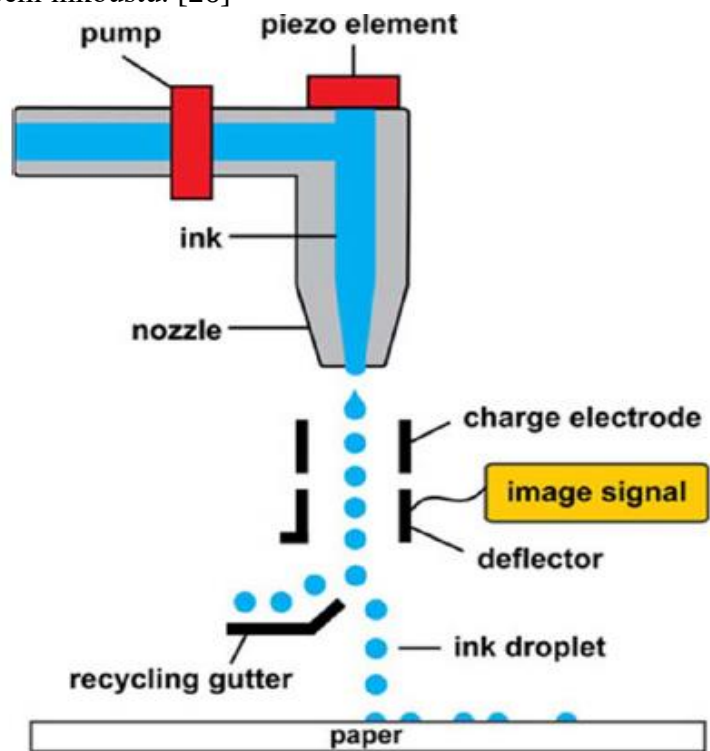
Další možností, jak připravit tenké vrstvy je příprava pomocí materiálového tisku inkoustovými tiskárnami. Jelikož jsou na techniky tvorby tenkých vrstev kladeny vysoké nároky: kvalita vrstvy, reprodukovatelnost, různé struktury a vzory, získala tato technika přední místo mezi tiskovými technikami. Dominuje zvláště pro vývoj prototypů v laboratorním měřítku. [24]

Inkoustový materiálový tisk využívá možnosti tvorby vzoru pouze digitální formou. Není tedy nutné vyrábět tiskovou formu, ale pouze nastavit vzor v počítači. Pro tuto tiskovou techniku je možné využít různé substráty (papírové, keramické, kovové atd.). Dnes se touto technikou vyrábí například OLEDs (organic light-emitting diodes), senzory a solární články.

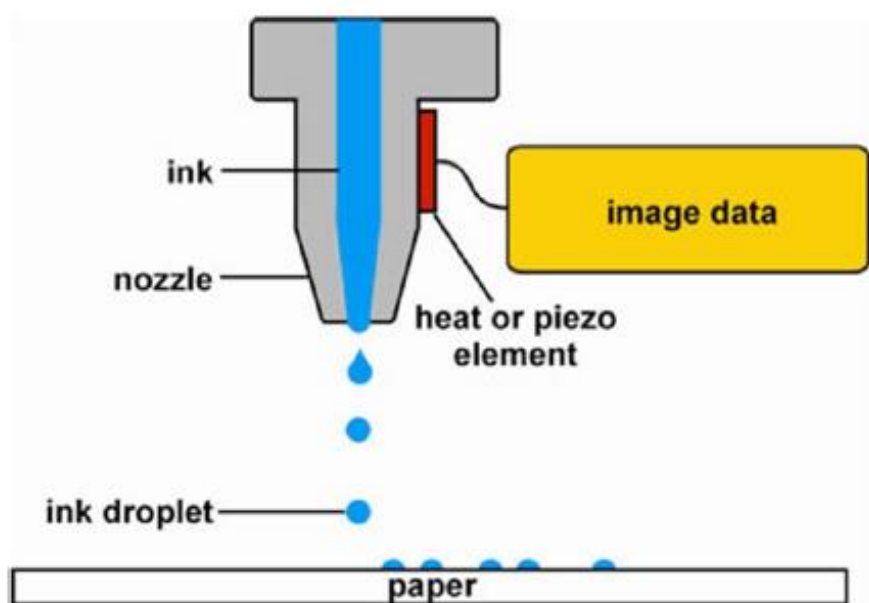
Materiálový tisk je bezkontaktní technika (tj. tisková hlava a substrát nejsou v kontaktu) založená na digitálně řízené depozici malých kapiček tekutého inkoustu. Kapičky jsou vytlačeny pod tlakem z trysky tiskové hlavy přímo na specifické místo na substrátu. Mezi nejběžnější režimy inkoustového tisku patří *kontinuální tisk* (continual stream, CS) a *drop on demand* (DOD). Dnes je většina tiskáren založena na principu DOD a tento způsob je také dominantní pro tisk funkčních vrstev. [25]

Hlavním rozdílem mezi již zmíněnými principy je ten, že při DOD se na trysce kapka tvoří pouze tehdy, když je jí potřeba, tzn. že se vytvoří v případě, kdy je hned použita na substrátu. Kontinuální tisk naopak tvoří kapky neustále. Pokud však kapka nemá být použita na substrátu, je následně zachycena a na substrát se nedostane.

DOD se dále rozděluje podle způsobu vytvoření kapky na termální a piezoelektrický. Při termálním způsobu dochází k zahřívání inkoustu. Jeho vypařením je způsobeno zvýšení tlaku, který je kompenzován produkcí kapky inkoustu tryskou. U piezoelektrického způsobu dochází k mechanickému vytlačení. Změnou elektrického napětí je deformován piezoelektrický krystal, čímž dojde k vytlačení inkoustu. [26]



Obrázek 10: Kontinuální inkoustový tisk [27]



Obrázek 11: Drop on demand inkoustový tisk [27]

2.7 Úprava nanesených vrstev

Po nanesení aktivních vrstev na substrát, je důležité tyto vrstvy následně upravit. Úprava je nutná především z důvodu možnosti obsahu různých příměsí, které sloužily k upravení vlastností inkoustu nebo výsledné vrstvy. Pouhé sušení, ať už přirozené nebo nucené, není vždy dostačující, a proto přichází na řadu další úpravy a opracování vrstvy. [28]

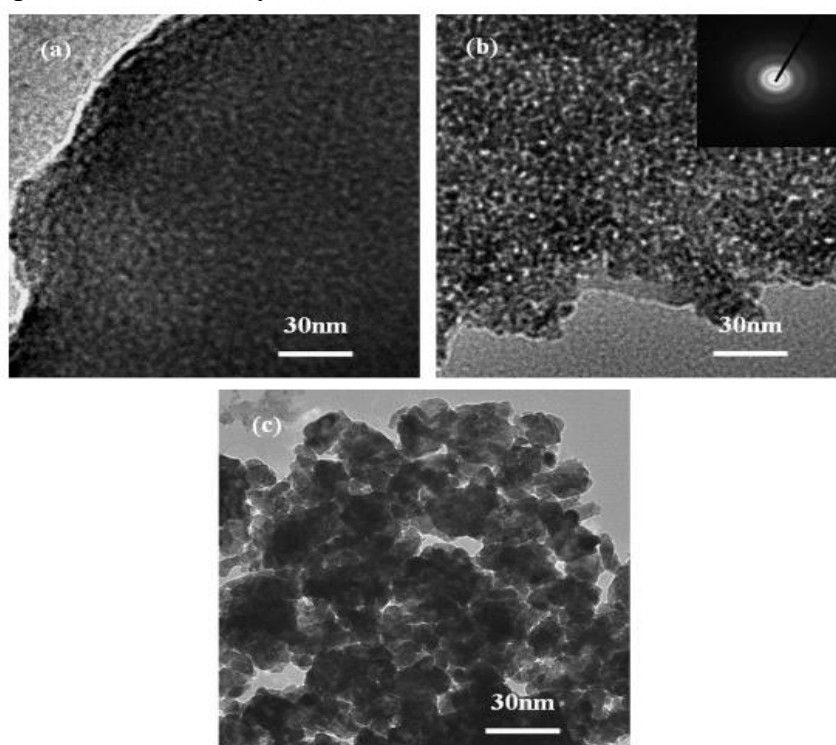
Existuje mnoho různých typů opracování vrstev. Opracovat vrstvu lze ošetřením pomocí ultrafialového záření, tepelně (tzv. sintrování) nebo pomocí plazmatu. Plazmatické ošetření se používá většinou pokud je zvolen substrát, který není stabilní za vysokých teplot a mohlo by dojít k jeho poškození. Při tomto opracování je dosaženo nižších teplot, než je 100 °C. Plazmatické ošetření je dostačující pro odstranění příměsí. K takovému ošetření lze využít aparatury za běžného tlaku. [29]

Nejčastější formou úpravy je sintrování, jinak také nazývané jako tepelné spékání. Vrstva je v tomto případě vystavena velmi vysokým teplotám (450 °C). Při takovýchto teplotách může být vrstva přeměněna na aktivnější a krystalickou formu, která je více mechanicky odolná. Dochází zde k odstranění organických a jiných nečistot, které jsou přítomny ve vrstvě. Je velmi důležité mít tepelně odolný substrát (sklo, keramiku), aby nedošlo k jeho poškození. [30]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Příprava WO₃ vrstev postupem bottom-up

Autoři článku [31] vydali v roce 2009 studii, která se zabývala tenkými vrstvami oxidů wolframu z modifikovaného chloridu wolframového (WCl₆) metodou sol-gel. Byla měněna teplota, jelikož je důležitým faktorem pro krystalizaci. TMDD byl použit jako templát řídící mezoporézní strukturu. Určité množství TMDD bylo rozpuštěno v 10 ml ethanolu za vzniku templátu. Do tohoto roztoku byl přidán 1 g bezvodého WCl₆ a byl míchán 2 hodiny při pokojové teplotě. Následně se nechala směs stárnout při 40 °C 1 den. Připravené mikrostruktury kalcinované na 300 °C byly charakterizovány metodou TEM, která poskytla důkaz o tom, že byly vytvořeny trojrozměrné póry se zapuštěnými krystaly ve stěnách pórů. Stejná struktura kalcinovaná na 400 °C byla však zničena. Výsledky studie dokazují, že organizovaná nanostruktura pórů a stěn má silný efekt na elektrochemické vlastnosti.



Obrázek 12: TEM snímky nanostrukturovaného oxidu wolframového; a) neupravený vzorek, b) vzorek kalcinovaný na 300 °C, c) vzorek kalcinovaný na 400 °C [31]

W. Wang, Y. Pang a S. N. B. Hodgson se ve své studii zabývali přípravou termálně stabilních mezoporézních filmů oxidu wolframového sol-gelovou metodou za použití povrchově aktivní látky. K přípravě solu se rozpustil 1 g práškové peroxowolframové kyseliny (PTA) ve 2 g deionizované vody a 1 g ethanolu. Směs povrchově aktivní látky (PAL) byla připravena přidáním určitého množství PAL k 1,25 g ethanolu a 2,5 g deionizované vody. Neiontová PAL Brie 56 byla použita jako strukturní činidlo. Sol byl připraven pomalým přidáváním PAL k PTA za stálého míchání. Pomocí dip-coatingu byla nanесena vrstva na sklo a ponechána 5 minut při pokojové teplotě. Dále byla vrstva termálně upravována při teplotách 100–450 °C po dobu 1–20 hodin, aby došlo ke zpevnění filmu a odstranění templátu. Byl zkoumán vliv složení rozpouštědla, substrátu, tepelného zpracování a přidavek peroxidu vodíku na výsledné

mezostruktury. Bylo zjištěno, že tvorba dobře definovaných struktur závisí na několika faktorech, které lze použít k řízení nebo úpravě struktur. Změna relativního množství vody k ethanolu nemá žádný vliv na mezostruktury, ale lze ji využít k úpravě tloušťky filmu. Nejvýraznější charakteristikou tohoto systému je to, že degradované soly lze regenerovat přidáním malého množství peroxidu vodíku. V praxi to má velký význam, neboť to znamená, že lze prodloužit trvanlivost povlaku. Dále bylo zjištěno, že přítomné ITO podporuje krystalizaci deponovaných transparentních oxidových filmů (TOF) až do 450 °C. [32]

Autoři článku [33] použili k přípravě vrstev oxidu wolframového sol-gel metodu. Prekursor pro přípravu těchto vrstev se skládal z PEG300 a rozpuštěné kyseliny wolframové v 15% peroxidu vodíku. Prekursor byl nanesen na FTO sklo metodou drop-casting. Nanesení solu na substrát probíhalo v pěti cyklech a poté byl žíhán při teplotě 500 °C. Finální teplota žíhání byla 520 °C. Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že vzorky jsou polykrystalické a monoklinické a jejich tloušťka je 2,5 μm. SEM snímky bylo potvrzeno, že vrstvy jsou hladké a nepopraskané a podléhají snadné dekompozici. Elektrofotokatalytické měření bylo prováděno s barvivem Acid Orange 7 (AO7) jako modelovou znečišťující látkou. Při napětí 1,1 V proti ocelové protielektrodě a při ozáření UVA zářením, byla koncentrace AO7 exponenciálně snížena.

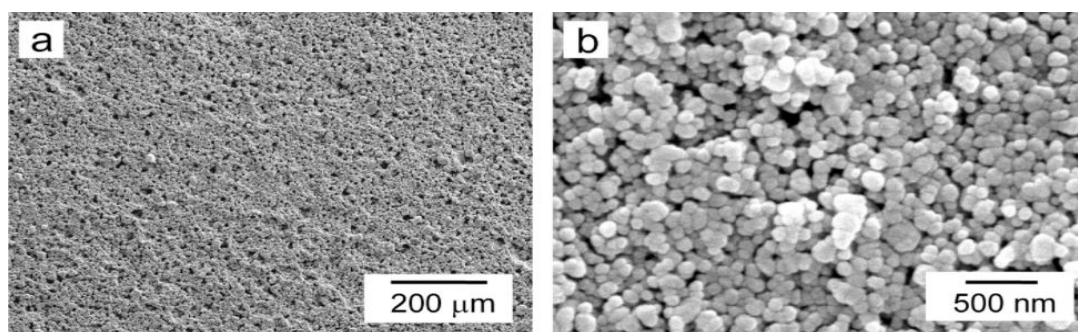
Další studie se zabývala elektrochromními vlastnostmi WO₃ filmů v přítomnosti povrchově aktivní látky. Práškový wolfram byl rozpuštěn ve 30% peroxidu vodíku a deionizované vodě za vzniku bezbarvého roztoku peroxowolframové kyseliny (PTA). Tento roztok byl smíchán s 95% ethanolem a byla do něj přidána povrchově aktivní látka F-127 o koncentraci 0–0,12 g/ml po kroku 0,02 g/ml. Takto připravený sol byl míchán po dobu 1 hodiny a poté nanesen metodou spin-coating na ITO sklo. Deponované filmy byly sušeny při pokojové teplotě 24 hodin, žíhány v peci na 190 °C po dobu 2 hodin a následně žíhány ještě na 300, 350 a 400 °C další 2 hodiny. Vzorky žíhané při 300 °C byly amorfní. Při teplotách žíhání vyšších než 350 °C byla pozorována krystalizace filmů. Struktury s velikostí pórů menší než 10 nm bylo možné pozorovat při koncentracích F-127 menších než 0,06 g/ml. Vznikaly i struktury s většími kulovitými nebo tubulárními póry, a to při koncentracích surfaktantu větších než 0,08 g/ml. Film s koncentrací surfaktantu 0,1 g/ml vykazoval nejlepší elektrochromické vlastnosti. [34]

Autoři článku [35] syntetizovali nanostrukturované filmy z oxidu wolframového pomocí peroxowolframové kyseliny (PTA) a povrchově aktivní látky (PAL) PEG 400. Syntéza probíhala za pokojové teploty z PTA–PEG solu, Byl zkoumán vliv obsahu PEG 400 v prekursoru na strukturu a elektrochromní vlastnosti. Film složený ze solu z PTA a PEG:ethanolu v objemovém poměru 3:7 vykazoval amorfní strukturu s náhodně rozloženými póry. Film ve složení PTA a PEG:ethanolu 1:1 naopak vykazoval mezoporézní krystalickou nanostrukturu. Struktura zahrnovala jak kulovitá zrna, tak i zrna ve tvaru nanotyčinek. Film ze solu PTA a PEG:ethanolu 1:1 vykazoval lepší účinnost obarvení. Vydržel také více než 3 500 obarvovacích cyklů bez významné degradace. Díky vzájemně propojené nanokrystalické struktuře bylo možné pozorovat rychlé přepínání mezi bezbarvým a světle modrým stavem. Film složený z PTA a PEG:ethanolu 3:7 vykazoval degradaci již po 35 obarvovacích cyklech a nižší účinnost zabarvení.

Autoři článku [36] zkoumali vliv přídavku PEG400 a teploty žhánání na elektrochromní a strukturní vlastnosti. Filmy oxidu wolframového byly deponovány pomocí dip-coatingu na ITO skla. Jako prekurzor zde působila peroxowolframová kyselina, která byla připravena pomocí peroxidu vodíku, který byl pomalu přikapáván na práškový kovový wolfram. Z důvodu exotermní reakce probíhal tento proces v lázni o maximální teplotě 10 °C. Po přidání daného množství kyseliny octové a ethanolu byl získán světle žlutý až transparentní roztok PTA. Po 3 dnech (při pokojové teplotě) byl přidán PEG400 (objemový podíl 1–10) a vznikl komplex PTA/PEG, který byl deponován na ITO skla. Tato skla byla žhánána při teplotě 300 °C po dobu 1 hodiny. Při této teplotě byl oxid wolframový amorfni. Pro srovnání byly připravena i skla bez obsahu PEG. Při srovnání se skly bez PEG, modifikovaná skla vykazovala vyšší účinnost zabarvení, perfektní stabilitu v cyklech díky mezoporézní struktuře, která je dostatečně robustní na to, aby vydržela vložení a extrakci Li^+ iontů po 10 000 cyklů. Takováto struktura totiž funguje jako vyrovnávací vrstva při změně objemu způsobené vložním/odebráním iontů. Proto i film se může zmenšovat a zvětšovat, aniž by docházelo k degradaci v dlouhodobém elektrochromickém cyklování. Vzhledem k této skutečnosti se takto modifikovaná skla mohou použít zejména pro inteligentní okna.

3.2 Příprava WO_3 vrstev postupem top-down

Autoři článku [37] připravili tenké vrstvy oxidu wolframového z komerčně dostupného nanopoprášku WO_3 a polyethylen glykolu (PEG). Film byl připraven smícháním deionizované vody, PEG, celulóзовého polymeru a WO_3 prášku. Směs byla míchána, dokud nevznikla hladká pasta. Takováto pasta byla nanесena pomocí nanášecí čepce na ITO sklo a žhánána na 80 °C po dobu 15 minut. Po nanесení druhé vrstvy byl film kalcinován na 550 °C po dobu 90 minut a vznikl tak nanoporézní film. Připravené vrstvy poskytly vysoce reprodukovatelné a homogenní filmy. PEG sloužil jako pojivo mezi částicemi WO_3 a celulóзовý polymer sloužil ke zvýšení viskozity. SEM snímky takto připravených filmů vykazují při malém zvětšení bezchybnou porézní strukturu. Při větším zvětšení se ukazuje, že struktura se skládá z kuličkovitých částic WO_3 o velikosti 100–200 nm a jsou navzájem dobře propojeny. Tato krystalická nanoporézní struktura propojených částic WO_3 je důležitá pro získání velkého rozhraní mezi elektrolytem a filmem, kde dochází k účinnému přenosu elektronů. Bylo dosaženo vysoké výkonnosti při fotoelektrochemické oxidaci vody. Tohoto zlepšení bylo dosaženo přidáním Co^{2+} iontů do roztoku elektrolytu.

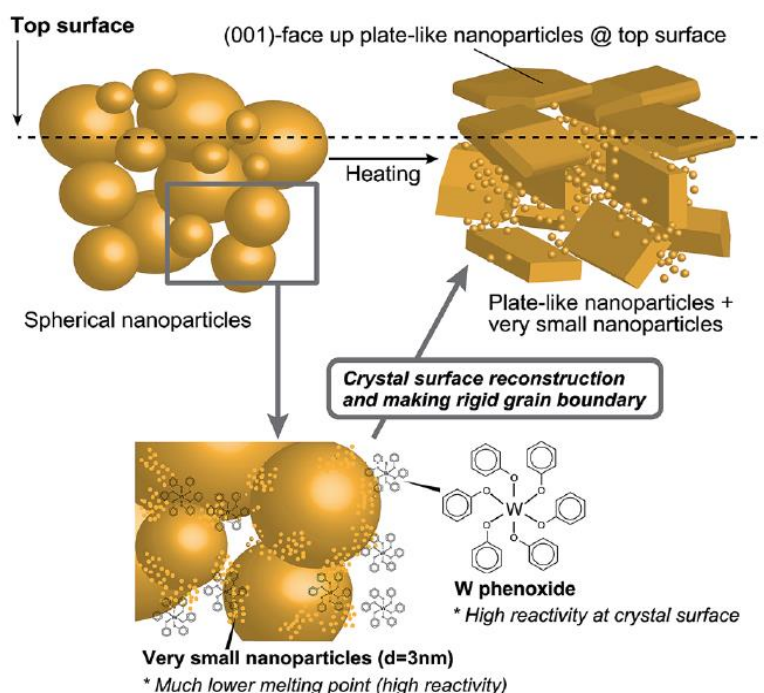


Obrázek 13: SEM analýza nanoporézní ITO/ WO_3 elektrody; a) hladká porézní síť, b) nanoporézní síť složená z kuličkových částic oxidu wolframového [37]

Disperzi, která obsahuje nanočástice lze připravit pomocí techniky pulzního laserového ozařování. Oxid wolframový byl rozdispergován pomocí ultrazvuku v ethylacetátu. Byl použit laser s vlnovou délkou 355 nm, který má energii fotonů 3,49 eV. Tento laser byl zvolen také proto, že energie emitovaných fotonů byla větší než šířka zakázaného pásu oxidu wolframového, který byl použit. Pevný oxid bylo možné rychle ohřát na tisíce Kelvinů (absorbováním energie), ale také bylo možné jej v krátkém čase také ochladit. Částice se začnou tavit nebo odpařovat při dopadu elektronů z laseru. Následně po vykonání pulzu se začnou znovu rekrytalizovat. Při ozáření laserem se roztok zbarvil na světle modrou barvu, ale po vypnutí laseru se barva roztoku změnila zpět na výchozí světle žlutou barvu. Touto metodou lze tedy připravit z mikročástic částice, které mají velikost nanometrů. [38].

3.3 „Brick and mortar“

Autoři článku [39] použili celkem inovativní přístup „brick and mortar“ neboli „cihla a malta“. V tomto případě byly nanočástice WO_3 připraveny mletím nanokrystalických prášků v isobutanolu za mokra s nebo bez roztoku toluenu fenoxidu wolframu jako zdroje wolframových iontů v disperzním inkoustu. Tato disperze obsahující WO_3 nanokrystaly a wolframové ionty se nazývala WO_3 NPS hybridní disperzní inkoust. PEG300 byl přidán k WO_3 disperznímu inkoustu v poměru 1:1. Tento inkoust byl nanesen na FTO sklo spin-coatingem. Filmy byly předežhřaty na 500 °C po dobu 5 minut. Toto bylo opakováno několikrát, aby se zvýšila tloušťka a poté se vzorky vypálily v peci na 550 °C po dobu 30 minut. Připravené fotoanody dosahovaly vysokých fotoproudů (3,04 mA/cm²) v 1 M H_2SO_4 při osvětlení přes FTO sklo. Tyto vysoké hodnoty byly způsobeny díky robustnímu propojení mezi nanočásticemi a zachování nanopórů. Propojení bylo vytvořeno přidáním fenoxidu wolframu a velmi jemně namletých částic, které byly získány mletím za mokra.



Obrázek 14: Schématické znázornění růstu krystalu pomocí NPS hybridního disperzního inkoustu [39]

Kompozitní film oxidu titaničitého–oxidu křemičitého s vysokým obsahem krystalické fáze TiO_2 s periodickou mezoporézní strukturou byly vyrobeny nízkoteplotním přístupem „cihla a malta“ autory článku [40]. Předem vytvořené krystaly oxidu titaničitého byly smíchány s povrchově aktivní látkou pokrytou sol-gelem SiO_2 , který byl použit jako strukturu řídící částice a jako chemické lepidlo. Při tvorbě struktury hrála roli povaha PAL. Při použití Pluronic P123 je tvorba struktury mezoporézního oxidu křemičitého značně narušena z důvodu přítomnosti částic. Při použití Pluronic P127, jehož molekuly jsou větší a jeho poly(ethylenoxidové) bloky jsou hydrofilnější a umožňují přípravu kompozitních mezoporézních struktur TiO_2 - SiO_2 . Tímto způsobem byly získány filmy s vysokým stupněm krystalinity, které lze získat při teplotách od 100 °C do 150 °C. Filmy byly použity jako aktivní vrstvy pro fotooxidaci NO. Výsledkem tohoto přístupu jsou periodické mezoporézní nanokompozity s fotokatalycky aktivními místy, které vedou k funkčním povlakům a jsou zpracovávány při nízkých teplotách. Díky tomu je přístup „cihel a malty“ velmi slibný pro přípravu krystalických funkčních povlaků za velmi mírných podmínek, které jsou dokonce přijatelné pro plastové podklady, a otevírá nové perspektivy pro výrobu nových mezoporézních krystalických kompozitních materiálů.



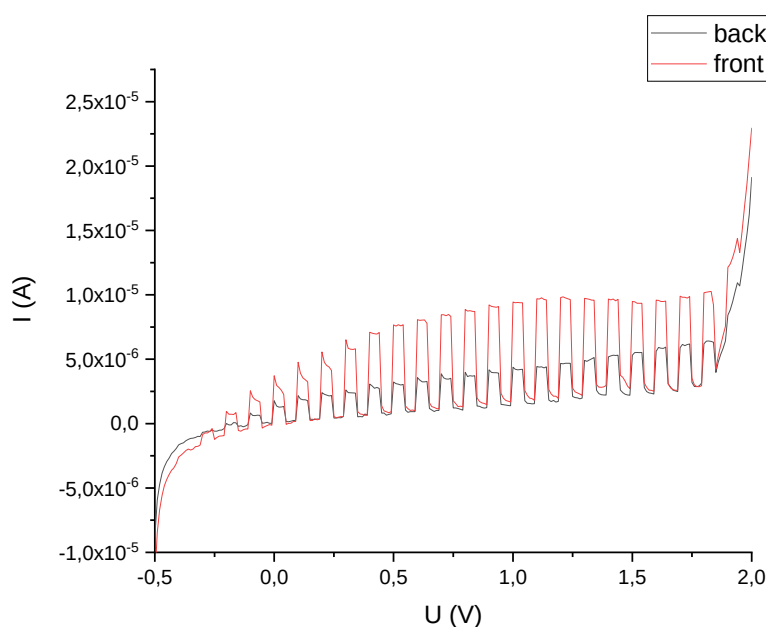
Obrázek 15: Formování nanokompozitního mezoporézního filmu TiO_2 - SiO_2 [40]

4 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

4.1 Lineární voltametrie, chronoampérometrie

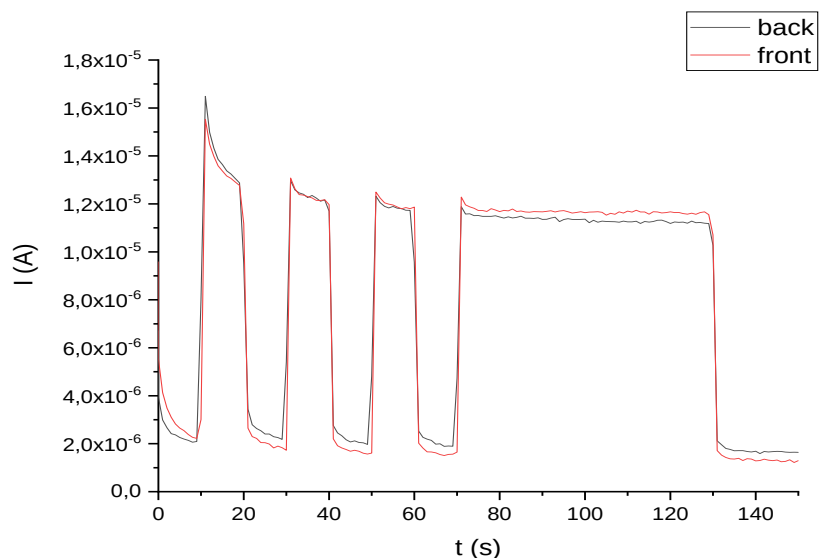
Voltametrie je elektroanalytická metoda, kdy se sleduje závislost proudu na potenciálu pracovní elektrody, která je vložena do elektrolytu. Potenciál je vkládán z vnějšího zdroje. U lineární voltametrie potenciál roste nebo klesá lineárně s časem. Záznam, který je výsledkem měření se nazývá voltamogram. [41]

Lineární voltametrii lze provádět při osvitu nebo za tmy. Při osvitu dochází k nárůstu procházejícího proudu. Tato křivka se označuje jako světelná. Při zatemnění aparatury nedopadá na vzorek žádné světlo a dochází ke snížení proudu. Tato křivka se označuje jako temnostní. Při měření temnostní i světelné křivky zároveň během jednoho měření se využívá tzv. chopping. Při tomto způsobu měření je vzorek zatemňován a osvětčován v určitém intervalu. Dochází tak k zaznamenávání v podobě obalových křivek. Vrelní odpovídá světelné fázi a spodní temnostní fázi. [24]



Obrázek 16: Příklad výsledného grafu choppované lineární voltametrie při přímém osvitu vrstvy (front) a zadním osvitu (back) vrstvy přes podložku

Chronoampérometrie je speciální druh voltametrie, kdy se zaznamenává závislost proudu na čase. Napětí je zvoleno tak, aby procházel limitní proud. Při měření fotokatalytické aktivity je využito stavu, kdy vzorek není ozařován (tma) a kdy je ozařován (světlo). Měření probíhá tak, že se tyto dva stavy pravidelně střídají. [42]



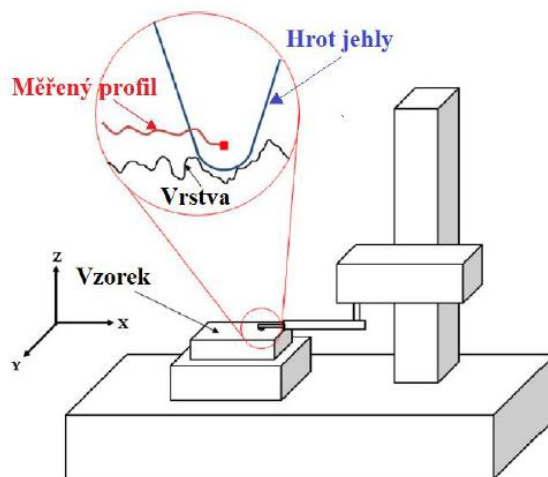
Obrázek 17: Příklad výsledného grafu chronoampérometrického měření při předním osvitu (front), kdy se svítí přímo na vrstvu a při zadním osvitu (back), kdy se svítí na vrstvu přes podložku (FTO sklo)

4.2 Profilometrie

Profilometrie je jednoduchá metoda, která se využívá k analýze povrchů materiálu. Touto metodou je možné vyhodnotit drsnost povrchu a změřit jeho tloušťku. Profilometrie se dělí na dva základní typy: kontaktní a bezkontaktní.

Kontaktní profilometrie používá diamantovou jehlu, která se pohybuje po povrchu materiálu a je přitlačena k povrchu danou silou. Přístroj zaznamenává vertikální pozici jehly v závislosti na horizontální poloze. U vzorků s nízkou mechanickou odolností může docházet k poškození povrchu po kontaktu hrotu jehly se vzorkem.

Principem bezkontaktní metody je zaznamenávání povrchu pomocí paprsku. Nejčastěji pomocí laseru, díky kterému je zaznamenán profil vzorku. Tato metoda není vhodná pro transparentní nebo zrcadlicí se vzorky, jelikož může docházet k chybám v důsledku optických jevů. [43] [44]



Obrázek 18: Schéma kontaktního profilometru [45]

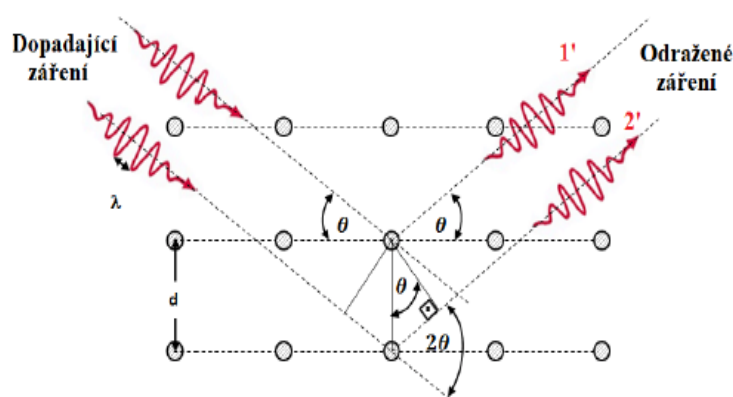
4.3 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je výkonná nedestruktivní metoda, s jejíž pomocí jsou charakterizovány krystalické materiály. Rentgenové paprsky generované ve zdroji interagují s daným vzorkem. Z katody vylétávají elektrony, které jsou urychleny a dopadají na anodu. Tady se část energie elektronů vyzáří jako primární rentgenový paprsek. Při dopadu primárního paprsku na vzorek částečně dochází k jeho průchodu do krystalické mřížky, následně k absorpci, a nakonec k emisi sekundárního rentgenového paprsku, který je zachycován pomocí detektoru.

Během měření se synchronizovaně otáčí vzorek i detektor. Zaznamenává se tedy intenzita dopadajícího paprsku v závislosti na úhlu otočení. V určitých pozicích dochází ke konstruktivní interferenci mezi sekundárními paprsky, které jsou emitovány v různých vrstvách krystalové mřížky. Maximum interference paprsků nastává v případě, kdy jejich dráhový rozdíl se rovná celému násobku vlnové délky dopadajícího paprsku. Dráhový rozdíl paprsků 1' a 2' je roven $2d \sin \theta$. Jev tedy nastává, když je splněna podmínka – Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (8)$$

kde d je vzdálenost vrstev a θ je úhel, který svírá paprsek s rovinou v mřížce krystalu. [46]



Obrázek 19: Rentgenová difrakce [47]

4.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza patří mezi nejjednodušší základní metody termické analýzy. Studuje změny systému, mezi které se řadí například hmotnost, objem, vodivost nebo zvýšení či snížení energie. Tyto vlastnosti jsou studovány jako funkce teploty. Výsledkem takového měření jsou termogravimetrické křivky, které znázorňují závislost úbytku hmotnosti na čase nebo teplotě. Informují nejen o průběhu tepelného rozkladu a stálosti vzorku, ale i o produktech rozkladu.

Lze zvolit v jaké atmosféře bude analýza probíhat. Běžně je používán vzduch jako oxidační atmosféra. Jako redukční atmosféra je využíván vodík a pro reakce, kde je potřeba inertní atmosféra je využíván argon nebo dusík. [48]

5 CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části bylo prostudování současného stavu o využití fotoanod s vrstvou oxidu wolframového připravených způsobem bottom-up, top-down i vcelku inovativním postupem „brick and mortar“, který je kombinací těchto dvou postupů výroby. Praktická část této diplomové práce se zabývala návrhem a optimalizací kapalně formulace pro depozici vrstev oxidu wolframového kombinací přístupu top-down a bottom-up. Dále bylo cílem prostudovat depozice vrstev oxidu wolframového materiálovým tiskem a také prostudování elektrických vlastností připravených fotoanod pomocí prodloužené choppované lineární voltametrie. Všechna měření probíhala při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$ v 0,1 M kyselině chloristé.

Provedená literární rešerše ukázala, že WO_3 vrstvy je možné připravit jak technikami top-down, tak i bottom-up. Podařilo se však najít jeden jediný článek, který zmiňuje techniku „brick and mortar“ pro WO_3 vrstvy, a proto bylo využito tohoto kombinovaného postupu. Bylo využito předchozích znalostí našeho laboratorního týmu. K dispozici byla acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA) a zároveň byly dostupné práce na mletí WO_3 . Proto bylo toto spojeno dohromady a byl využit postup „brick and mortar“ se semletými nanočásticemi (cihla) a APTA (rozpustný prekurzor) ve formě pojiva.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Chemikálie a použítá zařízení

6.1.1 Chemikálie

- Destilovaná voda
- Oxid wolframový, Sigma Aldrich
- Isobutanol, PENTA s.r.o
- Wolfram, Merck spol. s.r.o.
- Peroxid vodíku 32% p.a., PENTA s.r.o
- Kyselina chloristá 60%, Merck spol. s.r.o.
- Kyselina octová, Merck spol. s.r.o.
- Hexanol, Sigma Aldrich
- Neodisher® LM3, Dr. Weigert

6.1.2 Přístroje a příslušenství

- Analytické váhy Sartorius
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25 l Powersonic
- Automatické pipety
- Laboratorní sklo
- Křemenná kyveta pro UV 15 x 40 x 70 mm
- Laboratorní pec Elsklo
- Magnetické míchadlo LabEgg
- Profilometr Bruker Detak XT
- Vsádkový fotochemický reaktor
- UV lampa Sylvania Lynx S11W
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- Skleněné mlecí kuličky, průměr 1 mm
- Radiometr Gigahertz-Optic X97 s čidlem pro měření UV 315—400 nm
- Materiálová tiskárna Dimatix

6.1.3 Software

- Microsoft Office Word 2016
- Microsoft Office Excel 2016
- OriginPro verze 2019b
- Vision 64
- Vachar T 2.0

6.2 Příprava tenkých vrstev WO₃

6.2.1 Příprava disperze WO₃ v isobutanolu

Mletou směsí byla 20% disperze WO₃ v isobutanolu. Do 150 ml kádinky bylo vloženo 11,2 g částic WO₃, 56 ml isobutanolu a 45 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Sestavený kulový mlýn byl zapnut na 850 ot./min a ponechán 96 hodinám mletí. Po skončení mletí byla disperze přelita přes silonové síto do reagenční láhve a uschována k dalšímu použití.

6.2.2 Tištění disperze na FTO skla

FTO skla byla očištěna v Neodisheru ultrazvukem a opláchnuta v destilované vodě a v 1% abezonu a následně usušena vzduchem. Kompozice pro tisk byla vytvořena smícháním 2 ml 20% disperze WO₃ a 2 ml hexanolu. Z takto připravené kompozice byly odebrány 2 ml a vstříknuty do cartridge. Na vyčištěná FTO skla byly tisknuty 2 vrstvy kompozice (1 cm²) pro měření závislosti fotoproudu na teplotě sintrování a následně vzorky s 1–5 vrstvami (2x1,5 cm²) kompozice pro měření závislosti fotoproudu na vloženém napětí. Poté byla všechna skla vypálena po dobu 30 minut na 300 °C v peci.

6.3 Příprava vrstev acetylované peroxowolframové kyseliny (APTA)

6.3.1 Příprava APTA

Do baňky s plochým dnem bylo nasypáno 10,4 g práškového wolframu. Baňka byla upevněna na stojan a vložena do ledové lázně, kde byla udržována teplota 10 °C. V kádince bylo smícháno 64 ml 30% peroxidu vodíku s 6,4 ml destilované vody. Tento roztok byl pomalu přikapáván na práškový wolfram. Po přikapání veškerého peroxidu s destilovanou vodou byl wolfram přefiltrován a byl získán bezbarvý roztok peroxowolframové kyseliny (PTA). Tento roztok byl refluxován v přítomnosti 98% kyseliny octové po dobu 48 hodin při 55 °C. Výsledný nažloutlý roztok byl vakuově odpařen a vznikla tak prášková acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA).

6.3.2 Tištění APTA

FTO skla byla vyčištěna pomocí Neodisheru v ultrazvuku, opláchnuta v destilované vodě a poté i v 1% abezonu a usušena. Kompozice pro tisk byla vytvořena smícháním 0,6 g APTA s 2,4 g isobutanolu (20% roztok APTA) a přidáním 1 ml hexanolu. Z této kompozice byly odebrány 2 ml a vstříknuty do cartridge. Na čistá skla byly tisknuty 2 vrstvy kompozice (1 cm²) pro měření závislosti fotoproudu na teplotě sintrování a následně vzorky s 1–5 vrstvami (2x1,5 cm²) kompozice pro měření závislosti fotoproudu na vloženém napětí. Následně byla všechna skla vypálena na 500 °C 30 minut v peci.

6.4 Příprava vrstev směsi APTA a WO₃

6.4.1 Příprava směsi APTA a WO₃

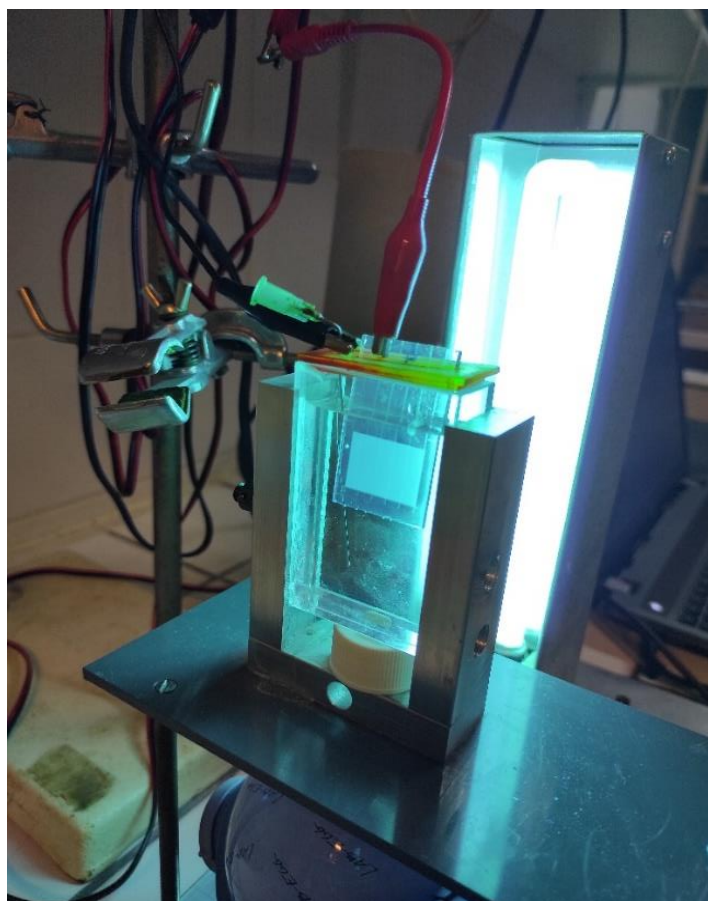
Z připravené 20% disperze WO₃ a 20% roztoku APTA byla připravena ovrstvovací kompozice tak, že bylo nejdříve smícháno 0,4 g práškové APTA s 1,6 g isobutanolu. Tato směs byla rozpuštěna při 60 °C. Po rozpuštění byly k této směsi přidány 2 g 20% suspenze WO₃.

6.4.2 Tištění směsi APTA a WO_3

FTO skla byla vyčištěna pomocí neodisheru v ultrazvuku, opláchnuta ve vodě a poté v 1% abezonu a usušena. Kompozice pro tisk byla vytvořena smícháním vytvořené směsi a hexanolu v poměru 1:1. Na připravená skla byly tisknuty 2 vrstvy kompozice (1 cm^2) pro měření závislosti fotoproudu na teplotě sintrování a následně vzorky s 1–5 vrstvami ($2 \times 1,5 \text{ cm}^2$) kompozice pro měření závislosti fotoproudu na vloženém napětí. Poté byla všechna vypálena na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 minut v peci.

6.5 Fotoelektrochemické měření

Měření probíhalo v reaktoru, který se skládal z křemenné kyvety, která obsahovala 0,1 M kyselinu chloristou a byla míchána magnetickým míchadlem. Do této kyvety bylo vložen článek složený z FTO (fluorine tin oxide) skla s danou natištěnou kompozicí (fotoanoda) a jako katoda zde vystupovala jehla z nerezové oceli. Článek byl spojen s jednosměrným napětím a ozařován UV lampou. Lineární choppovaná voltametrie byla měřena tak, že bylo nastaveno rozmezí hodnot pro vkládané napětí a v daném kroku se UV lampa odkrývala a zakrývala, aby byla získána světelná i temnostní proudová odezva. Data byla zaznamenána pomocí programu Vachar T 2.0 a následně vyhodnocena.



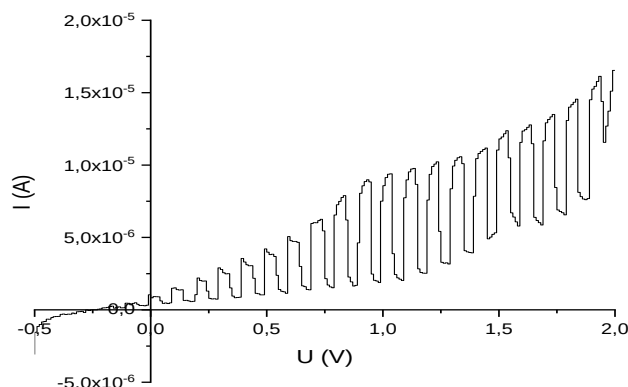
Obrázek 20: Aparatura fotoelektrochemického měření, která se skládá z: křemenné kyvety s 0,1 M HClO_4 , která se míchá pomocí magnetického míchadla; článku spojeného se stejnosměrným napětím (jako fotoanoda zde vystupuje vrstva částic, APTA nebo směs na FTO skle, jako protielektroda vystupuje nerezová jehla); UV lampy

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Částice WO_3

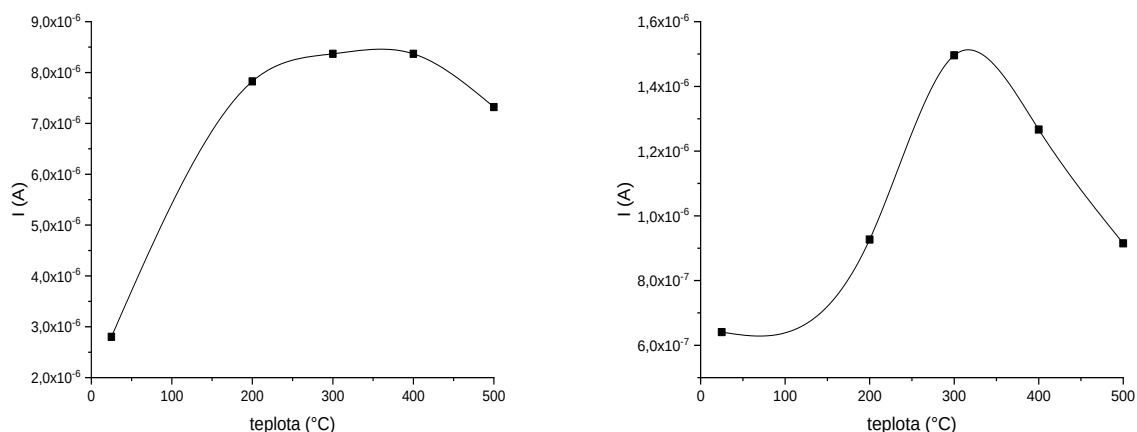
7.1.1 Určení teploty sintrování

Experimentální práce byla zahájena určením teploty sintrování částicové vrstvy. Výsledek měření fotoproudu v závislosti na vloženém napětí shrnuje Obrázek 21. Měření bylo provedeno pro teploty: 25, 200, 300, 400 a 500 °C.



Obrázek 21: Příklad lineární choppované voltametrie (dvě vrstvy, 1 cm^2) pro vzorek vypálený v peci na 300 °C. Měření probíhalo v 0,1 M HClO_4 a při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$.

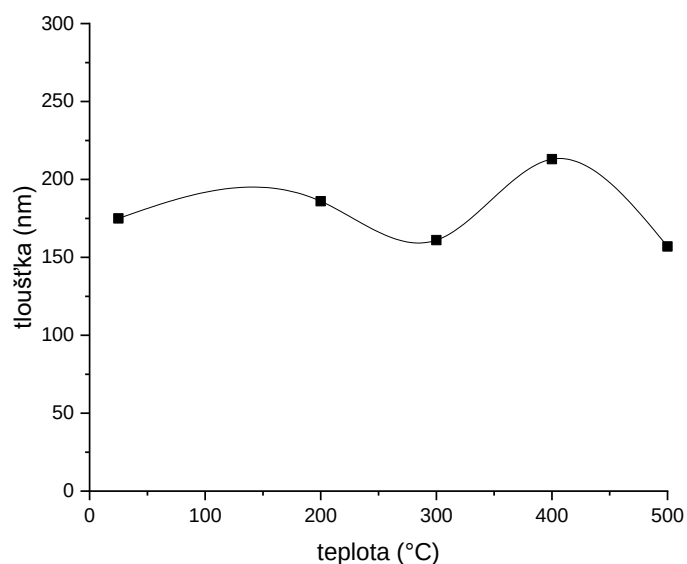
Analýzou z Obrázku 21 bylo možné získat závislost hodnot fotoproudu na teplotě sintrování. Protože byl průběh křivky při 1 V velmi podobný, bylo vyhodnocení provedeno i pro 0,1 V, kde již bylo možné pozorovat rozdíly v počátečním „on setu“. Výsledky shrnuje Obrázek 22.



Obrázek 22: Grafy závislosti fotoproudu na různých teplotách získané vyhodnocením choppované lineární voltametrie při 1 V (vlevo) a při 0,1 V (vpravo). Standardně se vzorky vyhodnocují při 1 V, ale jelikož z grafu nebylo zcela jasné, při které teplotě je fotoproud nejvyšší, bylo nutné přistoupit k vyhodnocení i při 0,1 V (vpravo), z něž už bylo jasné, že nejvyššího fotoproudu bylo dosaženo při teplotě výpalu na 300 °C. Vzorky (2 vrstvy, 1 cm^2) byly měřeny v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$.

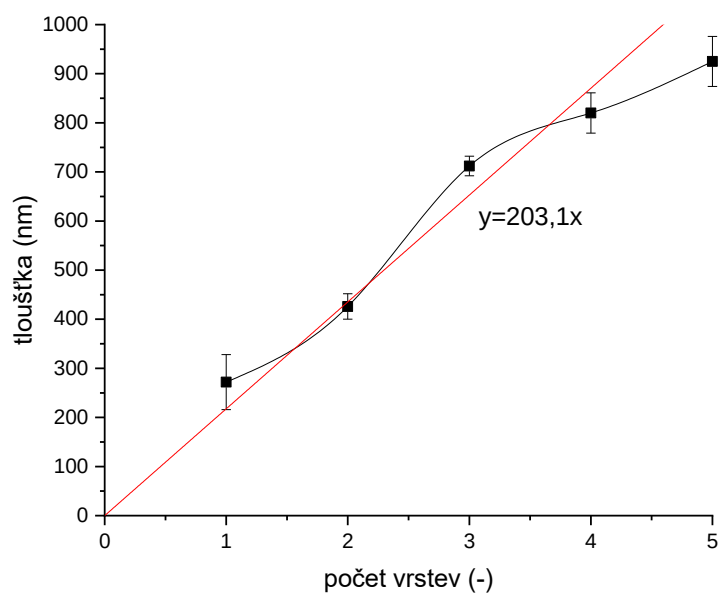
7.1.2 Tloušťka vrstvy

Po změření fotoproudu v závislosti na napětí byly změřeny tloušťky nanesené kompozice (2 vrstvy, 1 cm^2) v závislosti na teplotě sintrování. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny na Obrázku 23. Je evidentní, že tloušťka vrstev se s teplotou výpalu systematicky nemění, což je způsobeno čistě minerální povahou použité suspenze.



Obrázek 23: Profilometrickým měřením byly zaznamenány tloušťky namletých částic oxidu wolframového (dvě vrstvy, 1 cm^2), které byly sintrovány v peci na dané teploty. Profil byl zaznamenán jako rozdíl mezi substrátem a nanesenou vrstvou.

Po rozhodnutí, že nejlepší teplotou sintrování je $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (zjištěno z výsledných fotoproudů v závislosti na napětí), bylo přikročeno k tisku vrstev (1–5). Kompozice byla tištěna na materiálové tiskárně na FTO sklo s pětielektrodovým systémem, který je vyobrazený na Obrázku 25. Po vytištění a sintrování byly měřeny tloušťky vrstev pomocí profilometrického měření. To, že se tloušťka s každou vrstvou zvyšovala bylo potvrzeno, jak lze vidět na Obrázku 24.



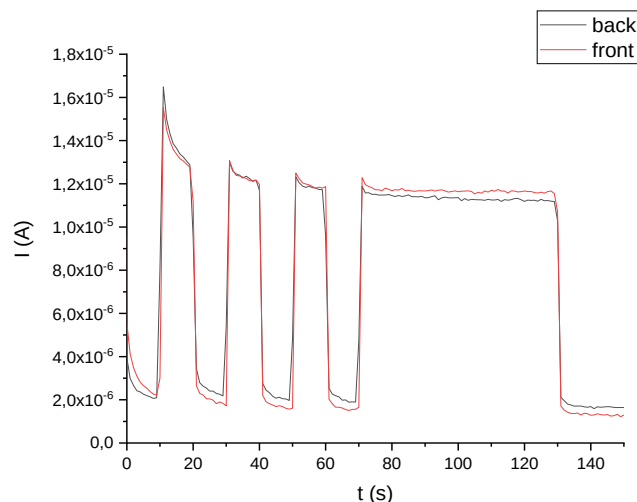
Obrázek 24: Pomocí profilometrického měření byla určena průměrná hodnota tloušťky vrstev (1–5) po vypálení v peci na 300 °C. Profil byl zaznamenán jako rozdíl mezi substrátem a nanesenou vrstvou.



Obrázek 25: Ukázka pětielektrodového systému, na kterém jsou natištěny tři vrstvy kompozice namletých částic.

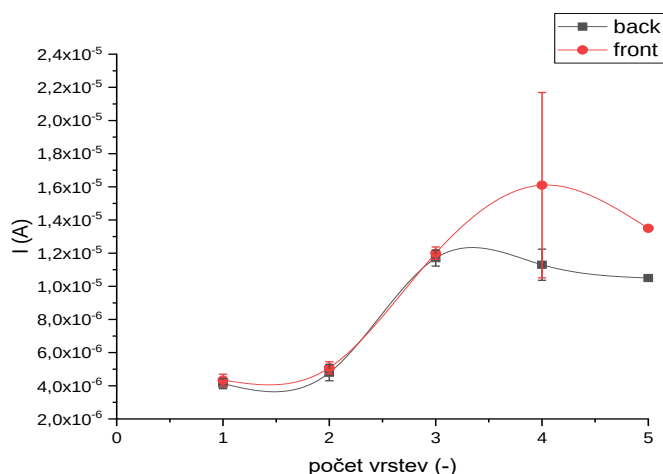
7.1.3 Chronoampérometrie

Následně bylo přistoupeno k chronoampérometrickému měření pro 1–5 vrstev, protože při lineární choppované voltametrii bez zpoždění docházelo ke tvorbě významných transientních proudových pulsů, které způsobovaly, že „zuby“ v choppovaných voltametrických záznamech byly deformované překmity. Na začátku chronoampérometrického měření lze pozorovat vysoký potenciál, který se následně snižuje a saturuje se. Příklad chování vzorku 3 vrstev, 3. elektrody je vyobrazen na Obrázku 26.



Obrázek 26: Typický příklad chování vzorku 3 vrstev, 3. elektrody z pětielektrodrového systému při chronoampérometrickém měření. Hodnoty byly vždy vyhodnoceny z úseku 100–120 sekund a jsou vyneseny v následujícím grafu pro daný počet vrstev. Vzorky byly měřeny v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$.

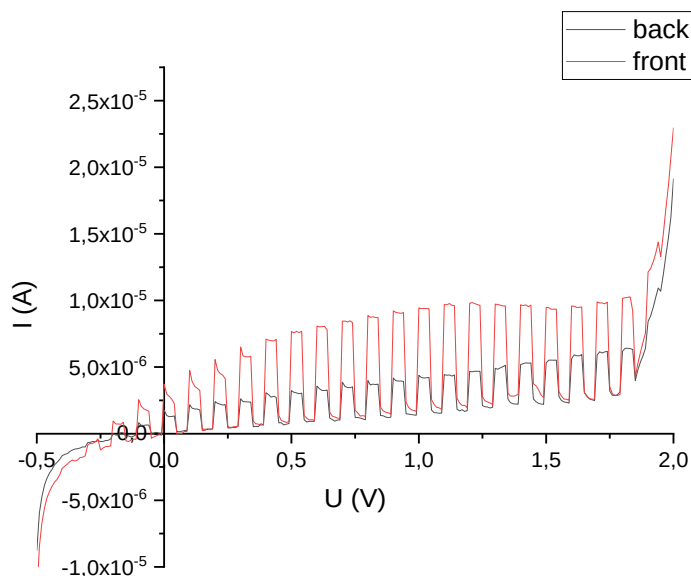
Měření bylo provedeno pro všechny vrstvy (1–5). Výsledný graf vytvořený z průměrných hodnot z úseku 100–120 sekund je zobrazen na Obrázku 27.



Obrázek 27: Vyhodnocení pomocí průměrných hodnot chronoampérometrického měření z úseku 100–120 sekund pro pětielektrodrový systém (1–5 vrstev). Měření probíhalo při předním (ze strany vrstvy) i zadním (přes FTO sklo) osvitu v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$.

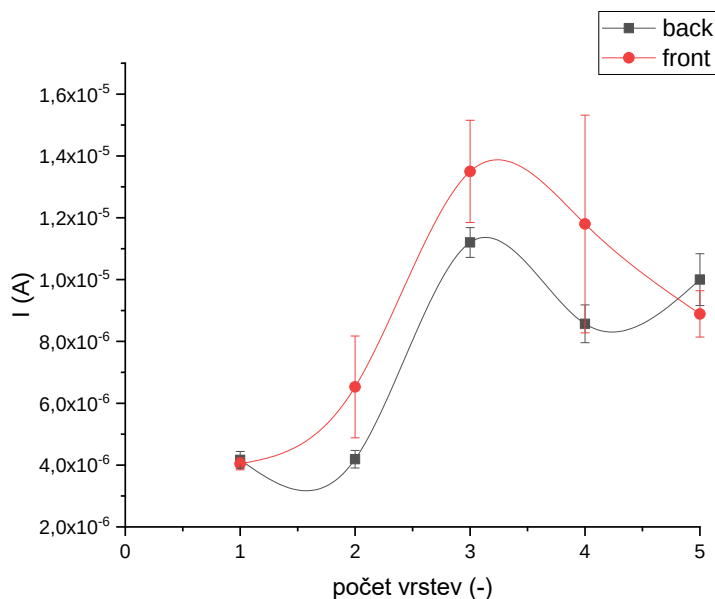
7.1.4 Prodloužená choppovaná lineární voltametrie

Obrázek 26 ukazuje, že je velký překmit na začátku měření, což může ovlivnit hodnoty naměřené při lineární skenovací voltametii. Proto bylo při měření každé hodnoty zařazeno zpoždění 1 s, čímž se eliminovaly transientní proudy na samém začátku pulsu. Dále se již pracovalo s prodlouženou choppovanou lineární voltametii, kde se již tvoří pravoúhlé „zuby“ ve světelné i temnostní křivce, jejíž ukázkou lze vidět na Obrázku 28.



Obrázek 28: Typické chování vzorku 2 vrstev, 2. elektroda z pětielektrodového systému při prodloužené lineární choppované voltametii. Počáteční hodnota byla vyloučena a lze pozorovat pravoúhlé „zuby“, které se při rychlejší lineární choppované voltametii netvořily. Proto při dalších měřeních byla využita rovnou prodloužená choppovaná lineární voltametrie.

Na Obrázku 29 je vyobrazen graf s vyhodnocením prodloužené lineární choppované voltametrie všech vrstev (1–5). Z obrázku lze vidět, že nejlepší fotoproudovou odezvu vykazují 3 vrstvy, a to jak při předním, tak i při zadním osvitu. Data byla vyhodnocována při 1 V, jelikož se při této hodnotě vyvinulo stabilní plato, což lze pozorovat i na Obrázku 28.

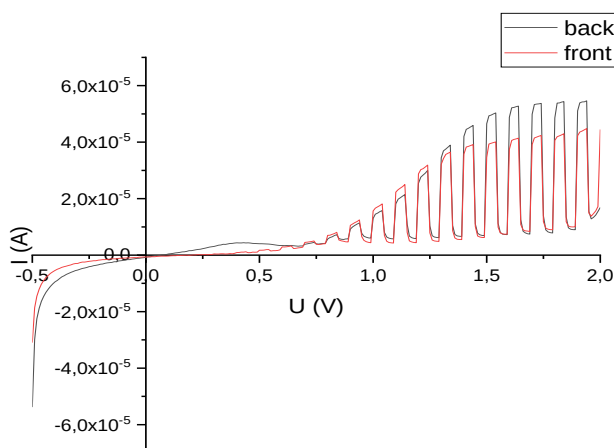


Obrázek 29: Vyhodnocení pomocí průměrných hodnot měření v pětielektrodeovém systému pro daný počet vrstev (1–5) pomocí prodloužené choppované lineární voltametrie. Hodnoty byly zaznamenány pro 1 V, jelikož se již od začátku měření krásně vyvíjí plato. Měření byla prováděna při předním i zadním osvitu v 0,1 M HClO₄ při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm².

7.2 Acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA)

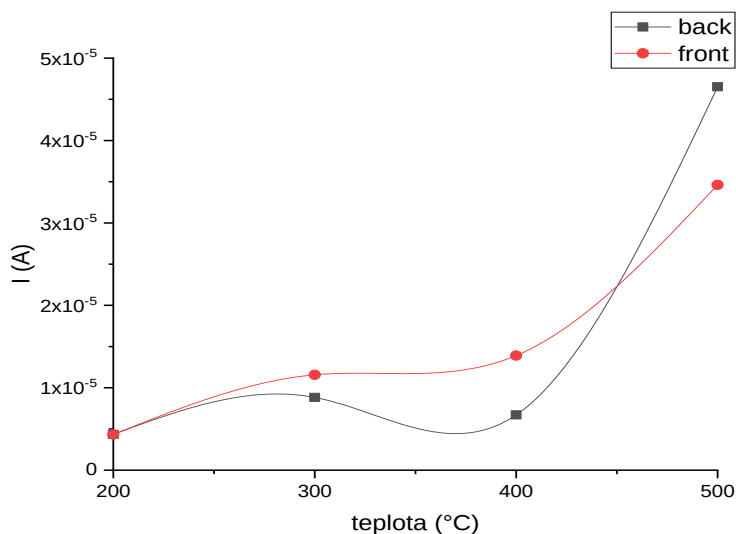
7.2.1 Určení teploty sintrování

Druhou tištěnou kompozicí byla acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA). Nejdříve bylo nutné určit její teplotu sintrování. Výsledek závislosti fotoproudu na vloženém napětí ukazuje Obrázek 30. Měření bylo provedeno pro teploty 200, 300, 400 a 500 °C.



Obrázek 30: Vybraný příklad prodloužené lineární choppované voltametrie vzorku (dvě vrstvy, 1 cm²) vypáleného v peci na 500 °C. Měření probíhalo v 0,1 M HClO₄ a při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm². Záznam byl proveden pro přední (ze strany vrstvy) i zadní (přes FTO sklo) osvit.

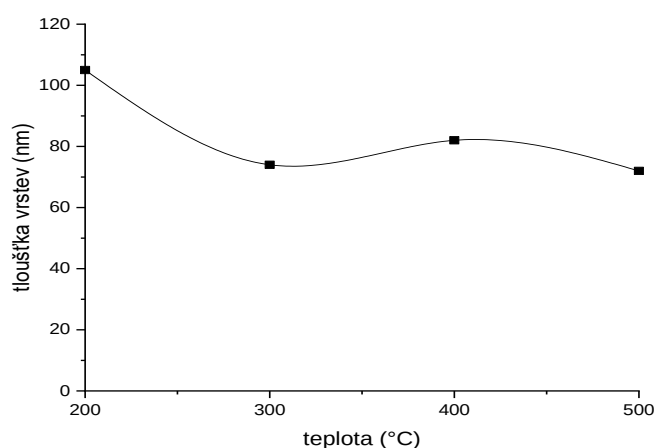
Z Obrázku 30 bylo možné získat závislost hodnot fotoproudu na teplotě sintrování. Hodnoty byly do grafu vyneseny při 1,5 V pro všechny teploty. Výsledky, ze kterých lze konstatovat, že nejlepší teplota výpalu je 500 °C, shrnuje Obrázek 31.



Obrázek 31: Výsledný graf závislosti fotoproudu natištěné kompozice APTA (dvě vrstvy, 1 cm²) vypálené na různé teploty. Byly vyneseny hodnoty při 1,5 V, jelikož v 1,5 V se tvoří plato. Následně bylo vypáleno 1–5 vrstev na nejlepší teplotu: 500 °C. Vzorky byly měřeny v 0,1 M HClO₄ při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm² z obou stran osvitů.

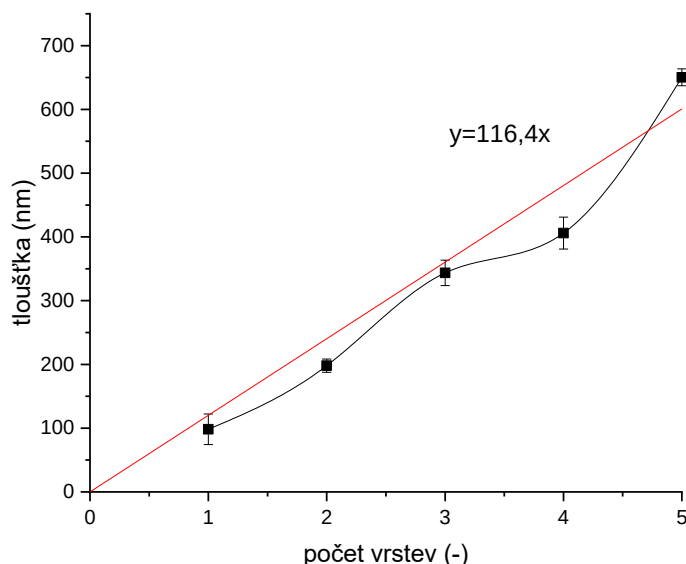
7.2.2 Tloušťky vrstev

Dále bylo nutné zjistit, co se s danou kompozicí děje při jednotlivých teplotách sintrování. Obrázek 32 ukazuje, že se zvyšující se teplotou tloušťka vrstvy významně klesá. To lze přičíst na vrub rozkladu organické složky (acetátové skupiny) v APTA. Toto bylo potvrzeno i pomocí TGA měření, které je zobrazeno na Obrázku 36.



Obrázek 32: Profilometrickým měřením byly zaznamenány tloušťky APTA (dvě vrstvy, 1 cm²), které byly vypáleny v peci na dané teploty. Profil byl zaznamenán rozdílem mezi substrátem a nanesenou vrstvou.

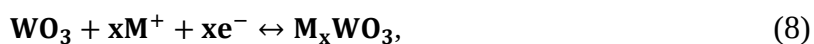
Jak je z Obrázku 32 jasné vidět, tloušťka s teplotou klesá. Nicméně při tisku 1–5 vrstev i tak nastává to, že se tloušťka s každou další vrstvou zvyšuje. Jako v případě částic oxidu wolframového na Obrázku 24.

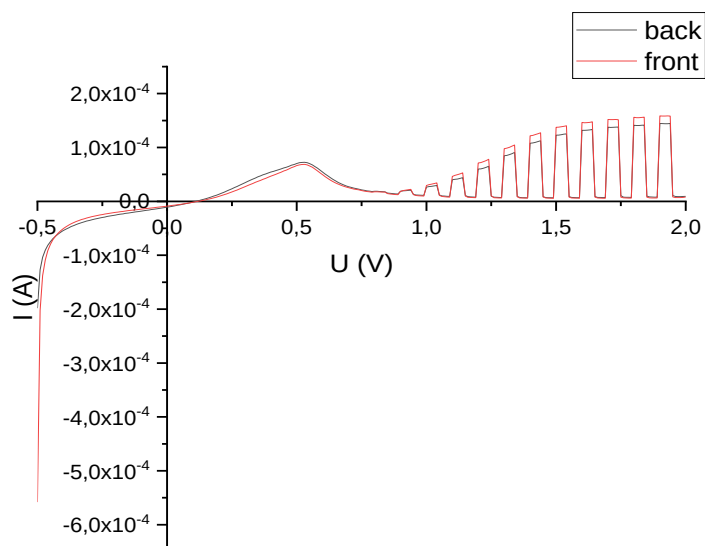


Obrázek 33: Pomocí profilometrického měření byla určena průměrná hodnota tloušťky vrstev (1–5) po vypálení v peci na 500 °C. Profil byl zaznamenán jako rozdíl mezi substrátem a nanesenou vrstvou.

7.2.3 Prodloužená choppovaná lineární voltametrie

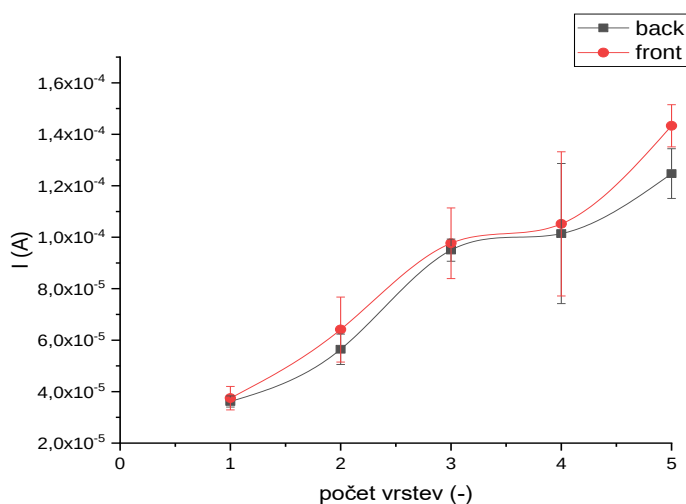
Na Obrázku 34 lze pozorovat typické chování vzorku 5 vrstev, 3. elektrody při prodloužené lineární choppované voltametrii. Na začátku křivky (0,25–0,75 V) je možné pozorovat, že se tvoří „bříško“. Teprve po navýšení vloženého potenciálu nad 0,8 V se v proudovém záznamu objevuje odezva choppovaný osvit. Z toho lze usuzovat, že v oblasti nižších potenciálů byla vrstva zredukována do nižších oxidačních stavů při souběžné interkalaci H^+ kationtů a vznikem charakteristického modrého zabarvení. V oblasti nad 0,8 V se vrstva reoxiduje zpět na WO_3 , což je doprovázeno odbarvením a generací fotoproudu při ozáření.





Obrázek 34: Příklad chování vzorku 5 vrstev, 3. elektrody z pětielektrodového systému při prodloužené lineární choppované voltametrii. Při počátečních hodnotách se vytváří „bříško“ (zbarvení). Následně záznam pokračuje jako typická prodloužená choppovaná lineární voltametrie. Měření probíhalo v 0,1 M HClO₄ při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm² z obou stran osvitů.

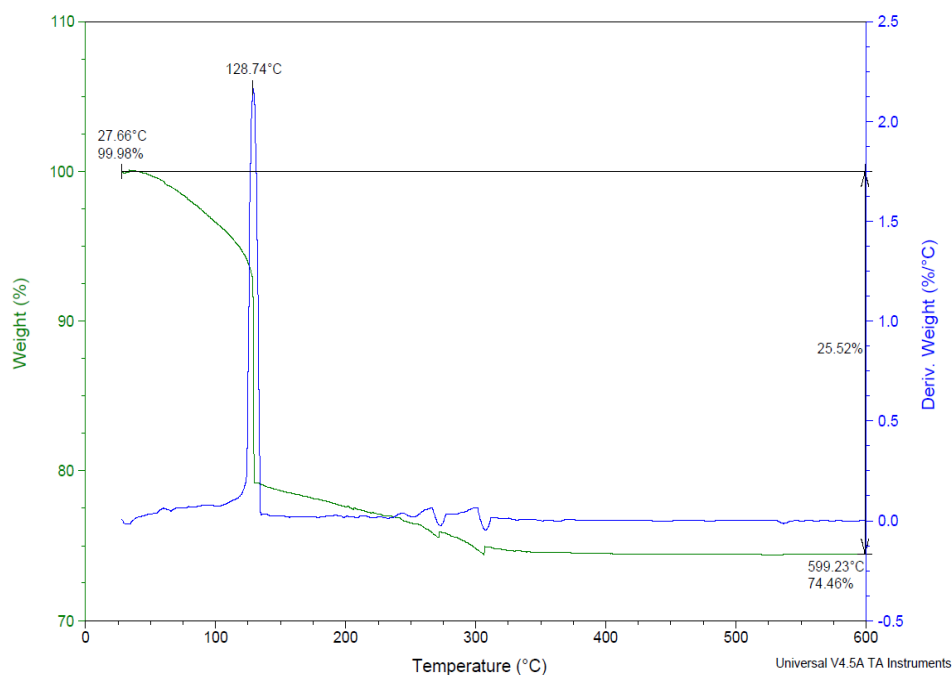
Obrázek 35 znázorňuje graf s vyhodnocením prodloužené lineární choppované voltametrie všech vrstev (1–5). Z grafu je možné usoudit, že nejlepší fotoproudovou odezvu je možné pozorovat u 5 vrstev. Fotoproudy s každou další vrstvou narůstají, což je možné pozorovat u obou způsobů osvitů. Data byla vyhodnocována při 1,5 V, jelikož se při této hodnotě vyvinulo stabilní plato. Toto je vidět i na Obrázku 34.



Obrázek 35: Vyhodnocení pomocí průměrných hodnot měření v pětielektrodovém systému (1–5 vrstev) pomocí prodloužené choppované lineární voltametrie. Hodnoty byly vyneseny při 1,5 V, jelikož se zde tvořilo plato. Měření byla prováděna při předním i zadním osvitu v 0,1 M HClO₄ při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm².

7.2.4 Termogravimetrická analýza APTA

Pro zjištění, co se děje s APTA při různých teplotách byla použita termogravimetrická analýza, jejíž výsledek je zobrazen na Obrázku 36.

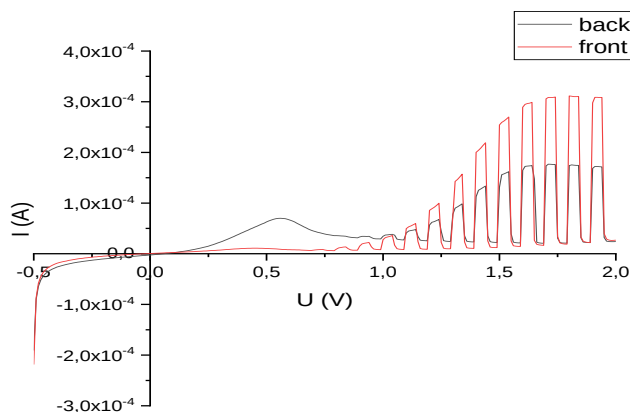


Obrázek 36: Záznam z termogravimetrické analýzy APTA.

7.3 Směs částic WO_3 a acetylované peroxowolframové kyseliny (APTA)

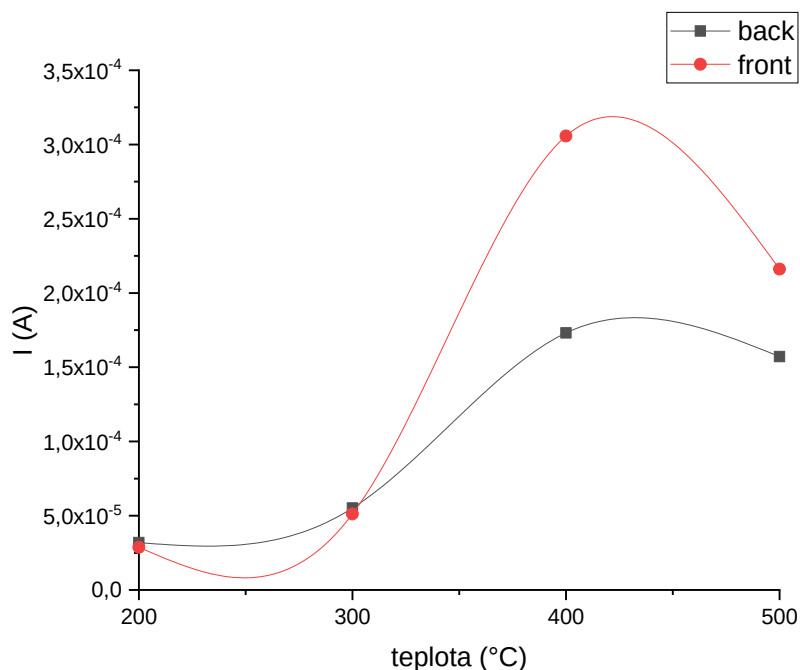
7.3.1 Určení teploty sinterování

Poslední tištěnou kompozicí byla směs namletých částic oxidu wolframového a APTA. Stejně jako u předchozích kompozic, bylo důležité najít nejlepší teplotu sinterování. Příklad závislosti fotoproudu na vloženém napětí je zobrazen na Obrázku 37.



Obrázek 37: Graf lineární choppované voltametrie vzorku směsi namletých částic a APTA (dvě vrstvy, 1 cm^2) vypáleného v peci na 400°C měřeného v $0,1 \text{ M HClO}_4$ a při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$. Záznam byl proveden pro přední (ze strany vrstvy) i zadní (přes FTO sklo) osvit.

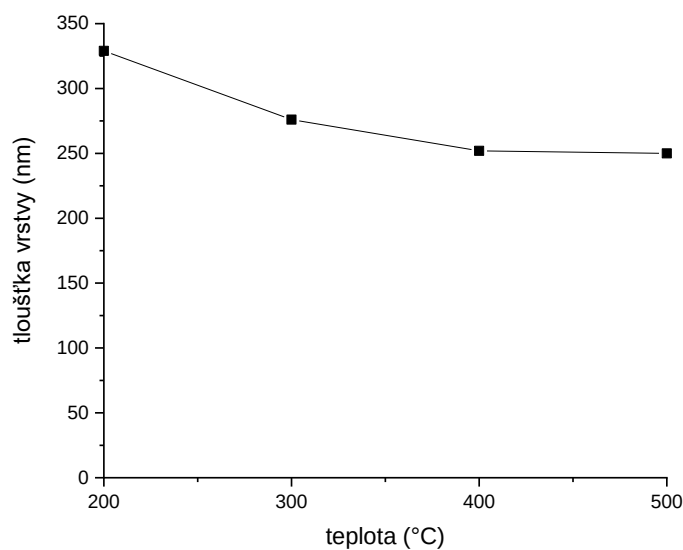
Měření, jehož ukázka je zobrazena na Obrázku 37 byla provedena pro všechny teploty (200, 300, 400 a 500 °C). Výsledek těchto měření je vyobrazen na Obrázku 38 a lze z něj usoudit, že jako nejlepší teplota sinterování se ukázala teplota 400 °C. Hodnoty byly vyneseny do grafu při 1,7 V, kdy se tvořilo stabilní plato.



Obrázek 38: Výsledný graf závislosti fotoproudu natištěné kompozice (dvě vrstvy, 1 cm^2) vypálené na různé teploty. Byly vyneseny hodnoty při 1,7 V, jelikož v 1,7 V nastávalo maximum. Následně 1–5 vrstev bylo vypáleno na nejlepší teplotu 400 °C. Vzorky byly měřeny v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$ z obou stran osvitů

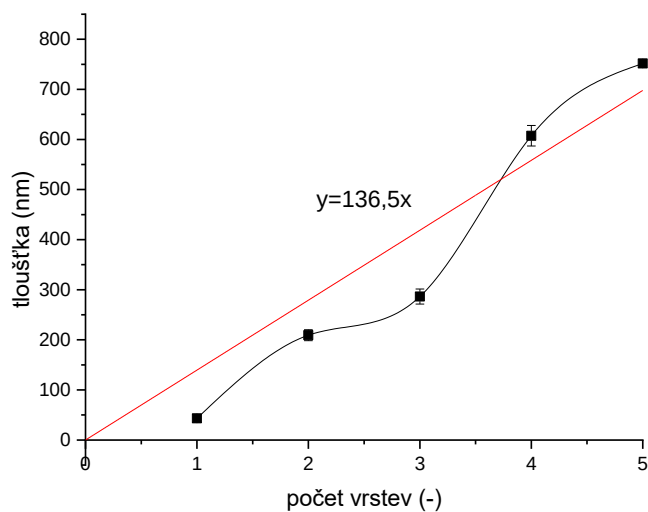
7.3.2 Tloušťky vrstev

Následně byla pomocí profilometru zkontrolována tloušťka vzorků (2 vrstvy, 1 cm^2) vypálených na dané teploty. Obrázek 39 ukazuje výsledné hodnoty. Tloušťka s teplotou klesá, jelikož je přítomna APTA, u které bylo dokázáno, že se u ní tloušťka vrstev zmenšuje se zvyšující se teplotou.



Obrázek 39: Profilometrickým měřením byly zaznamenány tloušťky kompozice (dvou vrstev, 1 cm^2), které byly vypáleny v peci na dané teploty. Profil byl zaznamenán rozdílem mezi substrátem a nanesenou vrstvou.

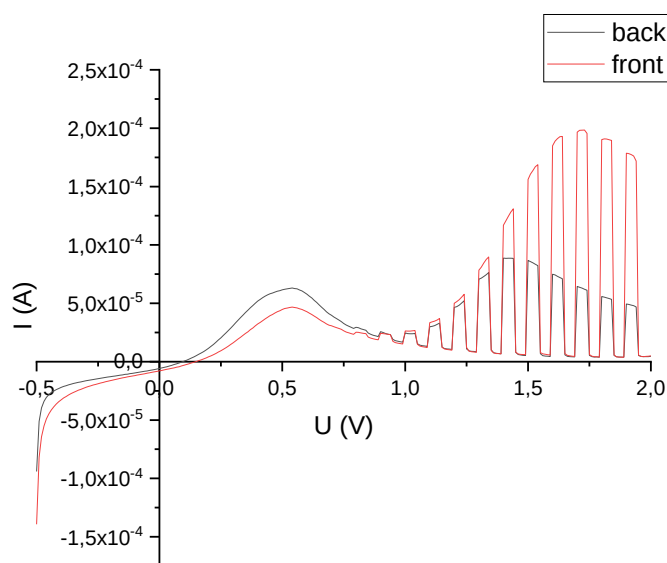
Následně bylo natištěno 1–5 vrstev na pětielektrodový systém. Tyto vrstvy byly vypáleny na 400 °C a následně byly změřeny tloušťky vrstev. Z Obrázku 40 lze znovu sledovat narůstající trend jako u předchozích kompozic.



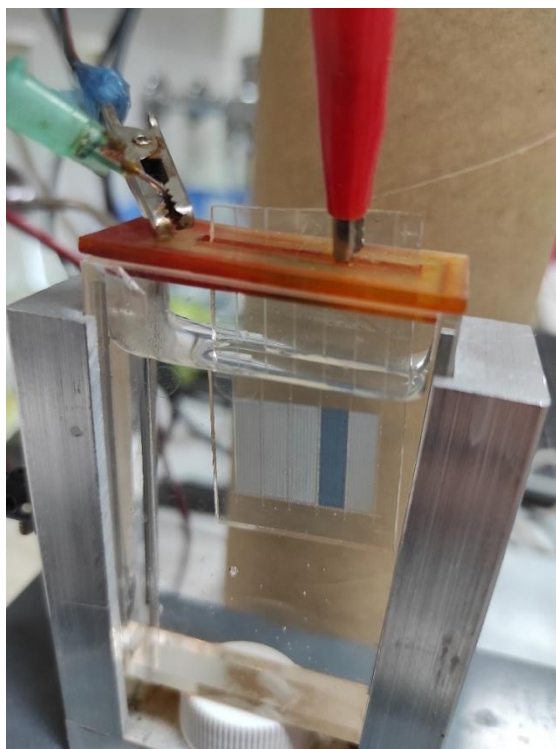
Obrázek 40: Profilometrickým měřením byla určena průměrná hodnota tloušťky vrstev (1–5) po vypálení v peci na 400 °C . Profil byl zaznamenán jako rozdíl mezi substrátem a nanesenou vrstvou

7.3.3 Prodloužená choppovaná lineární voltametrie

Na Obrázku 41 lze pozorovat příklad chování vzorku 5 vrstev, 3. elektrody při prodloužené lineární choppované voltametrické. Na začátku křivky je možné pozorovat, že se opět tvoří „bříško“ a po dosažení určité hodnoty lze vidět opětovné choppování. Každá elektroda se vždy zbarvila jako v předchozím případě u APTA, protože v tomto případě je APTA smíchána s částicemi oxidu wolframového. Zbarvení je způsobeno interkalací tj. redukcí oxidu na suboxid, který se následně reoxiduje na WO_3 a začne opět fungovat jako polovodič a probíhá klasické choppování. Jak takové zbarvení vypadá je vyobrazeno na Obrázku 42.

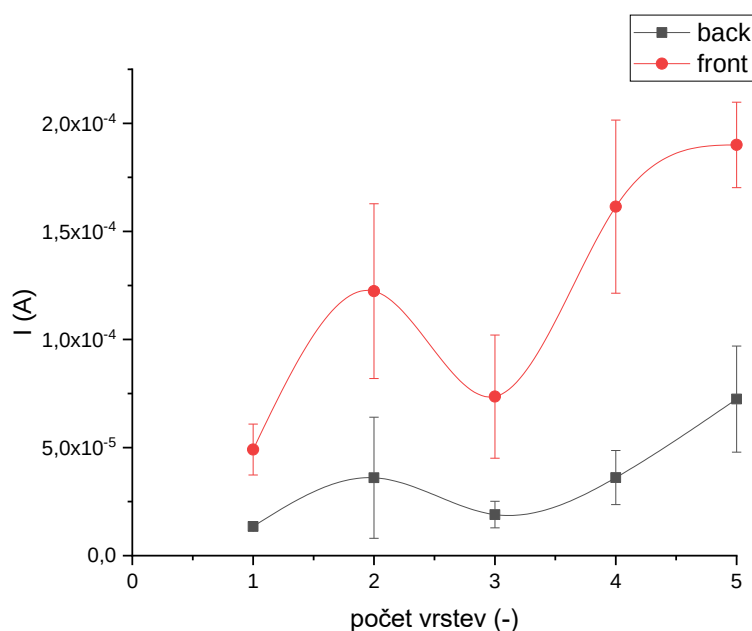


Obrázek 41: Typické chování vzorku 5 vrstev, 3. elektrody z pětielektrodového systému při prodloužené lineární choppované voltametrické. Při počátečních hodnotách se vytváří „bříško“ (zbarvení). Následně záznam pokračuje jako typická prodloužená choppovaná lineární voltametrie. Měření probíhalo v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$ z obou stran osvitů.



Obrázek 42: Zbarvení elektrody při záporném vloženém napětí

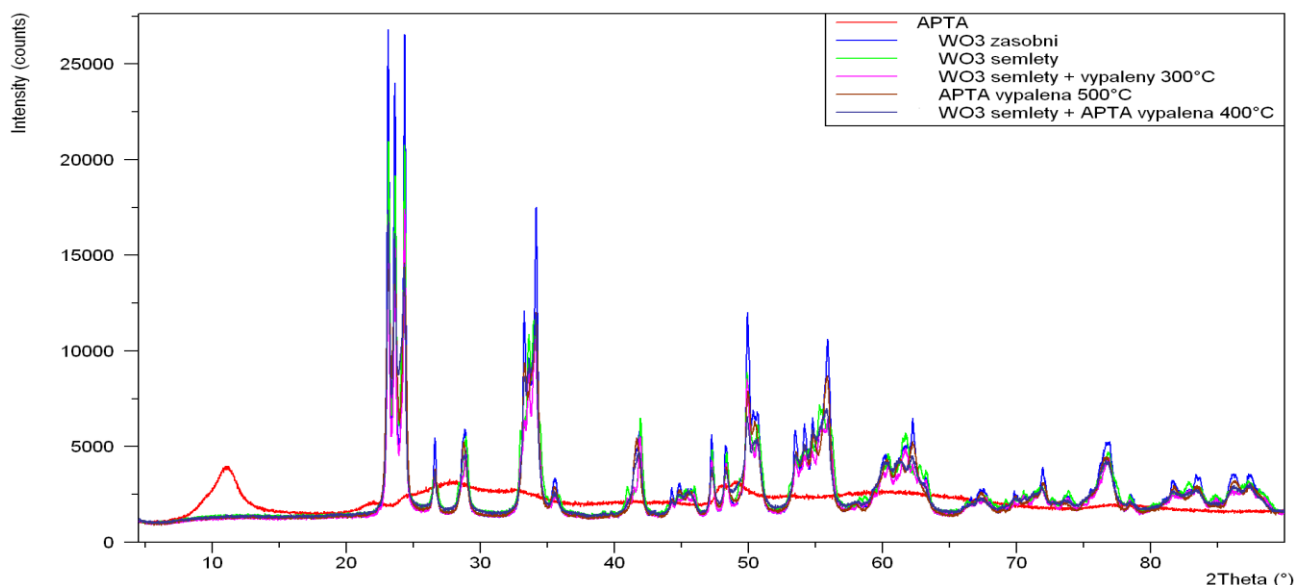
Na Obrázku 43 je ukázán graf s vyhodnocením prodloužené lineární choppované voltametrie všech vrstev (1–5) natištěné směsi. Z grafu je možné usoudit, že nejlepší fotoproudovou odezvu je možné pozorovat u 5 vrstev. Data byla vyhodnocována při maximální odezvě při předním osvitu, která nastala při 1,7 V, což je možné vidět i na Obrázku 41.



Obrázek 43: Vyhodnocení pomocí průměrných hodnot měření směsi v pětielektrodovém systému (1–5 vrstev) pomocí prodloužené choppované lineární voltametrie. Hodnoty byly vyneseny při maximu pro přední osvit, který nastal v 1,7 V. Měření byla prováděna při předním i zadním osvitu v 0,1 M HClO_4 při intenzitě ozáření 1,5 mW/cm².

7.4 XRD analýza připravených vrstev

Na Obrázku 44 je vyobrazen celkový přehled společně s APTA, která se jeví zcela amorfní. Proto se dále pokračovalo pouze popisem dvou detailních částí spektra, které obsahují relevantní informace.



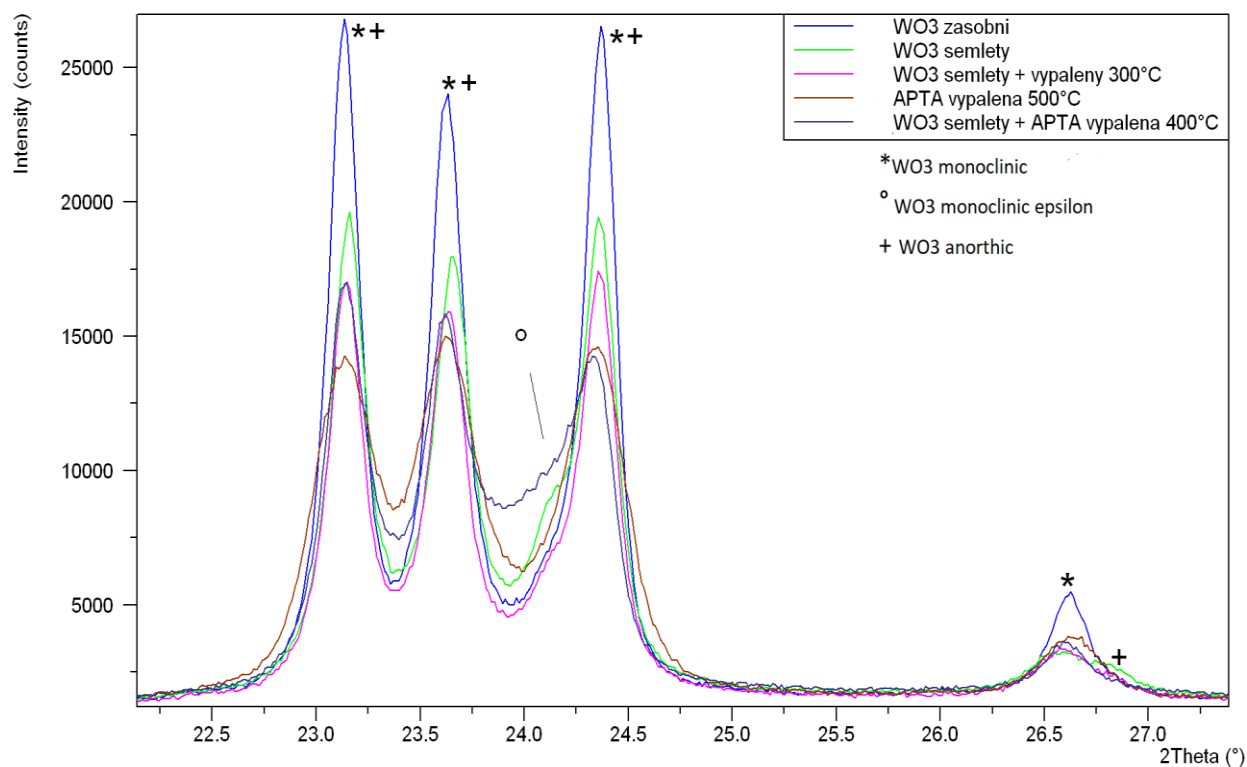
Obrázek 44: Přehledový graf všech vzorků

WO₃ zásobní měl vysoké intenzity, což značí, že má nejlépe „narostlé“ krystaly. Po semletí se krystaly rozlámou, a tím pádem se sníží i intenzita. Co se týče zastoupení, tak v zásobním vzorku byla majorita základní monoklinické fáze (67 %), menší množství anorthické fáze (25 %) a úplné minimum fáze epsilon (9 %). Toto lze pozorovat na Obrázku 45 kolečko/křížek.

Když se zásobní WO₃ semlel, tak došlo k mechanochemické modifikaci a zastoupení jednotlivých fází se obrátilo, protože proběhla transformace ze základní monoklinické fáze, které zde bylo 57 %, na fázi epsilon (15 %) a anorthickou (27 %). Toto lze pozorovat na témže obrázku.

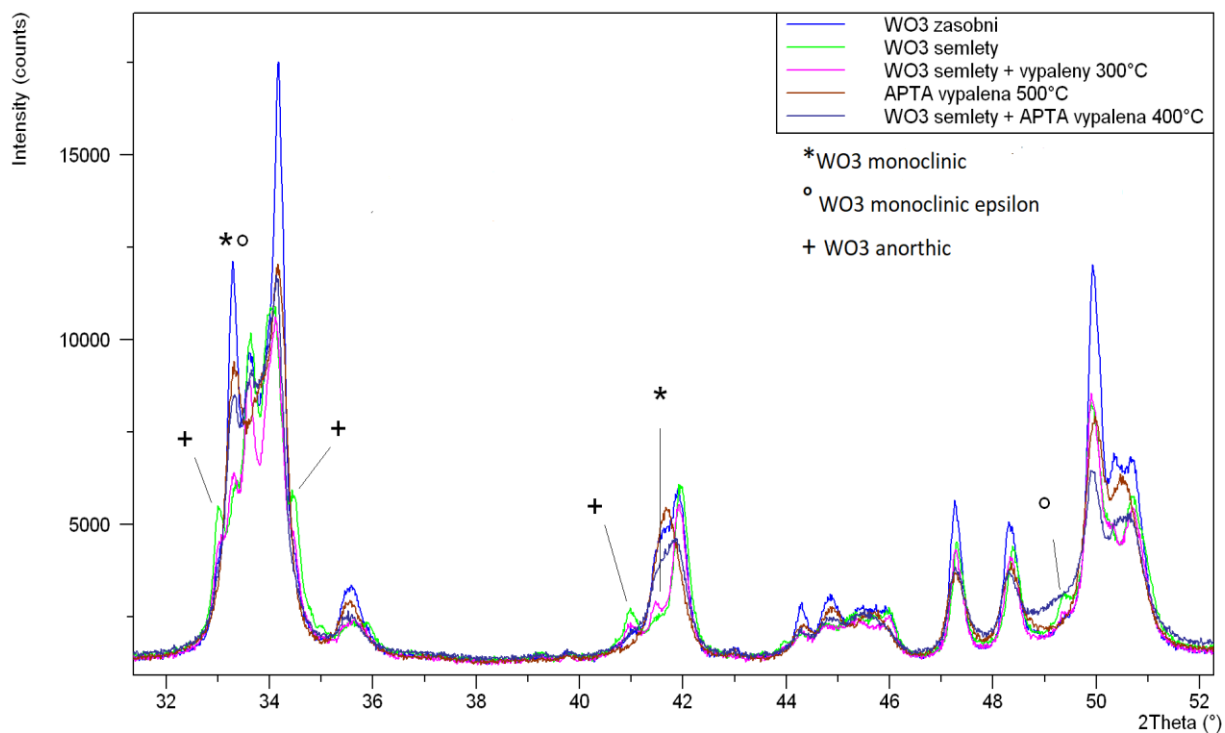
Když byl WO₃ semletý a vypálený na 300 °C, tak byla dodána energie sintrováním a krystaly se rekrystalizovaly. Probíhala transformace ze základní monoklinické fáze, která se snížila na 49 %, na fázi anorthickou (12 %) a hlavně na epsilon fázi (39 %).

Následně byla vzata zásobní amorfní APTA, která se neřešila z důvodu jejího amorfního stavu, a byla vypálena na 500 °C. Zásobní APTA se po vypálení zcela transformovala na fázi monoklinickou. Posledním vzorkem byla směs, která byla vypálena na 400 °C. Směs obsahovala základní monoklinickou fázi (68 %), anorthickou (17 %) a epsilon (15 %). Epsilon fáze neměla tvar píku, ale je rozšířená, jelikož jsou to velmi malé krystalky. Je to možné pozorovat na pozici 49,3° (Obrázek 46).



Obrázek 45: Detailní spektrum vzorků WO_3 , APTA a směsí

Na Obrázku 45 lze vidět hlavní difrakční maxima, ale je problém, že se tyto fáze překrývají a nejdou dobře rozeznat. Jediné, co lze dobře poznat je fáze epsilon, která je na pozici $24,2^\circ$. Na třech pozicích (23° ; $23,7^\circ$ a $24,4^\circ$) se překrývá fáze anorthická s monoklinickou, takže je problémové poznávat kvantitativní zastoupení.



Obrázek 46: Detailní spektrum tří vybraných difrakcí vzorků WO_3 , APTA a směsí

Na Obrázku 46 lze vidět tři hlavní pozice, na kterých se nachází samostatné fáze. A to na pozicích 33, 41,5 a 49,5°. Dále na tomto obrázku můžeme vidět, že když se tvoří anorthická fáze na pozici 33° a 34,7°, tak se tyto difrakce rozšiřují. Dále lze vidět samotnou fázi epsilon překrývající se s fází monoklinickou na pozici 33,2°. Na 41,2° lze vidět samostatnou difrakci anorthické fáze a na 41,5° lze vidět samostatnou difrakci fáze monoklinické. Samostatnou fázi epsilon lze pozorovat na pozici 49,3°. Ostatní fáze se opět překrývají.

8 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo navržení a prostudování kapalné formulace oxidu wolframového kombinací dvou přístupů: top-down, bottom-up. Dále bylo cílem prostudování elektrických vlastností navržených fotoanod pomocí prodloužené choppované lineární voltametrie. Byly měřeny tři kapalné formulace natištěné metodou materiálového tisku. Z experimentální části vyplývají tyto výsledky:

Při určování teploty sintrování kompozice tvořené namletými částicemi WO_3 , bylo jako nejlepší vyhodnoceno $300\text{ }^\circ\text{C}$, jelikož bylo dosaženo nejvyššího fotoproudu. Při měření elektrických vlastností fotoanod tvořených namletými částicemi WO_3 (1–5 vrstev), které byly natištěny na FTO skle a vypáleny na $300\text{ }^\circ\text{C}$, měla nejlepší výsledky fotoanoda tvořená 3 vrstvami. Při 1 V, kdy se tvořilo stabilní plato, dosahoval fotoproud $1,35 \cdot 10^{-5}\text{ A}$ při předním osvitu a $1,12 \cdot 10^{-5}\text{ A}$ při zadním osvitu.

Druhou kompozicí byla acetylovaná peroxowolframová kyselina (APTA). Teplotou sintrování bylo zvoleno $500\text{ }^\circ\text{C}$ z důvodu nejvyššího dosaženého fotoproudu při měření prodlouženou choppovanou lineární voltametrií. Při měření elektrických vlastností fotoanod s APTA (1–5 vrstev) byla nejlepší fotoanoda s 5 natištěnými vrstvami kompozice. Při předním osvitu dosahoval fotoproud hodnoty $1,43 \cdot 10^{-4}\text{ A}$ a při zadním osvitu $1,24 \cdot 10^{-4}\text{ A}$. Tyto hodnoty byly odečteny při 1,5 V, jelikož zde bylo tvořeno stabilní plato.

Poslední studovanou kompozicí byla směs namletých částic WO_3 a APTA. Zde byla za nejlepší teplotu sintrování zvolena teplota $400\text{ }^\circ\text{C}$. Tato teplota byla vyhodnocena jako nejlepší pomocí měření jako v předchozích dvou případech. Elektrické vlastnosti byly vyhodnocovány při 1,7 V. V této hodnotě dosahovalo měření svého maxima u většiny počtu vrstev. Nejlepších výsledků dosahovala fotoanoda s 5 natištěnými vrstvami kompozice. Při předním osvitu bylo dosaženo $1,9 \cdot 10^{-4}\text{ A}$ při předním osvitu a při zadním osvitu hodnoty $7,24 \cdot 10^{-5}\text{ A}$. Tyto hodnoty byly odečteny při potenciálu 1,7 V.

Co se týče tloušťky vrstev, tak se u všech kompozic se zvyšujícím počtem vrstev zvyšovala. Při výběru teploty sintrování se u kompozice tvořené samotnou APTA tloušťka snižovala se zvyšující se teplotou, jelikož se odpařovaly organické fáze, což lze vidět z analýzy metodou TGA. U namletých částic se tloušťka s teplotami téměř neměnila. U směsi se tloušťka snižovala, protože kompozice obsahovala APTA, která i jako samostatná s teplotou klesala.

Z hlediska velikosti fotoproudů se tedy jako nejlepší jevila vrstva připravená postupem brick-and-mortar, tedy směs nanočástic WO_3 pojená amorfním WO_3 pocházejícím z prekursoru APTA. Lze předpokládat, že k tomuto výsledku přispěl synergický efekt koexistence krystalické a amorfní fáze ve vrstvě, kdy krystalická fáze přispívá absorbcí dopadajícího záření a generací nosičů náboje a amorfní fáze přispívá k transportu fotogenerovaných elektronů k vodivému substrátu.

Analýzou XRD bylo zjištěno, že samostatná APTA je zcela amorfní. U ostatních vzorků byly řešeny dva detaily, které ukazují, že WO_3 je krystalický a obsahuje tři různé modifikace: monoklinickou, monoklinickou epsilon a anorthickou.

9 LITERATURA A ZDROJE

- [1] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003. ISBN isbn0-07-049439-8.
- [2] GREENWOOD, N. a Alan EARNshaw. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2. nezměn. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [4] GAIKWAD, N., G. WALDNER, A. BRÜGER, A. BELAIDI, S. CHAQOUR a M. NEUMANN-SPALLART. Photoelectrochemical Characterization of Semitransparent WO₃ Films. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2005, **152**(5), 411-416 [cit. 2020-03-04]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1890705
- [5] NEUMANN-SPALLART, M. a S. SADALE. Photoelectrocatalysis with Drop-Cast Tungsten Trioxide Films. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2010, **13**, 127-131.
- [6] LI, Chuan, J.H. HSIEH, Ming-Tsung HUNG a B.Q. HUANG. Electrochromic study on amorphous tungsten oxide films by sputtering. *Thin Solid Films* [online]. 2015, **587**, 75-82 [cit. 2020-03-09]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.12.022
- [7] NEAMEN, Donald. *Semiconductor physics and devices: basic principles*. 3rd ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. ISBN isbn0-07-232107-5.
- [8] DRÁPAL, Stanislav. *Materiály a technologie II: určeno pro stud. fak. elektrotechn.* 1. vyd. Praha: ČVUT, 1986. Učební texty vysokých škol.
- [9] MOHANTA, Dipyaman a M. AHMARUZZAMAN. Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(112), 110996-111015 [cit. 2020-03-19]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA21444D
- [10] LAPČÍK, Lubomír. *Fyzikální chemie II: praktikum*. Vyd. 2. Brno: Vysoké učení technické, 2000. ISBN 80-214-1550-9.
- [11] MALIJEVSKÝ, Anatol, Stanislav LABÍK, Josef NOVÁK a Ivona MALIJEVSKÁ. *Breviář z fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, 280 s. ISBN 80-7080-403-3.
- [12] Pásmový model látky. In: *SPŠSE Levice* [online]. Levice: SPŠSE Levice [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: http://www.spslevice.sk/ucebnice/elektronika/3_1_2_pasmovy_model.htm
- [13] SHAN, Ang, Tinia GHAZI a Suraya RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, **389**(1-2), 1-8 [cit. 2018-12-20]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053

- [14] FOX, Mark. *Optical properties of solids*. New York: Oxford University Press, 2001. ISBN isbn01-985-0613-9.
- [15] SHINDE, P.S., P.S. PATIL, P.N. BHOSALE, A. BRÜGER, G. NAUER, M. NEUMANN-SPALLART a C.H. BHOSALE. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2009, **89**(1-2), 288-294 [cit. 2018-12-04]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2009.02.025
- [16] BRASLAVSKY, Silvia, André BRAUN, Alberto CASSANO, Alexei EMELINE, Marta LITTER, Leonardo PALMISANO, Valentin PARMON a Nick SERPONE. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2011, **83**(4), 931-1014 [cit. 2018-12-04]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/PAC-REC-09-09-36
- [17] ARORA, A. Ceramics in Nanotech Revolution. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(4), 244-247 [cit. 2021-06-21]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300532
- [18] What are the methods used in nano Material synthesis?. In: *Ques10* [online]. [cit. 2021-07-19]. Dostupné z: <https://www.ques10.com/p/29063/what-are-the-methods-used-in-nano-material-synthes/>
- [19] PUETZ, J. a M. AEGERTER. Dip Coating Technique. AEGERTER, Michel A. a Martin MENNIG, ed., Michel AEGERTER, Martin MENNIG. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* [online]. Boston, MA: Springer US, 2004, s. 37-48 [cit. 2018-12-20]. ISBN 978-1-4419-5455-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-88953-5_3
- [20] MEHMOOD, Umer, Fahad AL-SULAIMAN, B.S. YILBAS, B. SALHI, S.H.A. AHMED a Mohammad HOSSAIN. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, **157**, 604-623 [cit. 2020-03-22]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2016.07.038
- [21] HALL, David, Patrick UNDERHILL a John TORKELOSON. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1998, **38**(12), 2039-2045 [cit. 2020-03-22]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.10373
- [22] SØNDERGAARD, Roar, Markus HÖSEL, Dechan ANGMO, Thue LARSEN-OLSEN a Frederik KREBS. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today* [online]. 2012, **15**(1-2), 36-49 [cit. 2020-03-27]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(12)70019-6
- [23] VESELÝ, Michal. *Fotokatalýza od teorie k aplikacím: Photocatalysis from theory to application : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Fyzikální chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2016. ISBN 978-80-214-5414-9.

- [24] 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. 2020-05-04]. ISSN 0021-891X. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-015-0893-1
- [25] BONACCORSO, Francesco, Antonino BARTOLOTTA, Jonathan COLEMAN a Claudia BACKES. 2D-Crystal-Based Functional Inks. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(29), 6136-6166 [cit. 2020-05-04]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201506410
- [26] STANČÍK, Jiří a Michal VESELÝ. *Degradace inkoustových výtisků: Degradation of Inkjet Printouts*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010.
- [27] LAU, Gih-Keong a Milan SHRESTHA. Ink-Jet Printing of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS). *Micromachines* [online]. 2017, **8**(6) [cit. 2020-05-05]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi8060194
- [28] HOMOLA, Tomáš, Petr DZIK, Michal VESELÝ, Jakub KELAR, Mirko ČERNÁK a Martin WEITER. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO₂ Photoanodes Using Ambient Air Plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2016, **8**(49), 33562-33571 [cit. 2018-12-19]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b09556
- [29] HUANG, Jianguo, Izumi ICHINOSE, Toyoki KUNITAKE a Aiko NAKAO. Preparation of Nanoporous Titania Films by Surface Sol–Gel Process Accompanied by Low-Temperature Oxygen Plasma Treatment. *Langmuir* [online]. 2002, **18**(23), 9048-9053 [cit. 2020-06-25]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la026091q
- [30] MILLS, Andrew, Jishun WANG, Matthew CROW, Giovanni TAGLIONI a Luca NOVELLA. Novel low-temperature photocatalytic titania films produced by plasma-assisted reactive dc magnetron sputtering. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2007, **187**(2-3), 370-376 [cit. 2020-06-25]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2006.11.004
- [31] ZHANG, Yuzhi, Jianguo YUAN, Jun LE, Lixin SONG a Xingfang HU. Structural and electrochromic properties of tungsten oxide prepared by surfactant-assisted process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, **93**(8), 1338-1344 [cit. 2021-02-15]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2009.02.016
- [32] WANG, Wei, Yongxin PANG a Simon N. B. HODGSON. On key factors for the fabrication of mesoporous tungsten oxide films from tungstic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2011, **58**(1), 135-141 [cit. 2020-12-10]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-010-2366-7
- [33] SADALE, S.B. a M. NEUMANN-SPALLART. Drop-cast tungsten trioxide semiconducting films in Photoelectrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **877** [cit. 2021-02-04]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.114502

- [34] WU, Ching-Lin, Chun-Kai WANG, Chung-Kwei LIN, Sheng-Chang WANG a Jow-Lay HUANG. Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol–gel process. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2013, **231**, 403-407 [cit. 2021-02-08]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2012.01.061
- [35] DEEPA, M., M. KAR, D.P. SINGH, A.K. SRIVASTAVA a Shahzada AHMAD. Influence of polyethylene glycol template on microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2008, **92**(2), 170-178 [cit. 2021-02-15]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2007.01.024
- [36] LU, ShuJuan, Chang WANG, Hao WANG, JingBing LIU a Hui YAN. Excellent electrochromic properties of tungsten oxide films with a mesoporous structure. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(14), 10049-10055 [cit. 2021-02-09]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-017-6764-2
- [37] ZHANG, Xiaohong, Debraj CHANDRA, Masashi KAJITA et al. Facile and simple fabrication of an efficient nanoporous WO₃ photoanode for visible-light-driven water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(35), 20736-20743 [cit. 2021-02-13]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.062
- [38] GUO, Hang, Pengfei GUO, Xiaokun YANG et al. Embedding of WO₃ nanocrystals with rich oxygen-vacancies in solution processed perovskite film for improved photovoltaic performance. *Journal of Power Sources* [online]. 2020, **461** [cit. 2021-07-10]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228175
- [39] NAKAJIMA, Tomohiko, Aya HAGINO, Takako NAKAMURA, Tetsuo TSUCHIYA a Kazuhiro SAYAMA. WO₃ 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. 2021-07-10]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C6TA07997K
- [40] FATTAKHOVA-ROHLFING, Dina, Johann M. SZEIFERT, Qianqian YU, Vit KALOUSEK, Jiri RATHOUSKÝ a Thomas BEIN. Low-Temperature Synthesis of Mesoporous Titania–Silica Films with Pre-Formed Anatase Nanocrystals. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(12), 2410-2417 [cit. 2021-07-10]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm803494u
- [41] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [42] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [43] 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. 2021-02-01]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2013.09.015
- [44] 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. 2021-02-01]. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/S0301-679X(99)00085-7
- [45] LEE, Dong-Hyeok a Nahm-Gyoo CHO. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. *Measurement Science and Technology* [online]. 2012, 23(10) [cit. 2021-02-01]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/23/10/105601
- [46] *Difrakce rentgenového záření* [online]. In: . České Vysoké Učení technické v Praze [cit. 2021-07-05]. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html
- [47] KOT, M. *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM* [online]. Brandenburg, 2014 [cit. 2021-07-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/283068066_In-operando_hard_X-ray_photoelectron_spectroscopy_study_on_the_resistive_switching_physics_of_HfO2-based_RRAM. Disertace. Brandenburg University of Technology Cottbus - Senftenberg. Vedoucí práce Thomas Schröder.
- [48] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály* [online]. In: . VŠCHT Praha, 2012, s. 66 [cit. 2021-07-07]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>