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

FOTOKATALYTICKÉ VRSTVY OXIDU WOLFRAMOVÉHO PŘIPRAVENÉ MATERIÁLOVÝM TISKEM
PHOTOCATALYTIC LAYERS OF TUNGSTEN TRIOXIDE FABRICATED BY MATERIAL PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Tomáš Saňák**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2020

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1483/2019	Akademický rok:	2019/20
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie		
Student:	**Bc. Tomáš Saňák**		
Studijní program:	Spotřební chemie		
Studijní obor:	Spotřební chemie		
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**		

Název diplomové práce:

Fotokatalytické vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o imobilizaci WO3 do tenkých vrstev
2. Navrhněte a optimalizujte kapalné formulace založené na disperzích WO3
3. Připravte tenké vrstvy WO3 s využitím optimalizované disperze
4. Prostudujte mechanické a fyzikálně–chemické vlastnosti připravených vrstev

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Tomáš Saňák student(ka)	doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá mletím dispergovaných částic WO_3 pomocí nízkonákladového kulového mletí za mokra. Z těchto disperzí byly poté tvořeny tenké vrstvy WO_3. Ty byly charakterizovány pomocí profilometrie, měření zákalu, XRD a SEM. Fotokatalytická aktivita byla studována pomocí elektrokatalytyckých vlasností těchto vrstev. Profilometrická měření vykazovala klesající trendy s dobou semletí. XRD měření potvrdila proces mletí a odhalila změnu krystalické fáze při tomto procesu. Elektrofotokatalytická měření potvrdila fotokalytickou aktivitu těchto vrstev a odhalila její trendy.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with milling of dispersed particles of WO3 using low-cost wet ball milling. Thin layers of WO3 were formed from them. These layers were characterized by profilometry, turbidity measurements, XRD and SEM. The photocatalytic activity was studied by the electrocatalytic properties of these layers. Profilometric measurements showed declining trends with milling time. XRD measurements confirmed the milling process and revealed a change in the crystalline phase during this process. Electrophotocatalytic measurements confirmed the photocatalytic activity of these layers and revealed its trends.

KLÍČOVÁ SLOVA

oxid wolframový, kulové mletí, nízkonákladové mletí, tenké vrstvy WO_3, fotokatalýza

KEY WORDS

tungsten oxide, ball milling, low-cost milling, thin layers of WO_3, photocatalysis

SAŇÁK, Tomáš. *Fotokatalytické vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem*. Brno, 2020. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123953. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PROHLÁŠENÍ

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

……..
podpis

Poděkování:
Děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, přátelský přístup a velmi cenné rady při tvorbě této práce a celém pobytu v laboratoři fotochemie. Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc., za spoustu cenných rad a velmi přátelský přístup během mého pobytu v laboratoři fotochemie. Velké poděkování si zaslouží moji rodiče za obrovskou podporu během studia.

1 ÚVOD 7

2 TEORETICKÁ ČÁST 8

2.1 Oxid wolframový 8

2.2 Fotokatalýza 8

2.3 Teoretické základy použitých metod k nanášení a analyzování vrstev 10

2.3.1 Spin coating 10

2.3.2 Materiálový inkjetový tisk 11

2.3.3 Profilometrie 11

2.3.4 Integrační koule 11

2.3.5 Voltametrie a chronoamperometrie 12

2.4 Metody zvětšování mezifázového povrchu 13

2.4.1 Mletí 13

2.5 Rentgenová strukturní analýza (XRD) 14

2.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) 16

2.7 Současný stav řešené problematiky 17

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 20

3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software 20

3.1.1 Použité chemikálie 20

3.1.2 Použité laboratorní vybavení 20

3.1.3 Použitý software 20

3.2 Příprava disperzí 21

3.2.1 Složení a doba mletí disperzí 21

3.2.2 Sestavení kulového mlýnu 21

3.3 Příprava vzorků 23

3.3.1 Příprava substrátů 23

3.3.2 Nanášení vrstev na substrát 23

3.3.3 Úprava vrstev pro zkoumání fotokatalytické aktivity 23

3.4 Charakterizace vrstev 24

3.4.1 Profilometrická měření 24

3.4.2 Měření zákalu vrstev 24

3.4.3 Měření elektrofotokatalytické aktivity 24

3.4.4 XRD měření 25

4 VÝSLEDKY A DISKUSE 26

4.1 Výsledky z profilometrie 26

4.2 Výsledky z měření zákalu 33

4.3 Výsledky elektrofotokatalytické aktivity vrstev 33

4.4 Výsledky z XRD 35

4.5 Výsledky ze SEM 36

5 ZÁVĚR 43

6 ZDROJE 44

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK 46

1 ÚVOD

Stejně jako mince má i lidská činnost v oblasti technologií dvě strany. Na jedné straně nám usnadňuje a zpříjemňuje každodenní život, pomáhá nám stále více poznávat jevy vyskytující se kolem nás a celkově lépe rozumět planetě, na které žijeme. Toto je ta pozitivní stránka. Negativním důsledkem technologické činnosti je stále vyšší znečišťování prostředí, ve kterém žijeme. Stále rostoucí počet polutantů ať už atmosféry nebo hydrosféry má neblahý dopad jak na přírodu, tak na zdraví celé populace. Jak ale dopad technologií na životní prostředí eliminovat? Není eliminace dopadu technologií jinými technologiemi jen vyrážení klínu klínem? To nejspíše ukáže až čas. Nicméně v současné době lepší řešení, než se dopad pokusit alespoň zmírnit, není.

Jako slibný kandidát, který nám může pomoci tuto činnost eliminovat, se jeví WO_3, respektive tenké vrstvy z něj tvořené. Tyto vrstvy vykazují širokou škálu vlastností, které lze využívat při odstraňování následků lidské činnosti. Při interakci s plyny dokáží měnit svou barvu a tím nám pomoci detekovat jejich přítomnost v atmosféře. Jako příklad takového polutantu si můžeme uvést NO_2. Tento plyn, produkovaný hlavně zplodinami z automobilů a továren, je Světovou zdravotnickou organizací prohlášen za jeden z nejnebezpečnějších polutantů atmosféry. Senzory tvořené tenkými vrstvami WO_3 mají v současné době schopnost selektivně detekovat tento plyn už v řádu 500 ppb. Další zajímavou vlastností těchto vrstev je jejich chování při interakci se zářením. Při dostatečné energii tohoto záření dochází na těchto vrstvách k fotokalýze. Nejčastěji využívaným fotokatalyzátorem je v současné době TiO_2. U něj se velikost zakázaného pásu pohybuje od 3,2 eV nahoru a budící záření pro jeho fotokatalytickou aktivitu je v oblasti UV spektra. U WO_3 je velikost zakázaného pásu od 2,6 eV nahoru, z čehož je patrné, že jeho fotokatalytická aktivita vyžaduje nižší energii. Fotokatalytickou aktivitu u těch vrstev je možno vyvolat i modrým spektrem VIS záření. Toho na zemský povrch dopadá více než už výše zmíněného UV záření. Fotokatalytické procesy pomáhají s odstraňováním organických polutantů, jelikož excitované elektrony fungují jako redukční činidlo. Při jejich reakci s kyslíkem dochází ke tvorbě tzv. reaktivních forem kyslíku, které dokáží rozkládat organické polutanty na oxid uhličitý a vodu. Dále tyto vrstvy lze využívat i v anorganicko-organických solárních článcích pro konverzi energie záření na energii elektrickou.

K tomu abychom připravili tenké vrstvy WO_3 potřebujeme nejlépe jeho nanočástice. Jejich příprava sice nepatří mezi ty nejsložitější, ale vyžaduje určitou znalost a také vybavení. To sebou nese vyšší ekonomickou náročnost. Tato práce nabízí poměrně ekonomicky nenáročnou možnost jak takové tenké vrstvy připravovat. Využívá k tomu procesu kulového mletí realizovaného pomocí nenákladné a jednoduše sestavitelné a ovladatelné aparatury, což značně snižuje ekonomickou náročnost tohoto procesu. To by mohlo pomoci laboratořím nebo provozům, které nedisponují vysokými finančními prostředky, tyto vrstvy zkoumat a prohlubovat jejich poznání.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid wolframový

Oxid wolframový je sloučenina kyslíku a wolframu. V přírodě se vyskytuje ve formě hydrátů. Tyto minerály se nazývají tungstite $WO_3 \cdot H_2O$, meymacite $WO_3 \cdot 2H_2O$ a hydrotungstite $H_2WO_3 \cdot H_2O$. Meymacite i hydrotungstite mají stejné složení, rozdíl je ovšem v jejich struktuře. Hydrotungstite tvoří monoklinické krystaly, zatímco meymacite je amorfní látka. [1]

První zájem vědců o oxid wolframový WO_3 lze datovat už do 19. století, kdy se poprvé začaliy zkoumat vlastnosti $LiWO_3$ a metody přípravy WO_3 a $NaWO_3$. V současné době se staly oxidy wolframu vědecky atraktivní díky objevení jejich elektrochromních a fotokatalytických vlastností. S rozmachem nanotechnologií se začalo ukazovat, že nanostruktury WO_3 nabízí daleko větší potenciál využití než WO_3 ve velkých strukturách. Díky univerzálnosti a unikátním vlastnostem se nano WO_3 stal jedním z nejvíce studovaných oxidů kovů napříč širokým spektrem výzkumných oblastí.

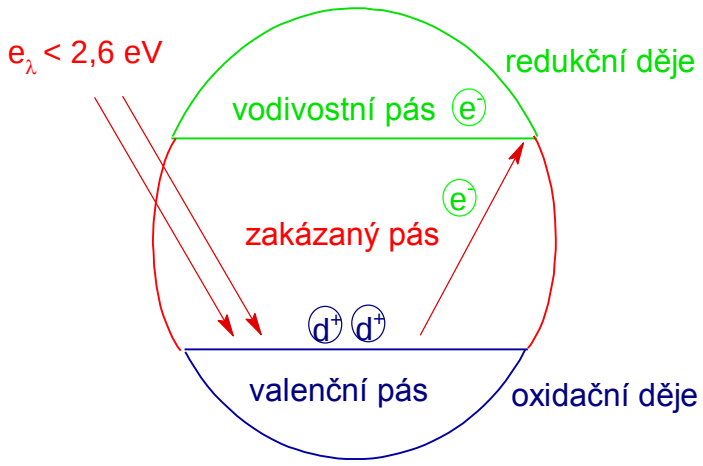
WO_3 dokáže reverzibilně měnit svoji barvu. Tento proces se v chemii označuje jako chromismus. Chromismus je způsobený změnou elektronové struktury převážně π- a d-elektronových slupek. Tím se mění elektronová hustota látky a její optické vlastnosti. Změnu elektronové struktury vyvolává vnější stimul. Jelikož stimulů existuje velké množství, jako příklad uvedeme čtyři z nich. První stimul je teplotní, který je indukovaný změnou teploty a jedná se o nejčastěji pozorovaný jev. Druhým typem stimulace je interakce hmoty se zářením, která vyvolává optickou izomeraci látky. U WO_3 je nejčastěji studovaný tzv. elektrochromní stimul, jehož principem je příjem nebo ztráta elektronů způsobený vložením látky do elektrického pole. Tato vlastnost řadí WO_3 mezi látky nejčastěji využívané v elektrochromních zařízeních. Další stimul, který je pro WO_3 typický je změna barevnosti indukovaná interakcí s plynem. Jedná se o velmi podobný princip změny barvy jako u elektrochromního stimulu, jelikož zde dochází k redoxním dějům v interakci mezi vrstvou a plynem. Této vlastnosti se komerčně využívá k produkci senzorů plynů (H_2, O_2, NO_2, CO).

Další oblastí, ve které nano WO_3 vykazuje aplikovatelné vlastnosti, je fotokatalýza. Díky jeho fotokatalytickým vlastnostem jej lze využívat v různých fotokatalytických zařízeních, senzorech a také solárních článcích, tam ovšem prozatím zůstává ve stínu TiO_2 a ZnO. [2] [3]

2.2 Fotokatalýza

Fotokatalýza označuje proces, při kterém dochází na katalyzátoru k urychlení fotochemické reakce. Fotokatalýzu lze rozdělit na dva druhy podle fáze reakční směsi a katalyzátoru na homogenní a heterogenní. Při homogenní fotokatalýze jsou katalyzátor a reakční směs ve stejné fázi. U heterogenní fotokatalýzy se zpravidla setkáváme s případem, kdy na povrchu pevného polovodičového katalyzátoru dochází ke katalýze kapalné nebo plynné reakční směsi. Pro dosažení co největšího katalytického povrchu převádíme katalyzátor do nanokrystalické formy. Abychom docílili fotokatalýzy je nutné vystavit fotokatalyzátor záření o takové vlnové délce, aby energie emitovaného záření byla větší nebo rovna velikosti energie zakázaného pásu. Fotony s touto energií jsou schopny excitovat elektrony ze zakázaného pásu do pásu vodivostního. Nejčastěji používaným a nejvíce prozkoumaným fotokatalyzátorem je TiO_2,

u kterého dochází k aktivaci UV–A zářením ($\lambda < 380$ nm) a spodní hranice velikosti zakázaného pásu začíná na 3,2 eV. Energie zakázaného pásu se může měnit v závislosti na krystalické fázi fotokatalyzátoru. U WO_3 spodní velikost zakázaného pásu začíná na 2,6 eV a fotokatalýzu lze vybudit i modrým zářením viditelného spektra což je pro WO_3 výhodou oproti TiO_2. Další výhodou nad TiO_2 je stabilita WO_3 v kyselém prostředí, která jej řadí mezi kandidáty pro čištění vody od organických kyselin. Obrázek 1 nám popisuje, jak probíhá proces fotokatalýzy na povrchu částice WO_3. Můžeme vidět, že po excitaci elektronu z valenčního pásu dochází ke vzniku kladně nabitých děr d^+. Tyto díry a elektrony spolu mohou uvnitř částice rekombinovat. Pokud nedojde k rekombinaci díry a elektronu, elektrony migrují do vodivostního pásu. Na valenčním pásu tedy vzniká prostor pro oxidační děje a ve vodivostním pro redukční děje. Při reakci děr s adsorbovanou vodou dochází k tvorbě $OH^{\bullet}$ radikálů, které mají vysoký redoxní potenciál (oxidační činidlo). Při reakci elektronů s adsorbovaným kyslíkem se tvoří $O_2^{\bullet -}$ radikály, které mohou dále reagovat s H^+ za vzniku $HOO^{\bullet}$ radikálů. Díky nízkému redoxnímu potenciálu fungují jako redukční činidlo. Tyto radikály patří mezi tzv. reaktivní formy kyslíku, které se vyznačují vlastností degradovat nejrůznější organické polutanty až na tak jednoduché sloučeniny jako jsou oxid uhličitý a voda.



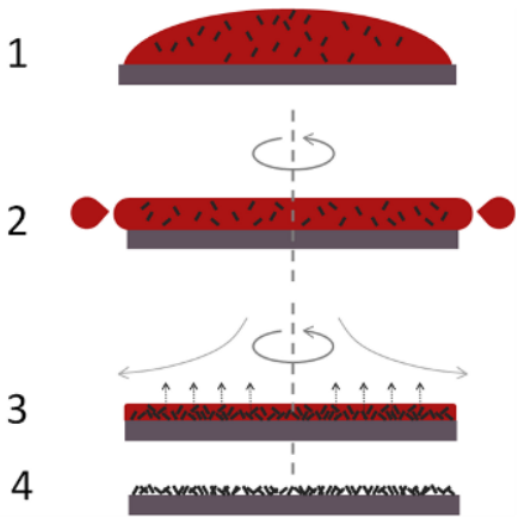
Obrázek 1: Princip fotokatalýzy na povrchu částice WO_3

Největší uplatnění fotokatalýzy je v současné době v čistících procesech, které můžeme rozdělit na dva: samočištění povrchů a čištění okolního média. U samočistících povrchů fotokatalytické reakce zvyšují odolnost proti tvorbě organických nečistot, čímž napomáhají k udržení původního vzhledu a barvy povrchu. Při čištění okolního média (znečištěného vzduchu, vody) lze potlačovat nepříznivé důsledky lidské činnosti na životní prostředí. Modernější využití lze sledovat v oblasti senzorů a biosenzorů, které nacházejí uplatnění od potravinářského průmyslu až po medicínu. Dále lze fotokatalyzátory využívat při tvorbě anorganicko-organických solárních článků pro efektivnější konverzi energie záření na energii elektrickou. [3] [4] [5]

2.3 Teoretické základy použitých metod k nanášení a analyzování vrstev

2.3.1 Spin coating

Metoda spin coating, českým ekvivalentem metoda rotačního lití, je oblíbený a poměrně dobře reprodukovatelný proces k nanášení tenkých vrstev na ploché substráty relativně omezených rozměrů. Tato technologie se řadí do skupiny nanášení vrstev z kapalné fáze, což znamená, že materiál pro tvorbu vrstvy je dispergován nebo rozpuštěn ve vhodných rozpouštědlech. Princip rotačního lití je poměrně jednoduchý a spočívá v nanesení malého množství deponovaného materiálu na substrát, který je umístěn na střed držáku substrátu. Po nastavení požadovaných parametrů přístroje se přístroj spustí, držák substrátu začne rotovat a vlivem rotace začnou na deponovaný materiál působit odstředivé síly. Působením těchto odstředivých sil dojde k rovnoměrnému rozlití deponovaného materiálu po substrátu, který vytvoří tenkou vrstvu. Tloušťku tenké vrstvy lze ovlivnit parametry jako např. těkavost rozpouštědla, velikost úhlového zrychlení, viskozita a také koncentrace deponovaného materiálu v disperzi nebo roztoku. Depozici materiálu nám přibližuje Obrázek 2. Z hlediska způsobu depozice materiálu na substrát rozlišujeme dva druhy depozice statickou a dynamickou. Jako první krok se na střed substrátu umístěného v držáku nanese malý objem deponovaného materiálu. Tento krok se uplatňuje pouze při depozici statické. U dynamické se objem deponuje až v dalším kroku. V tomto druhém kroku substrát začne rotovat a pro dynamickou depozici materiál naneseme až po začátku rotace. Tuto fázi lze nazvat fází pomalé rotace (stovky otáček za minutu) a dochází zde vlivem odstřeďování k rozlití materiálu po celé ploše substrátu. Třetí fázi lze nazvat jako fázi rychlé rotace (tisíce otáček za minutu) u té postupně ubývá rozpouštědla a dochází ke zvýšení viskozity materiálu. Vlivem viskozity a adhezních sil se tok vrstvy zastaví a vrstva tak získává finální morfologii. Objem materiálu, který nanášíme, volíme dle plochy substrátu a viskozity deponovaného materiálu. Zpravidla platí čím větší povrch a viskozita, tím vyšší je i objem deponovaného materiálu. Dynamické depozice využíváme tehdy, nanášíme-li deponovaný materiál na substráty s nízkou smáčivostí povrchu. U obou metod obecně platí, že čím delší depoziční čas a vyšší rychlost otáčení, tím je menší výsledná tloušťka vrstvy. [6]



Obrázek 2: Depozice materiálu při metodě spin coating [6]

2.3.2 Materiálový inkjetový tisk

Materiálový inkjetový tisk pracuje na stejném principu jako klasická inkoustová tiskárna, se kterou setkáváme v každodenním životě. Při inkjetovém tisku se využívá kontrolovaného umístění kapek deponovaného materiálu na substrát. To nám umožňuje tvořit definované obrazce na substrátu. Velikost kapek nám určuje, jak vysoké rozlišení deponovaný obrazec má. Rozlišujeme dva přístupy CS (*continual stream*). a DOD (*drop on demand*). Jak už napovídají názvy technik, v případě CS přístupu se kapky vytváří neustále, ale jen část je využita na výsledný obrazec. DOD přístup vytváří kapky, jen tehdy jsou-li potřeba ke tvorbě obrazce. V obou přístupech je deponovaný materiál tlačen přes trysku o průměru několika desítek mikrometrů. Kapky se vytvářejí pomocí tlaku na deponovaný materiál umístěný v tiskové hlavě. U DOD toto lze realizovat buď tlakem bubliny, kdy vypaříme část rozpouštědla pomocí termoprvku, nebo tlakem piezoelektrického materiálu. [7]

2.3.3 Profilometrie

K prozkoumání morfologie a topografie tenkých vrstev využíváme metodu zvanou profilometrie. Tuto metodu primárně využíváme k zjištění informací o tloušťce a drsnosti tenké vrstvy. Profilometrická měření provádíme na zařízení, které se nazývá profilometr. Toto zařízení se skládá minimálně ze dvou částí, a to plošiny se vzorkem a detektoru. V současné době rozlišujeme dva typy profilometrů: profilometry kontaktní a bezkontaktní.

Hrotové profilometry tedy profilometry kontaktní mají pohyblivou sondu z tvrdého materiálu (např. diamant), která se pohybuje po povrchu vrstvy. Pohyb sondy a její vychýlení ve směrech dolů a nahoru zaznamenává detektor a vynáší ji jako funkci výšky vrstvy na pozici sondy. Přesnost této metody záleží na několika parametrech. Ať už na tom, jak dobře rovný substrát máme, tak také na velikosti a tvaru hrotu sondy. Tím, že je sonda přímo ve styku s vrstvou, dochází k eliminaci optických jevů, nicméně mechanický styk se podepisuje na životnosti sondy. Máme-li měkkou vrstvu, částice této vrstvy mohou ulpívat na hrotu sondy a snižovat tedy její přesnost, proto je potřeba hrot měnit.

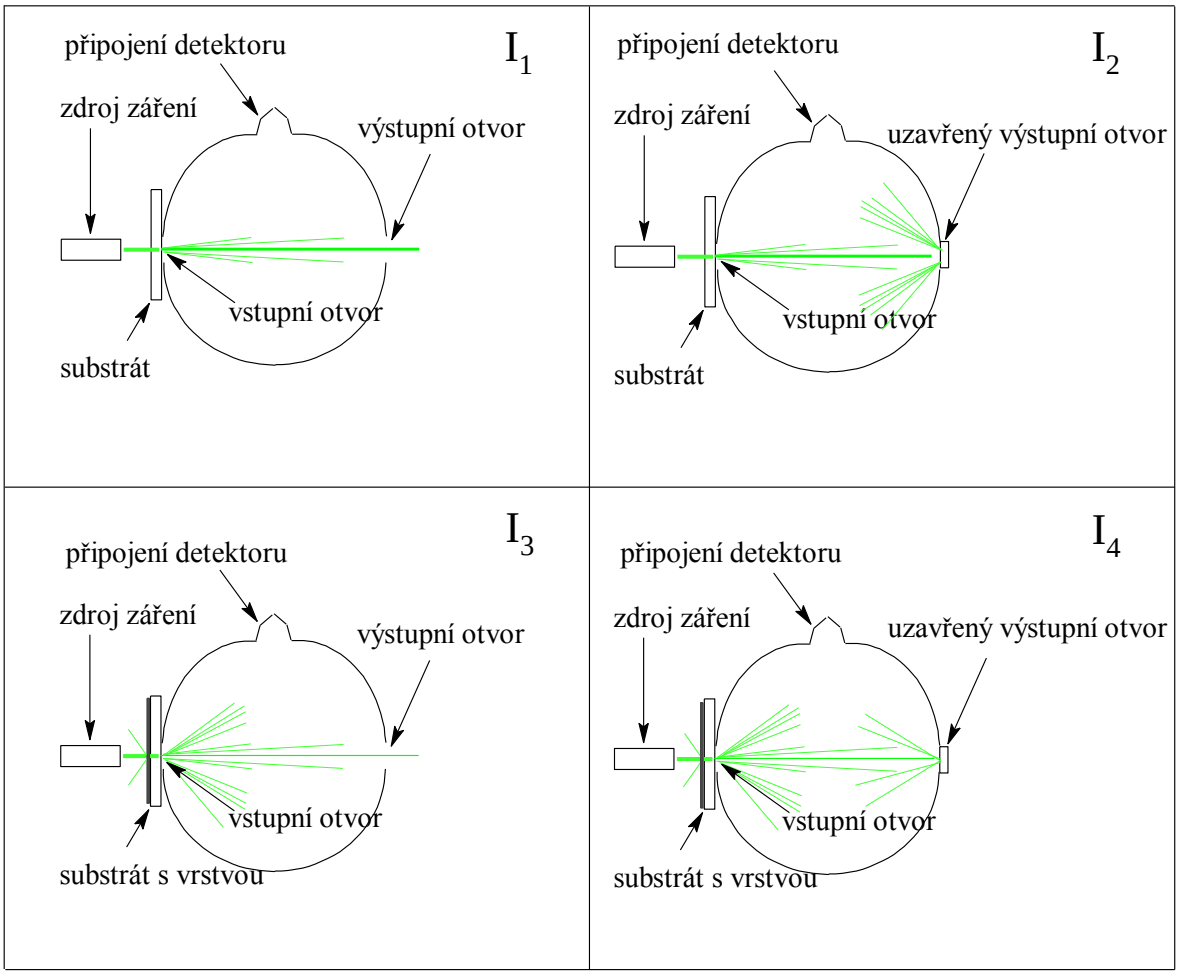
Optická profilometrie neboli bezkontaktní, poskytuje stejný výstup jako kontaktní profilometrie, ovšem vzorek je v kontaktu pouze se světelnými paprsky. Výhoda optické profilometrie je kratší doba měření než u kontaktní a není destruktivní pro povrchy, které nejsou fotocitlivé. Nicméně není možno měřit vrstvy takové, které při reakci se světlem mohou podléhat degradaci nebo měnit svoji strukturu. Optické profilometry využívají širokou řadu technik k zjišťování topologie a morfologie vrstev. Řadí se mezi ně například laserová triangulace, konfokální mikroskopie, interferometrie s nízkou koherencí a digitální holografie. Obraz, který získáme je poté pomocí softwaru převedený do 3D záznamu měřeného povrchu. [8] [9]

2.3.4 Integrační koule

Integrační koule (také známá jako Ulbrichtova koule) je optické zařízení, jehož úkolem je integrace zářivého toku. Je sestavené z koule s vnitřním povrchem pokrytým bílou reflexní vrstvou a třemi malými otvory (vstupní, výstupní a detektor). Pomocí této techniky analyzujeme povrchy, které difuzně rozptylují dopadající záření. Takto rozptýlené paprsky

dopadají na vnitřní stranu koule a jsou odráženy do detektoru. Tato metoda tedy určuje, kolik světla bylo rozptýleno, ovšem ne do jakých směrů.
Pomocí integrační koule, lze měřit zákal vrstev. Díky zákalu, lze vrstvy charakterizovat podobně jako pomocí barvy. Pro výpočet zákalu je důležité znát čtyři hodnoty zářivého toku:
1. Tok záření substrátem bez vrstvy při otevřené integrační kouli – I_1
2. Tok záření substrátem bez vrstvy při uzavřené integrační kouli – I_2
3. Tok záření substrátem s vrstvou při otevření integrační kouli – I_3
4. Tok záření substrátem s vrstvou při uzavřené integrační kouli – I_4
z těchto hodnot lze zákal vypočítat pomocí rovnice (1) a průběh měření znázorňuje Obrázek 3. [10] [11]

$$\text{zákal}\,(\%) = \left(\frac{I_3}{I_4} - \frac{I_1}{I_2}\right) \cdot 100 \qquad (1)$$



Obrázek 3: Schéma měření zákalu vrstev

2.3.5 Voltametrie a chronoamperometrie

Voltametrie je elektroanalytická metoda s klasicky troj-elektrodovým sestavením (pracovní, pomocné a referenční). Lze pracovat i s pouze dvoj-elektrodovým systémem bez referenční elektrody. Mezi tyto elektrody je vkládané napětí a princip této metody spočívá v měření závislosti proudu na potenciálu pracovní elektrody ponořené v elektrolytu. Oxid wolframový

se řadí mezi polovodiče typu N a vedení proudu v nich je důsledkem pohybu elektronů. Elektrické vlastnosti vrstev WO_3 jsou silně závislé na tom, jak velká zrna tvoří vrstvu a jak dobře jsou mezi sebou spojená, jak je vrstva silná, jakým způsobem byl vyroben. Jejich aktivitu lze také ovlivňovat přídavky různých dopantů. Naneseme-li vrstvu na vodivý substrát, můžeme tuto vrstvu považovat za pracovní elektrodu. Její potenciál se mění s protékajícím proudem, zatímco potenciál pomocné elektrody je konstantní. Při elektrofotokatylytickém měření sledujeme, jakou odezvu generuje pracovní elektroda při jejím ozáření. Jako výstup z tohoto měření dostaneme křivku závislosti proudu na napětí. Tato křivka se nazývá voltamogram.
Speciálním případem voltametrie je chronoamperometrie. Jak už vyplývá z názvu metody chrono (čas) a ampero (proud) sledujeme zde závislost proudu na čase. Při chronoamperometrii si zvolíme takové napětí, aby systémem procházel limitní proud. Při tomto měření se potenciál elektrody mění pouze interakcemi s analytem. Měříme-li fotokalytickou aktivitu místo analytu využíváme dvou stavů: stavu tmy (vzorek neozařujeme) a stavu ozáření (vzorek ozařujeme). Během měření tyto dva stavy v pravidelných časových intervalech mezi sebou střídáme. Dostaváme tedy dva druhy proudu: proud temný (limitní) při stavu tmy a tento limitní proud zvýšený o fotokatalytickou aktivitu vrstvy při stavu ozáření. Jejich rozdíl nazýváme jako fotoproud (proud generovaný fotokatalytickou aktivitou). [12] [13]

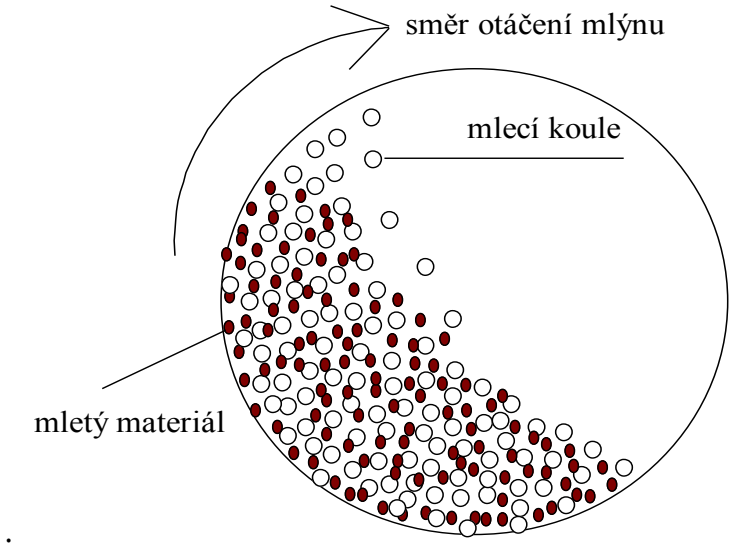
2.4 Metody zvětšování mezifázového povrchu

Jelikož fotokatalýza probíhá na povrchu lze konstatovat, že čím většího mezifázového povrchu docílíme, tím lépe nám bude probíhat fotokatalýza. Potřebujeme tedy zajistit větší specifický povrch fotokatalyzátoru.
K tomuto problému lze přistupovat ze dvou směrů. Prvním směrem je top-down přístup, kdy z velkých celků tvoříme celky menší. Tento proces bývá označován jako fyzikální, jelikož zde působíme mechanickou energií k rozbíjení větších částic na menší. Druhý směr je bottom-up, kdy z malých prekurzorů (atomů, molekul) tvoříme celky větší. Jelikož většinou vycházíme z kapalných prekurzorů, kdy vlastně výsledné částice syntetizujeme, nazývá se tento přístup jako tzv. chemický proces. Oproti fyzikálnímu přístupu nám tento přístup umožňuje daleko lépe kontrolovat konečné velikosti požadovaných celků, což sebou nese daleko vyšší ekonomickou náročnost.

2.4.1 Mletí

Pojem mletí je proces, při kterém působením mechanické energie dochází ke zmenšování velkých celků na celky menší než 1,25 mm. Pokud jsou vzniklé celky vetší než 1,25 mm, označujeme tento proces jako drcení. Oba tyto procesy vedou k tvorbě polydisperzních systémů, kde výsledná zrna mají různé velikosti (granulometrické složení).
Proces mletí je energeticky náročný proces, který potřebuje velké množství elektrické energie. Účinnost mlýnů nebývá vysoká. Volba správné mlecí aparatury vychází převážně z mlecích pokusů, jelikož dosavadní znalosti o této problematice jsou převážně empirického charakteru.
Tento proces pokrývá široké spektrum průmyslových odvětví počínaje průmyslem silikátů až po potravinářství. Rozlišujeme velké množství zařízení, která rozmělňují částice. Patří mezi ně čelisťové nebo kladivové drtiče, kulové, diskové a tyčové mlýny. Tato zařízení jsou zpravidla konstruována tak, aby umožňovali další technologické operace jako sušení a třídění.

Podle potřeb chemického inženýrství je můžeme rozdělit do následujících skupin:
1. Podle způsobu práce: mlýny statické a dynamické.
2. Podle režimu práce: mlýny pracující za sucha nebo za mokra.
3. Podle koncepce mlýnu: mlýny s pracovními orgány s určenou kinematikou, mlýny s volnými mlecími elementy a mlýny bez mlecích elementů (tryskové).
Zařízení, ve kterém probíhá kulové mletí, nazýváme jako kulový mlýn. Jeho nespornou výhodou je to, že v něm dokážeme semlít i relativně tvrdé materiály na velmi jemné částice. Obvykle bývá složen z komory válcovitého tvaru. Do této nádoby se umístí mlecí koule a mletý materiál, meleme-li za mokra tak také mlecí kapaliny. Mletí za mokra nám umožňuje semlít částice více vzhledem k tomu, že prostředí kapaliny je více viskóznější než prostředí vzduchu (mletí za sucha) a částice se tedy častěji dostávají do styku s mlecím elementem. Tento element nazýváme mlecí koule a bývají vyrobeny z tvrdých materiálů jako například ušlechtilá ocel, sklo, keramika a ve speciálních případech z karbidů wolframu nebo kobaltu. Mletí je zde realizováno pomocí tří faktorů: tlak, náraz a roztírání. Plášť komory se otáčí a předává odstředivou sílu koulím. Obrázek 4 nám znázorňuje kulový mlýn.



Obrázek 4: Schéma kulového mlýnu

Při nižší frekvenci otáčení mlýnu jsou koule vynášeny do určité výšky a pak se po sobě skutálejí dolů. Při vyšší frekvenci jsou vymrštěny a padají dolů díky účinkům gravitační síly. Pokud je frekvence otáčí příliš vysoká, odstředivá síla je větší než síla gravitační a mlýn přestává fungovat. Z tohoto pohybu koulí plyne, že v prostoru mezi vnitřní stranou pláště a vnější stranou koulí dochází k mletí za pomoci tlaku. Mezi koulemi se materiál roztírá a padající koule materiál rozmělňují nárazem. [14] [15] [16].

2.5 Rentgenová strukturní analýza (XRD)

Rentgenová strukturní analýza je metoda, která nám primárně odhaluje strukturní a fázové složení látek. V drtivé většině se jedná o látky krystalického charakteru, kde jsou atomy pravidelně uspořádány v krystalické mřížce. Tato metoda je pro vzorek nedestruktivní a v současné době i vysoce vyspělá s obrovským množstvím datových knihoven. Metoda je

vhodná pro aplikace jako kvalitativní a kvantitativní fázová analýza, určování struktury látek, velikosti krystalitů atd. Celý krystal je tvořen krystality, které jsou tvořeny z primárních buněk. Krystality lze také označit jako zrna. Shlukováním těchto krystalitů se tvoří krystaly, jejichž struktura závisí na podmínkách, za kterých vznikaly.

Princip této metody je založen na tom, že při dopadu monochromatického rentgenového záření, může dojít k pružnému rozptylu na elektronech ve vnějších slupkách atomu. To znamená, že energie dopadajícího záření je stejná jako energie odraženého záření. Dalším důležitým pojmem je interference záření. Aby interference proběhla, je nutné, aby došlo ke splnění Braggovy podmínky (2)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sin\theta \tag{2}$$

kde n je celé číslo a odpovídá řádu difrakce, λ vlnová délka rentgenového záření, d je mezirovinná vzdálenost a θ úhel záření dopadající na strukturní rovinu.

Pokud je Braggova podmínka splněna a odražené paprsky jsou rovnoběžné, dojde k jejich interferenci a vzniknou tzv. difrakční maxima, které jsou svojí polohou, tvarem a intenzitou závislé na druhu a uspořádání atomů v prostoru a pro každou látku jsou specifické.

Instrumentace XRD se skládá ze zdroje záření, monochromátoru, goniometru a detektoru. Tento zdroj bývá realizovaný pomocí trubice s vakuem, ve které jsou umístěny dvě elektrody, na které je přiváděno napětí (20–60 kV). Katoda emituje elektrony, které jsou urychleny vysokým napětím a dopadají na anodu. Drtivá většina kinetické energie těchto elektronů se mění na tepelnou energii (98-99 %) a zbytek je vyzářen jako rentgenové záření. Anodu je potřeba chladit, aby nedošlo k jejímu roztavení.

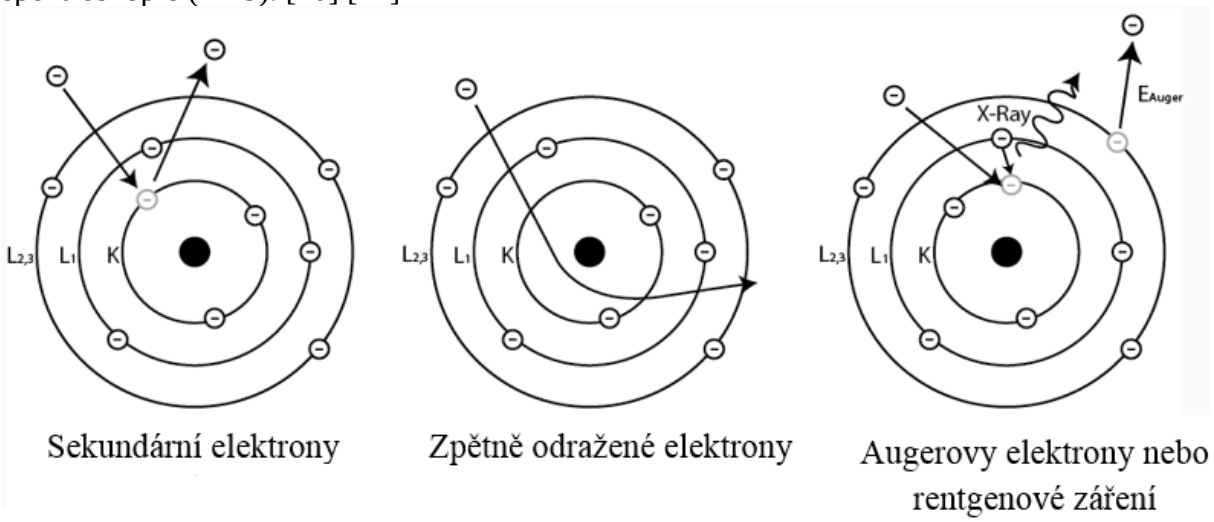
Rentgenové záření je poté monochromátory nebo filtry (štěrbiny) převedeno na monochromatické. Monochromatické záření poté dopadá na vzorek umístěný v goniometru, který rotuje konstantní rychlostí a dochází tedy k plynulým změnám velikosti úhlu dopadajícího záření. Záření odražené ze vzorku dopadá na detektor, který zaznamenává jeho intenzitu v závislosti na úhlu dopadajícího záření na vzorek. Pro určitou látku, při určitém úhlu se dostaví tzv. konstruktivní interference, která se projeví jako pík ve výsledném difraktogramu. U krystalických látek je pík ostrý na rozdíl od semikrystalických a amorfních látek, kde je pík neostrý což ukazuje na neuspořádanost systému. U krystalických materiálů, je neuspořádanost podstatně nižší, a protože známe velikost úhlu θ a vlnovou délku záření λ můžeme dopočítat z Braggovy rovnice mezirovinnou vzdálenost d a určit tak strukturu látky. Ze získaného píku můžeme určit velikost krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice (3).

$$B(2\theta) = K \cdot \lambda \cdot L^{-1} \cdot \cos^{-1}(\theta) \tag{3}$$

kde B je položířka píku, K Scherrerova konstanta, λ vlnová délka rentgenového záření, L velikost krystalitů a θ úhel záření dopadající na strukturní rovinu. Scherrerova konstanta bývá obvykle rovna 1, pro krystality dokonale kulatého tvaru nabývá hodnoty 0,89 a vždy se pohybuje v intervalu od 0,62–2,08. Ze Scherrerovy rovnice také vyplývá, že velikost krystalitů klesá s rozšířením píku. [17] [18] [19]

2.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

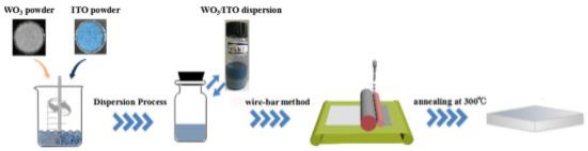
Metoda SEM se podobá klasické optické mikroskopii s tím rozdílem, že místo VIS záření využívá svazek urychlených elektronů. Svazek urychlených elektronů je emitován ze zdroje, jímž obvykle bývá rozžhavené wolframové vlákno nebo krystal LaB_6. Elektrony jsou urychleny napětím, které se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 30 kV. Průměr elektronového paprsku se redukuje pomocí magnetického pole realizovaného magnetickými nebo elektrostatickými čočkami a elektromagnetickými cívkami o průměru 0,5–2 μm. Takto redukovaný paprsek elektronů nazýváme primární elektronový svazek, který se pohybuje po vzorku po přesně definovaných lokacích a vytváří tak skenovací vzor neboli rastr (proto lze také najít pro SEM termín Rastrovací elektronová mikroskopie). Skenovací vzor je tvořen interakcí vzorku s primárním elektronovým svazkem. Při této interakci dochází ke vzniku dvou typů odstupujících elektronů, viz Obrázek 5. Sekundární elektrony jsou vyraženy z atomových orbitalů na povrchu materiálu a jejich energie je značně nižší (0–50 eV, většina elektronů z této skupiny má energii okolo 5 eV). Tyto sekundární elektrony nesou informaci o topologii vzorku ve formě prostorového obrazu s velkou ostrostí. Energie zpětně odražených elektronů je podobná jako energie elektronů primárních. Pochází z větší hloubky vzorku a poskytují informaci o lokálních změnách materiálu a jeho složení. Tyto elektrony jsou zachycovány detektorem a signál z detektoru je digitalizován a převeden na výsledný obraz. Při dopadu elektronu může dojít také ke vzniku tzv. Augerových elektronů nebo rentgenového záření. Tento jev je způsoben tím, že do vzniklé vakance může přejít elektron z vyššího orbitalu. To sebou nese uvolnění energie buď ve formě charakteristického rentgenového záření, nebo uvolněním Augerova elektronu. Toto je principem metody s názvem energiově-disperzní spektroskopie (EDS). [20] [21]



Obrázek 5: Schéma interakce primárního elektronového svazku s elektronovým obalem vzorku [21]

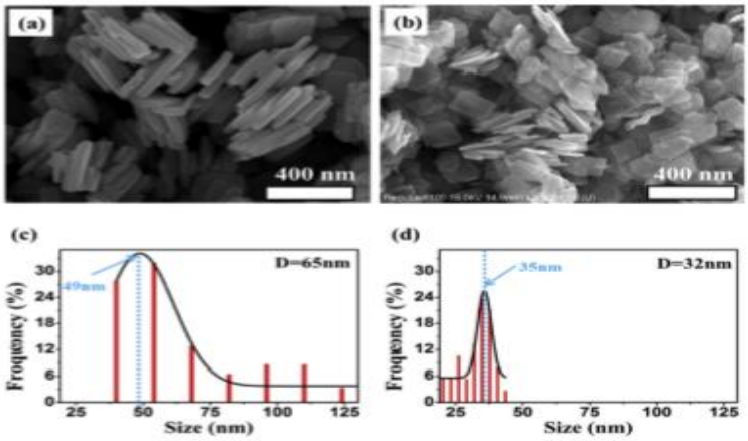
2.7 Současný stav řešené problematiky

Připravit disperze WO_3 pro tvorbu tenkých vrstev WO_3 lze několika způsoby. Jednou z možných cest je hydrotermální proces. Tato syntéza je velmi populární. Roztok prekurzoru $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,815g na 10 ml deionizované H_2O) se okyselí 3 M HCl na pH=2 za laboratorní teploty. Tato směs se poté na 24 h vystaví teplotě 180 °C. Výsledný produkt se promyje vodou a ethanolem. Výsledným produktem je světle žlutý prášek WO_3. Poté se 1,25g získaného prášku smíchá s 0,15g polyethylenglykolu, 0,1g komerčně dostupného produktu BYK2013 a 4,75g ethanolu. Tato směs se poté mele pomocí mechanické míchačky a ZrO_2 mlecích koulí. Pro zvýšení vodivosti těchto vrstev lze přidávat ITO. Je třeba zachovat hmotnost dispergovaného prášku, tudíž se část hmotnosti WO_3 nahrazuje hmotností ITO, tak aby finální hmotnost tohoto prášku byla 1,25 g. Z těchto disperzí poté lze nanášet vrstvy metodou *wire-bar* s rychlostí nanášení 10 mm/s a za použití drátku o průměru 1μm. Vrstvy se poté vystaví teplotě 300 °C na 1 hodinu, aby se zajistilo dobré spojení mezi vrstvou a substrátem. Celý proces nám znázorňuje Obrázek 6. [22]



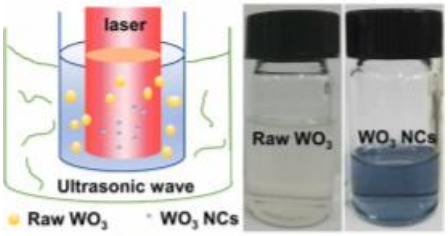
Obrázek 6: Znázornění metody tvorby vrstvy tvořených z disperzí s obsahem hydrotermálně syntetizovaného WO_3 [22]

Velikosti a tvar částic při hydrotermální syntéze ovlivnit různými vlivy. Jedním z nich je přidávání iontů do reakční směsi. V této práci autoři přidali k prekurzoru $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (5 mmol na 25 ml deionizované H_2O) 10 a 20 mmol NaCl. Prekurzory se poté na magnetické míchačce míchali po dobu 10 minut do vzniku čistě bílého roztoku. Následně se tento roztok okyselil 5 ml koncentrované HCl. Tato směs se nechala míchat po dobu 3 hodin, kdy vznikla žlutá sraženina H_2WO_4. Tato sraženina byla třikrát promyta H_2O a poté opět rozdispergována v 30 ml H_2O. K tomuto roztoku se přidalo 0,1g kyseliny šťavelové, uzavřel se v 50 ml lahvičcce a vložil na 24 hodin do autoklávy při teplotě 70 °C. Poté byl vzniklý produkt zbaven centrifugací nečistot, třikrát promyt vodou a ethanolem a žíhán při teplotě 350 °C po dobu 24 hodin. Vzniklé částice WO_3 syntetizované s přídavkem NaCl byly o polovinu menší než částice připravené bez přídavku iontů, viz Obrázek 7. [23]



Obrázek 7: SEM snímky a grafy distribuce částic a) c) pro částice bez přídavku iontů b) d) pro částice s přídavkem iontů [23]

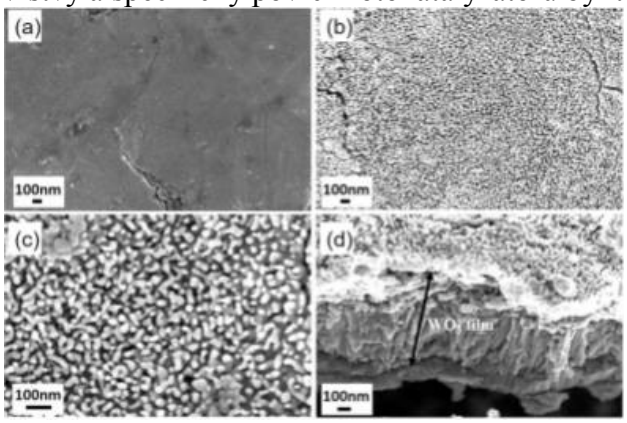
Disperze s obsahem nanočástic lze připravit také pomocí pulzu laseru. Částice WO_3 se pomocí ultrazvuku rozdispergují v roztoku ethyl acetátu (0,1 mg/ml). Jako zdroj laserového záření byl vybrán laser s vlnovou délkou 355 nm (energie fotonů 3,49 eV). Tento laser byl zvolen, tak aby energie emitovaných elektronů byla vyšší než energie zakázaného pásu *pristine* WO_3 (2,6–2,7 eV), který autoři použili. Pomocí pulzů laseru se částice WO_3 začnou zahřívat na tisíce stupňů Kelvina a okamžitě i ochlazovat. Při dopadu proudu elektronů z laseru se částice WO_3 začnou odpařovat/tavit a po skončení emise (vykonání pulzu) začnou znovu rekrystalizovat. Tímto způsobem lze z částic o velikosti mikrometrů připravit částice v rozměrech nanometrů. Po ozáření laserem také výchozí disperze změní barvu ze světle žluté na světle modrou. Takto lze připravit částice WO_3 o průměrné velikosti 2,85 nm. [24]



Obrázek 8: Tvorba nanočástic pomocí laseru a výsledná změna barvy disperze [24]

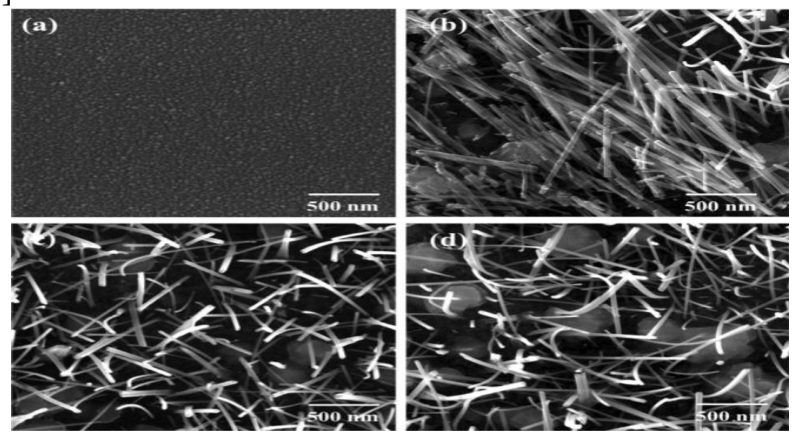
Možnost, jak připravit tenkou vrstvu bez nutnosti používat disperzí, nabízí anodizace wolframové fólie. Wolframová fólie (2 × 2 cm; 99,95% čistota, 0,1 mm tloušťka) se ve vodném roztoku komerčně dostupného produktu alconox a isopropyl alkoholu na 5 minut vystaví ultrazvuku. Poté se opláchne ve vodě a ethanolu a vysuší vzduchem. Takto očištěná fólie je vystavena anodizaci. Sestaví se článek, wolframová folie se zapojí jako anoda a platinová fólie jako katoda. Jako elektrolyt se použije čisté DMSO s obsahem 4 hm.% roztoku kyseliny fluorovodíkové. Po dobu 4 hodin je přiváděno konstantní napětí a udržována konstantní teplota pomocí vodní lázně. Autoři tento proces prováděli při napětích 10; 15; 20 a 40 V a teplotách 40; 50 a 60 °C. Poté vzorky žíhali v horizontální tubulární peci při teplotě 500 °C po dobu 3 hodin v kyslíkové atmosféře, aby došlo ke krystalizaci materiálu. Na těchto vrstvách poté prováděli fotokatalytické rozklad vody, kde jako pracovní elektrodu použili fólii s WO_3 vrstvou, jako protielektrodu Pt fólii a jako pomocnou Ag/AgCl elektrodu. Nejvyšší hustotu

fotoproudu (1,1 $mA \cdot cm^{-2}$) naměřili autoři pro vrstvu tvořenou při teplotě 40 °C a napětí 40 V. Tato vrstva měla tloušťku kolem 0,6 μm. Čím vyšší bylo vkládané napětí tím více porézní struktury se tvořili, nicméně bylo třeba udržovat nižší teploty, jelikož s rostoucí teplotou se tvořili více kompaktní vrstvy a specifický povrch fotokatalyzátoru byl tedy menší. [25]



Obrázek 9: SEM snímky a) wolframové fólie seshora b) wolframové fólie při středním přiblížení c) nejvyšším přiblížení d) profilu fólie s nanoporezní WO_3 vrstvou [25]

Další možností, jak lze připravit tenké vrstvy WO_3 s obsahem nanočástic bez nutnosti používat kapalných disperzí, je pomocí naprašování těchto vrstev. Prvním krokem je nanesení vrstvy wolframu na substrát (ultrazvukově čištěný v acetonu a opláchnutý v isopropanolu). Před naprašováním byl tlak v naprašovací komoře snížen na $2{,}6 \times 10^{-5}$ torr a poté zde byl přiváděn argon při průtoku 60 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Aby bylo dosaženo, co nejvyšší čistoty naneseného wolframu proběhla jeho predepozice po dobu 5 minut. Podmínky pro depozici wolframových vrstev byly 5,5 mtorr, 5 min a 100 Wattů. Takto nanesené vrstvy wolframu byly zahřívány na 700 °C po dobu 2 hodin v atmosféře vzduchu, aby došlo k tvorbě tenkých vrstev WO_3 složených z nanotyčinek. Aby došlo k tvorbě kyslíkových deficitů na této vrstvě, byly vzorky ještě zahřívány v atmosféře N_2 s obsahem 1 % H_2 při 100; 200; 300; 400 a 500 °C. Tyto vrstvy autoři tvořili jako senzory NO_2 a pro zvýšení jejich efektivity ještě naprašovali Pt na takto připravené vrstvy s dobou naprašování 5; 10; 20; 30; 40; 50 a 60 s. Připravené snímky vrstev ukazuje Obrázek 10. [26]



Obrázek 10: TESEM snímky a) nanesené vrstvy W b) vrstvy WO_3 po tepelné úpravě na 700 °C c) H-WO_3 vrstvy s deficitem kyslíku při tepelné úpravě 400 °C d) Pt/ H-WO_3 vrstvy po depozici Pt po dobu 40 s [26]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software

3.1.1 Použité chemikálie

- Deionizová voda – FCH VUT Brno
- Neodisher® LM3
- Oxid wolframový – Sigma–Aldrich, prášek 99,9%, CAS: 1314-35-8
- Isobutylalkohol p.a. – Penta, CAS: 78-83-1
- Lukopren® N 1522
- Lukopren® Katalyzátor N
- Abeson – CAS: 85536-14-7
- Kyselina chloristá – EMSURE®, 60% p.a.

3.1.2 Použité laboratorní vybavení

- Laboratorní sklo
- Spin-coater KW-4A, Chemat Technology
- Muflová pec Elsklo s teplotním regulátorem Omron E5CN
- UV-A lampa Sylvania Lynx S11W
- Kontaktní profilometr Bruker Dektak XT
- 500mW zelený diodový laser
- Vláknový spektrometr Red Tide USB650 UV
- Ultrazvuková lázeň: Ultrasonic compact cleaner PS 02000A
- Mikroskopické podložní sklíčka (Marienfeld 76×26×1 mm)
- FTO sklo (50×25 mm)
- Mechanická míchačka IKA Eurostar 20
- 3D tiskárna MakerBot Replicator Mini
- Tiskárna Dimatix DMP-2800
- Sušárna BMT Venticell
- Práškový difraktometr Empyrean (PANalytical)
- Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10

3.1.3 Použitý software

- Microsoft® Office Word
- Microsoft® Office Excel
- SpectraSuit® Ocean Optics
- VaCharT
- Vision 64
- Origin Pro 2018 (Academic)
- HighScore Plus

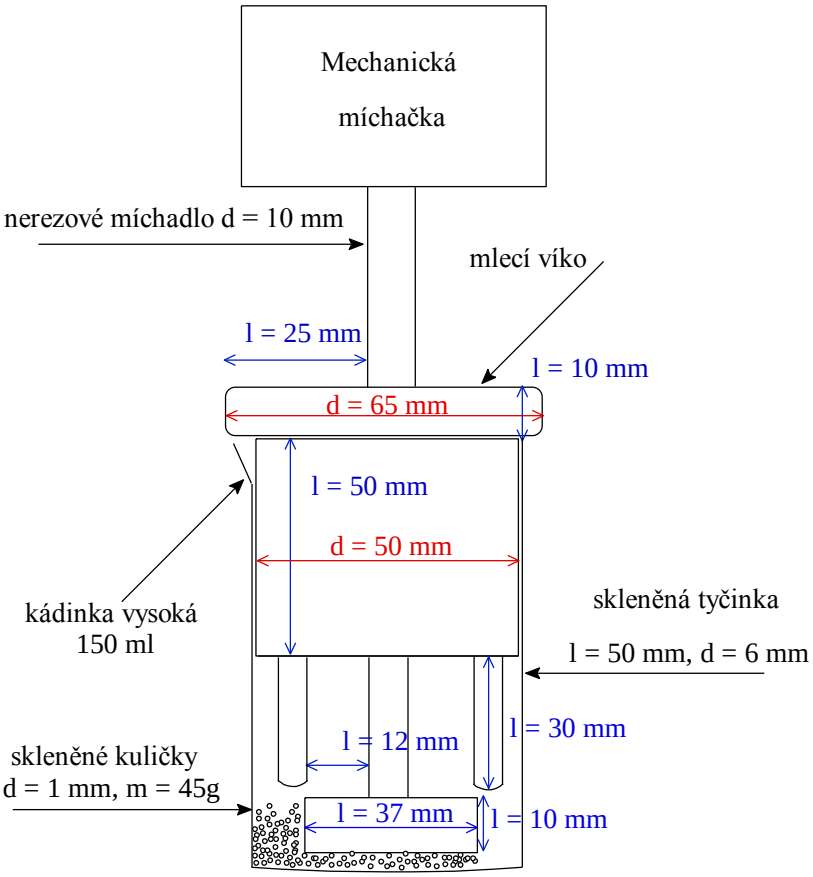
3.2 Příprava disperzí

3.2.1 Složení a doba mletí disperzí

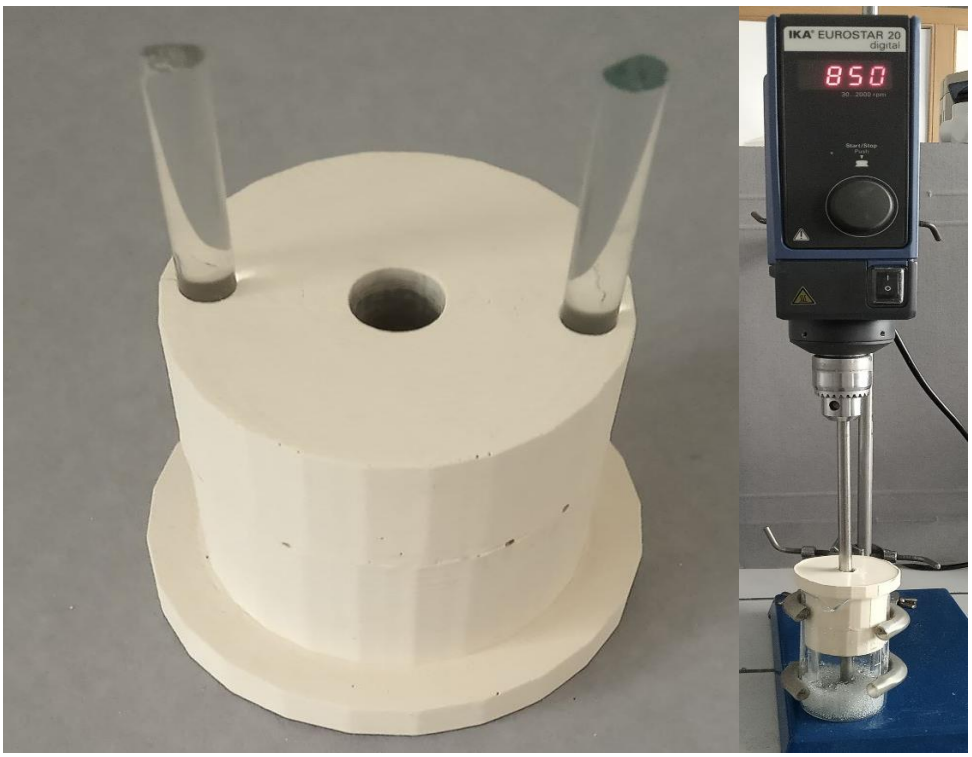
Mletou směsí byla 20 %ní disperze WO_3 v isobutanolu. Disperzi jsme namíchali tak, že k 56 ml isobutanolu jsme přidali 11,2 g WO_3. Tuto disperzi jsme poté mleli za pomoci mletí s víkem. První fáze odběru vzorků byla v časových intervalech od 0 do 330 minut s odběrem vzorku po 30 minutách. Zde jsme okem pozorovali rychlé změny jak v barvě disperze ze žlutozelené až po pistáciově zelenou, tak i ve výsledném charakteru vrstev připravených z těchto disperzí. Další část mletí byla v rozmezí od 0 do 96 h s odběrem vzorku po 24 hodinách. Zde bylo možno okem pozorovat rostoucí sedimentační stabilitu disperze s časem mletí.

3.2.2 Sestavení kulového mlýnu

Kulový mlýn jsme sestavili po zkušenostech s mletím TiO_2 realizovaným pomocí lahvičky a míchačky. [27] Toto mletí nám ukázalo, že WO_3 dokážeme mlít za pomoci skleněných kuliček, ovšem v této instrumentaci proces trval dlouho dobu a bylo třeba zvýšit efektivitu mletí. Nová aparatura byla konstruována tak abychom zvýšili energii mlecích skleněných kuliček. Realizována byla pomocí 150 ml skleněné vysoké kádinky, nerezového míchadla, vyrobeného víčka, a skleněných kuliček o průměru 1 mm jako mlecího elementu. Obrázek 11 nám znázorňuje, jak celá instrumentace vypadá, Obrázek 12 ukazuje realizaci aparatury. Mlecí víko je odlitek ze silikonového kaučuku Lukopren N 1522, který se zároveň jeví jako inertní materiál vůči rozpouštědlu disperze a také kvůli jeho elastickým vlastnostem, které řeší mírné odchylky v průměrech 150 ml kádinek a také jednoduché uchycení skleněných tyčinek sloužících jako zarážky. Odlitek jsme vyhotovili tak, že 140 g silikonu Lukopren N 1522 jsme smíchali s 4 g Katalyzátoru Lukopren N a tuto směs nalili do formy, kterou jsme realizovali pomocí 3D tisku. Forma je složena ze dvou částí a lze ji najít v přiložených dokumentech spodek_vika.stl a vrch_vika.stl. Ze dvou částí je složena kvůli jednoduššímu vyjmutí odlitku z této formy. Nalitou směs jsme nechali 24 hodin vytvrdnout a poté ji vyjmuli z formy. Do dvou postranních kruhových děr odlitku jsme poté nasunuli skleněné tyčinky o délce 50 mm a průměru 6 mm. Tyto skleněné tyčinky jsme přidali, abychom zamezili tangenciálnímu proudění v mlýnu. Ve středu odlitku je kruhový otvor, přes který se nasune míchadlo. Víko se poté nasadí na vysokou kádinku 150 ml, do které se nasype 45 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Kádinka s víkem, kterým prochází míchadlo, se pomocí laboratorního držáku přichytí ke stojanu, tak aby dno kádinky leželo na laboratorním stojanu. Na míchadlo se poté nasune laboratorní míchačka připevněná ke stojanu. Jelikož mletí probíhá za vyšších otáček (850 ot./min) je dobré přichytit míchačku za držák druhým stojanem. Tím se zamezí třepání celé aparatury a jejímu možnému selhání. Poté je potřeba nastavit polohu konce míchadla tak, aby nedocházelo ke styku míchadla a spodku kádinky, případně aby míchadlo nenaráželo do skleněných tyčinek. Tento krok závisí na tom, jaká míchačka je použita a možné nerovnosti lze vyřešit omotáním víčka pod horním prstencem parafilmem a posunutím víka směrem nahoru.



Obrázek 11: Schéma mletí s víkem, d značí poloměry, l velikosti



Obrázek 12: Pohled na spodní část víka (vlevo) a celá sestavená aparatura (vpravo)

3.3 Příprava vzorků

3.3.1 Příprava substrátů

K nanášení vrstev jsme použili dva druhy substrátů a to mikroskopické podložní sklíčka rozlomené na 3 stejné části (25 × 26 mm) a vodivé FTO skla. Tyto substráty bylo potřeba před nanášením vrstev zbavit mastnoty a nečistot, abychom zajistili dobrou smáčivost povrchu. Sklíčka jsme čistili pomocí ultrazvuku a přípravku pro čištění skla Neodisher. Do kádinky jsme nalili roztok přípravku s demi vodou v poměru 1 díl Neodisheru ku 9 dílům vody. Do tohoto roztoku jsme umístili sklíčka a kádinku vložili do ultrazvukové lázně s teplotou kolem 50 °C po dobu 15 minut. Po ultrazvukové lázni jsme sklíčka opláchli v kádince s demi vodou. Při přípravě substrátů pro inkjektový tisk jsme substráty oplachovali prve v kádince s 5%ním roztokem Abesonu a až poté jsme jej opláchli v demi vodě. Kontrolu čistoty povrchu jsme prováděli pomocí střičky, kterou jsme provedli závěrečný oplach a sledovali, zda je celý povrch substrátu dokonale smáčen vodou. Jako poslední krok jsme substrát osušili proudem vzduchu.

3.3.2 Nanášení vrstev na substrát

K imobilizaci tenkých vrstev jsme použili dvě metody rotační lití a inkjetový tisk. Výhodou rotačního lití je, že jsme schopni tvořit vrstvy z disperzí s libovolnou velikostí částic, u inkjetového tisku jsme byli omezeni průměrem trysek tiskové hlavy. Inkjetový tisk nám zase umožňuje tvořit vrstvy v přesně definovaných obrazcích.

Pro prozkoumání závislosti vlastností tenkých vrstev na době mletí jsme použili tedy metodu rotačního lití. Přístroj spin-coater jsme nastavili, tak jak nám ukazuje Tabulka 1. Abychom si zajistili rozhraní substrát–vrstva, zamaskovali jsme asi jednu třetinu povrchu substrátu lepicí páskou. Na pásce jsme schválně nechávali přesah, abychom si pomohli s přichycením substrátu k držáku substrátu. Na upevněný a zamaskovaný substrát jsme pomocí automatické pipety nanesli 50 µl disperze pro mikroskopická sklíčka a 75 µl pro FTO skla. Nanášení vrstvy jsme provedli tak, že na střed nezamaskované části substrátu jsme vylili obsah pipety a opatrně jej rozprostřeli po celém povrchu. Pro zkoumání závislosti fotokatalytické aktivity na teplotě a počtu vrstev jsme použili tiskárnu Dimatix, kde jsme na FTO skle vytvořili jednoduchý obrazec čtverec o straně 1 cm.

Tabulka 1: Parametry zařízení spin-coater

Fáze	I	II
Čas (s)	3	750
Otáčky (ot./min)	10	3000

3.3.3 Úprava vrstev pro zkoumání fotokatalytické aktivity

Vrstvy na FTO skle jsme upravovali pomocí tepelné energie v muflové peci. Vzorky jsme za laboratorní teploty umístili do pece a pec zapnuli na požadovanou teplotu. Pro většinu měření jsme vzorky vystavili teplotě 450 °C po dobu 30 minut. Pouze u vzorků, kde jsme sledovali závislost fotokatalytické aktivity na teplotě, jsme volili teploty 200–500 °C s krokem 100 °C a této teplotě je vystavili také 30 minut. Tuto úpravu jsme použili, abychom docílili odstranění adsorbované vody z povrchu a odstranění zbylého rozpouštědla.

3.4 Charakterizace vrstev

3.4.1 Profilometrická měření

Profilometrická měření jsme prováděli pomocí kontaktního profilometru. Tento profilometr se ovládá pomocí softwaru Vision 64. Z důvodu, že jsme začínali s velkými částicemi WO_3 jsme měnili vertikální rozsah a délku měření, tak aby výsledné měření mělo co největší vypovídající hodnotu. Pro vzorky mleté v intervalu 0 až 2 hodiny jsme rozsah měření nastavili na 64 μm. Pro vzorky mleté déle než 2 hodiny jsme rozsah měření nastavili na 6,4 μm. Také jsme měnili délku celého záznamu. Rozlišení jsme udržovali 0,666 μm pro všechny vzorky, a tím se nám měnil čas celého měření. Ostatní parametry jsme ponechali pro všechny vzorky stejné. Typ profilu jsme zvolili jako *Hills* a sílu působící na sondu na 3 mg. Typ sondy byl *Radius 12,5 μm*. Sondu jsme umístili 0,5 μm před začátek vrstvy. Na tomto úseku jsme měřili tzv. *base line,* pomocí které jsme záznam vyrovnávali. Ze získaných dat jsme vyhodnocovali až ta data, která jsme získali za 1 μm trasy záznamu. Tloušťku vrstvy jsme vyhodnocovali jako aritmetický průměr a její drsnost jako střední kvadratickou odchylku z takto získaných dat. Dále jsme také vytvořili 3D mapy povrchu vrstev z disperzí mletých 1; 5,5; 24 a 96 hodin. Rozsahy měření byly stejné, jen jsme zkoumali plochu o velikosti 1 mm^2.

3.4.2 Měření zákalu vrstev

Toto měření jsme prováděli v integrační kouli, které byla pomocí optického vlákna připojena ke spektrometru, který byl ovládán softwarem SpectraSuit. Nastavení pro měření ukazuje Tabulka 2. Jako zdroj záření jsme použili zelený laser a měření probíhalo podle teorie měření zákalu.

Tabulka 2: Nastavení softwaru SpectraSuit

Integration time	20 s
Scans to average	1
Box car	2
Wave lenght	531 λm

3.4.3 Měření elektrofotokatalytické aktivity

Pro zjištění elektrofotokatalytické aktivity jsme sledovali příspěvek fotoproudu při ozařování vzorků UV–A lampou Sylvania. Voltamperometrické křivky nebylo možné měřit, jelikož při změně napětí vrstvy vykazovali elektrochromní vlastnosti, které se projevovali modráním nanesené vrstvy. Modrání je způsobeno vznikem komplexu zvaného *tungsten blue* a výsledné křivky vykazovali nestandardní chování. Z tohoto důvodu jsme prováděli pouze chronoamperometické měření při napětí 1,5 V a frekvenci 1 Hz. Při zkoumání závislosti fotoproudu na počtu nanesených vrstev a teplotě jsme vzorky ozařovali intenzitou záření 2 W/m^2. Protože tyto vzorky měly díky jejich přípravě materiálovým tiskem přesně definovanou plochu vrstvy (1 cm^2), nebylo potřeba je nijak dále maskovat a rovnou jsme je přichytili na držák vyrobený na 3D tiskárně, nasadili na kyvetu naplněnou elektrolytem 0,1 M $HClO_4$, pomocí krokosvorek připojili do elektrického obvodu (FTO sklo jako anodu, katoda byla

realizována pomocí nerezové jehly, která zároveň sloužila jako přívod vzduchu pro probublávání elektrolytu) a měřili. Pro vrstvy nanesené metodou rotačního lití jsme museli provést maskovaní. Jelikož vrstvy nebyly moc mechanicky odolné, maskování jsme provedli tak, že z ozařované strany kyvety jsme v jejím středu udělali čtverec o ploše 1 cm^2. To sebou neslo úskalí, toho že záření procházející přes tuto štěrbinu bylo moc rozptýlené a ozařovalo celý vzorek. Abychom tento jev eliminovali, zvětšili jsme vzdálenost lampy od vzorku a tím snížili intenzitu záření na 0,1 W/m^2. Takto jsme docílili toho, že ozařovaná plocha vrstvy byla stále stejná a odezvu lze mezi sebou porovnávat. Metodika měření byla poté pro všechny druhy závislostí stejná. Střídali jsme režim tma a ozařování. Měření trvalo 60 sekund a každých 10 sekund jsme střídali režim tma a ozařování (v čase 0 sekund jsme začínali režimem tma). Tímto způsobem jsme získali tři tzv. zuby a z jejich hodnot jsme vypočítali aritmetický průměr a směrodatnou odchylku pomocí funkce SMODCH.VÝBĚR.S. v softwaru MS Excel.

3.4.4 XRD měření

Abychom mohli potvrdit, zda při mletí WO_3 nedochází pouze k rozbíjení jednotlivých shluků částic, použili jsme tři vzorky a sledovali, zda se mění konečná struktura WO_3, popřípadě velikost krystalitů. První vzorek nemletý (0 hodin), jsme odebrali ze zásobní láhve a vzorky mleté 5,5 hodiny a 96 hodin jsme připravili tak, že jsme mleté disperze rozlili do velké Petriho misky a při teplotě 100 °C vysušili v sušárně. Měřené vzorky byly tedy ve formě prášku a byly připraveny do nosičů tzv. metodou zadního plnění, aby se co nejvíce zabránilo případné přednostní orientaci. Poté byly měřeny na difraktometru s parametry viz. Tabulka 3. Pro stanovení velikosti krystalitů jsme pomocí softwaru High Score Plus, matematicky fitovali charakteristická difrakční maxima z databáze PDF-2 (ICCD) z roku 2004.

Tabulka 3: Parametry práškového difraktometru Empyrean

materiál anody	Cu
budicí napětí (kV)	40
budící proud (mA)	30
λ (nm)	15,4
rozsah 2θ (°)	4,5–90,0
krok 2θ (°)	0,0131303
doba kroku (s)	95,88

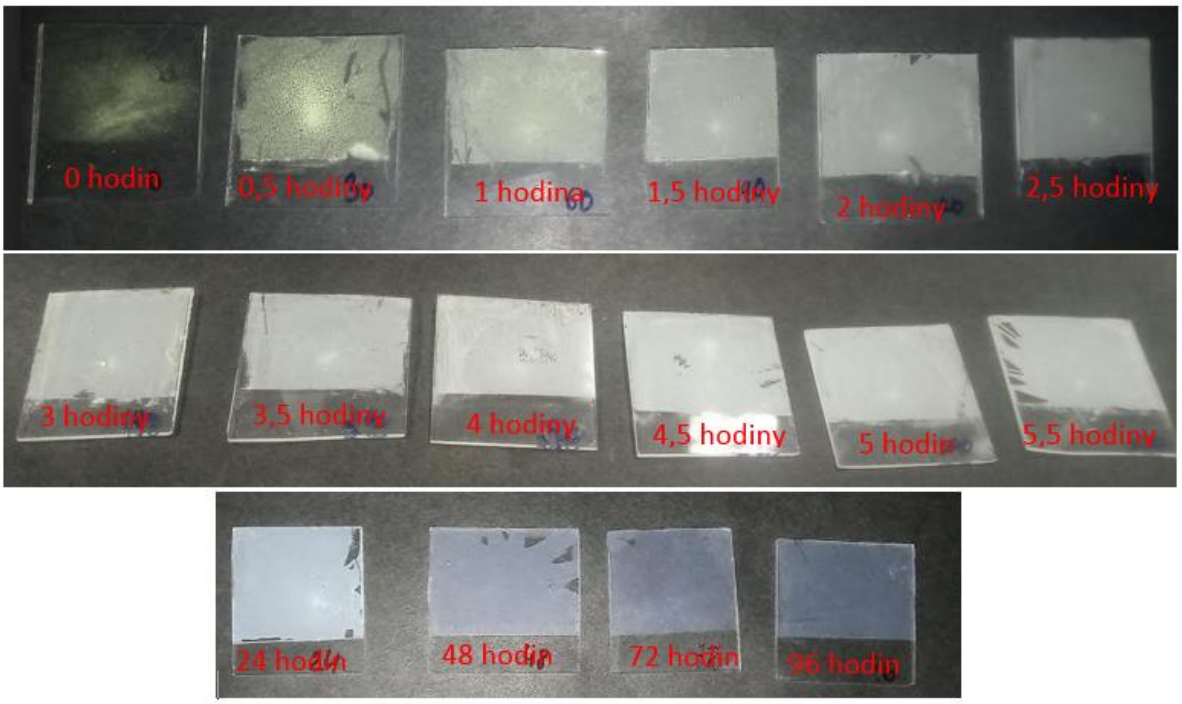
Tabulka 4: Charakteristická difrakční maxima pro různé krystalické fáze WO_3 fitované k určení velikosti krystalitů

Fáze	Millerovy indexy rovin			
monoklinická	200	002	020	202
anortická	200	002	020	0(-2)2
ε monoklinická	110		002	

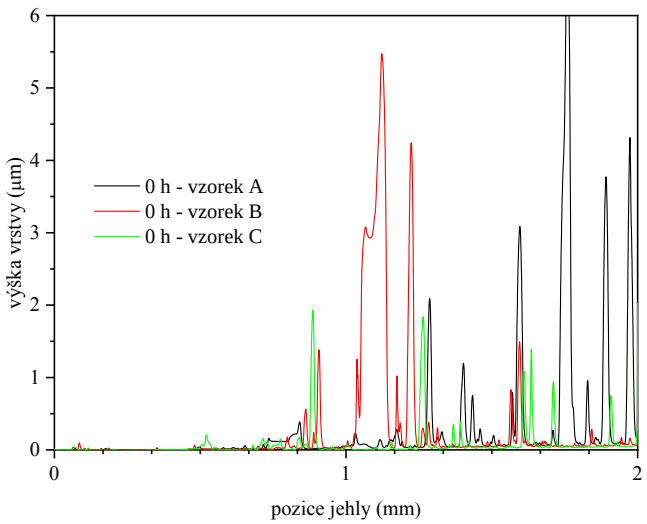
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Výsledky z profilometrie

Profilometrické měření nám sloužilo jako nejrychlejší metoda k zjištění vlastností vrstev tvořených mletým WO_3. Obrázek 14 potvrzuje to, co ukazuje Obrázek 13, tedy že nelze mluvit o vrstvě ale spíše o prášku rozprostřeném po substrátu. Tento prášek byl neměřitelný, jelikož i při nejnižším přítlaku sondy docházelo k tomu, že sonda tlačila velké částice před sebou. Z tohoto důvodu jsme nezkoumali vlastnosti vrstev tvořených nemletým WO_3.

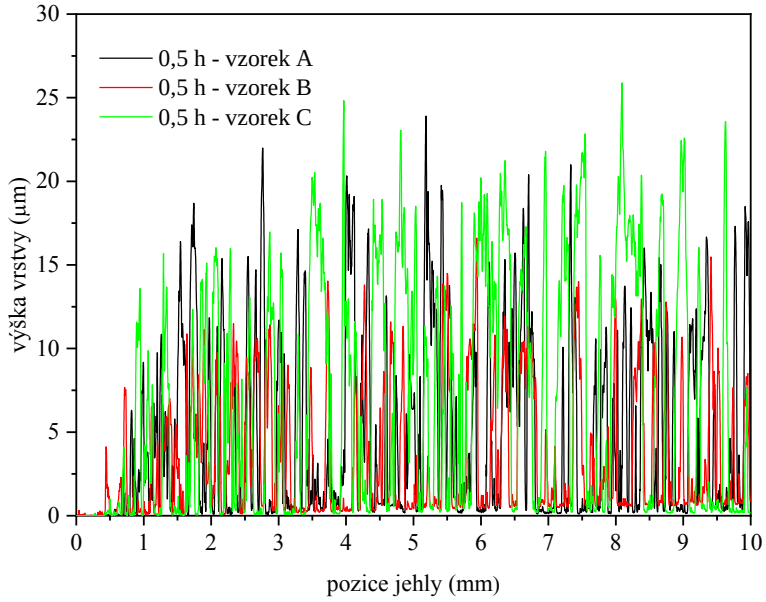


Obrázek 13: Fotky vrstev nanesených na mikroskopické sklíčka metodou rotačního lití

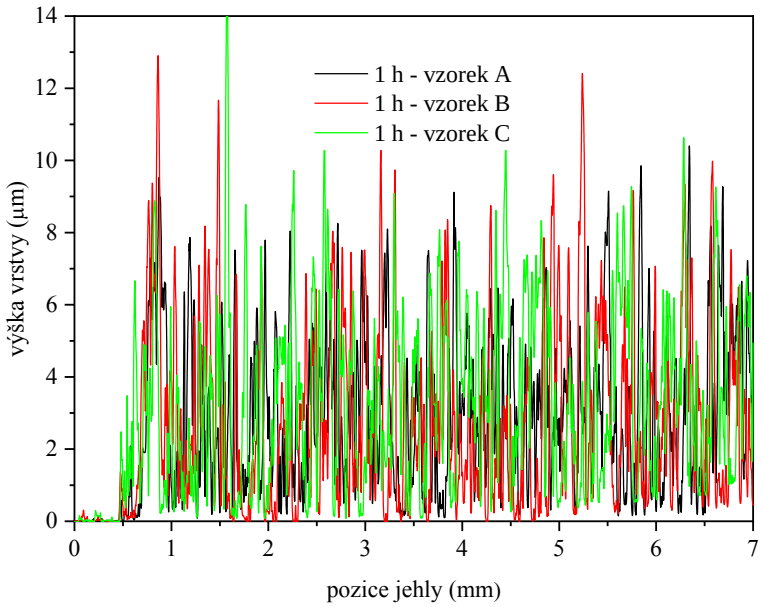


Obrázek 14: Profilometrický záznám nemletých vzorků

Už po půl hodině mletí jsme mohli pozorovat první vzniklou vrstvu. Tato vrstva stále ještě nebyla kompaktní a nejvyšší místa vrstvy se pohybovali mezi 15 až 20 μm. Stále zde byla nepokrytá místa, viz Obrázek 15. Po hodině mletí se vrstva stávala více kompaktní a nejvyšší místa se pohybovali převážně mezi 5 až 7 μm, viz Obrázek 16.

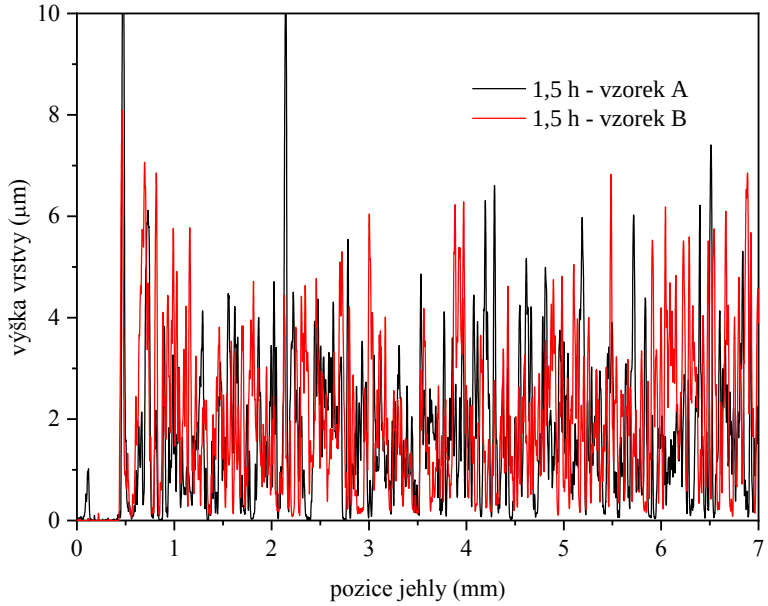


Obrázek 15: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzí mletých 0,5 h

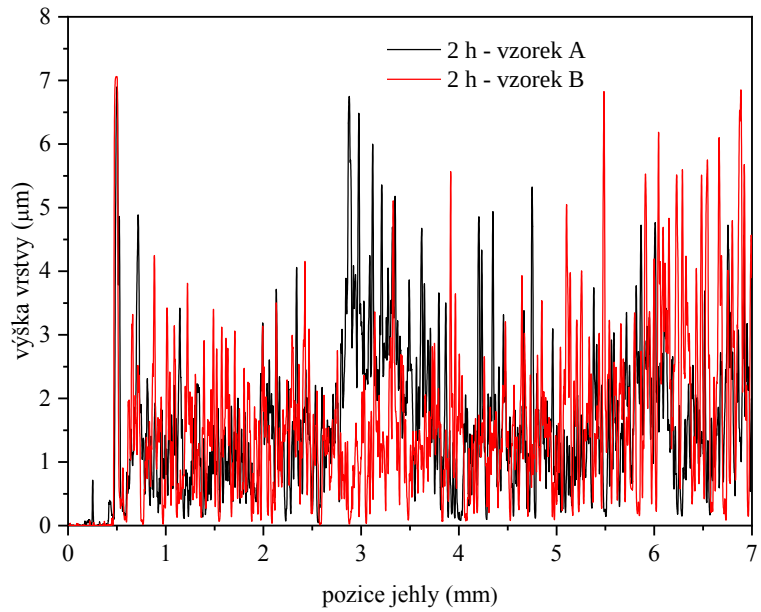


Obrázek 16: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzí mletou 1 hodinu

Obrázek 17 a Obrázek 18 nám ukazují záznamy vrstev z disperzí mletých 1,5 h a 2 h. Opět můžeme sledovat, že kompaktnost vrstev s dobou semletí roste a klesá výška nejvyšších míst. Záznam začíná být více pravidelný, ale stále můžeme pozorovat i místa nepokrytá vrstvou.

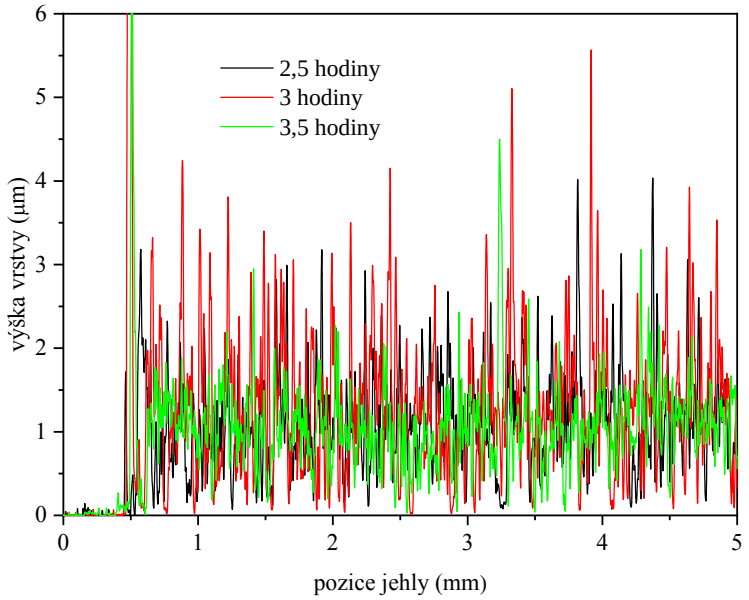


Obrázek 17: Profilometrický záznám vrstev tvořených disperzí mletých 1,5 hodiny

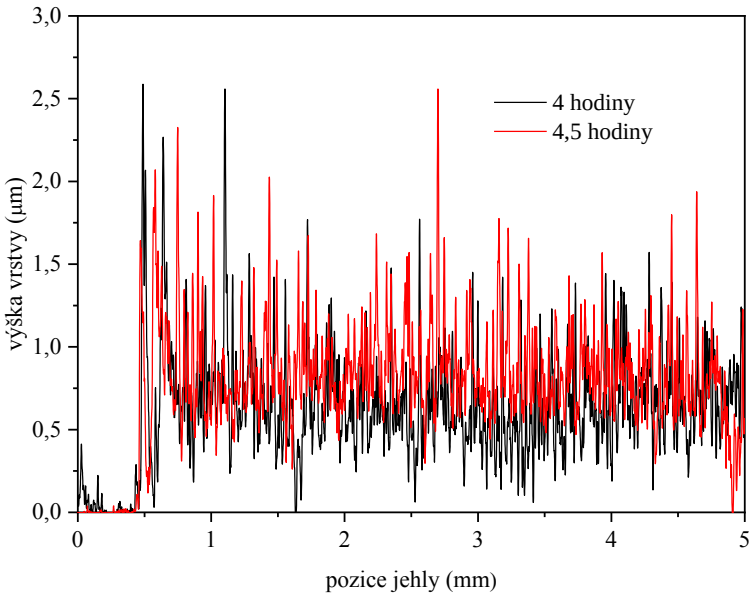


Obrázek 18: Profilometrický záznám vrstev tvořených disperzí mletých 2 hodiny

V časech mletí 2,5; 3 a 3,5 hodiny můžeme pozorovat, že rozptyl záznamu se ztenčuje a ubývá i míst nepokrytých vrstvou, viz Obrázek 19. V časech mletí 4 a 4,5 hodiny můžeme vidět, že substrát už začíná být celý pokrytý vrstvou a rozptyl záznamu je také výrazně užší, jak nám ukazuje Obrázek 20. Od doby mletí 4,5 hodiny už můžeme hovořit o tvorbě kompaktních vrstev bez prázdných míst.

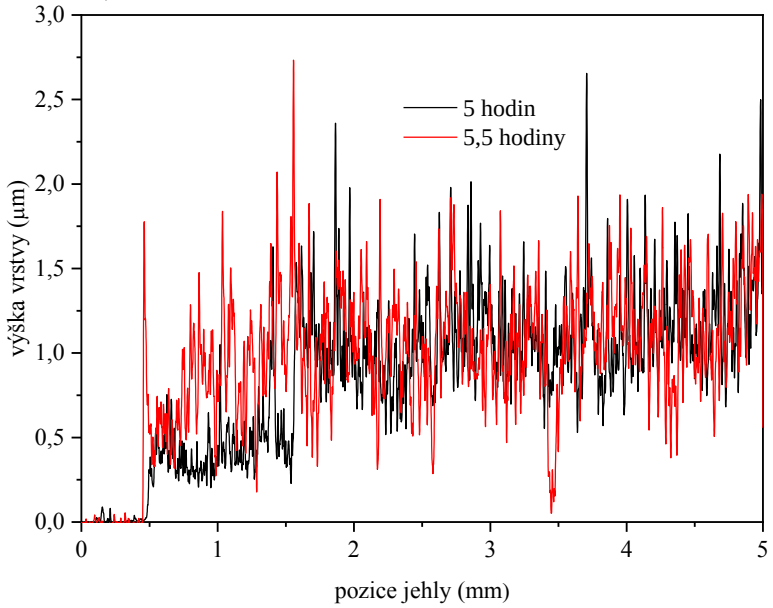


Obrázek 19: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzemi mletými 2,5; 3 a 3,5 hodiny

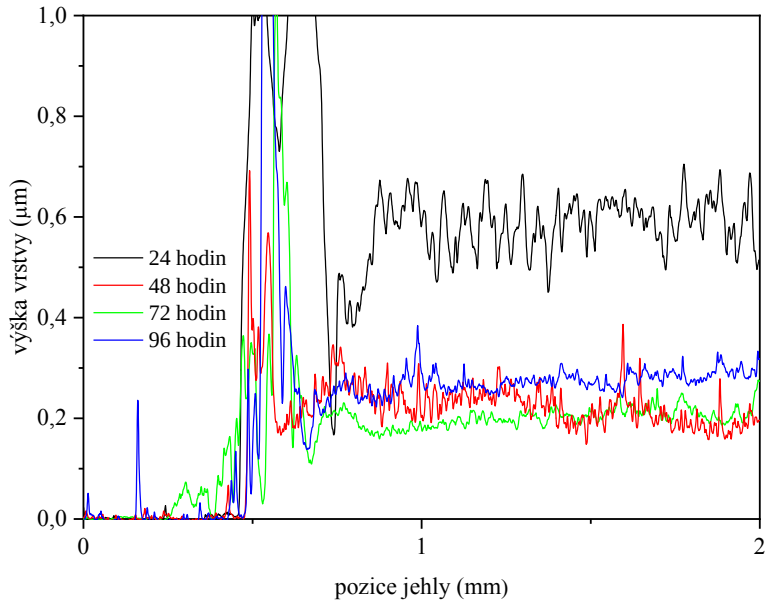


Obrázek 20: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzemi mletými 4 a 4,5 hodiny

Vrstvy tvořené z disperzí mletých 5 a 5,5 hodiny mají drsný povrch vhodný pro fotokatalytické reakce, ale zároveň jsou i velmi kompaktní, jelikož nejnižší místa vrstev se pohybují kolem 0,5 až 0,75 µm, viz Obrázek 21. Po 24 hodinách mletí se výrazně snižuje tloušťka vrstvy a dostáváme se k tloušťce kolem 0,6 µm. V intervalu mletí mezi 48 a 96 hodinami, už k snižování tloušťky výsledných vrstev nedochází. U vzorku 48 hodin můžeme vidět, že povrch je výrazně drsnější než u vzorků 72 a 96 hodin, kde už nelze pozorovat velké rozdíly ve výsledném profilu vrstev, viz Obrázek 22.

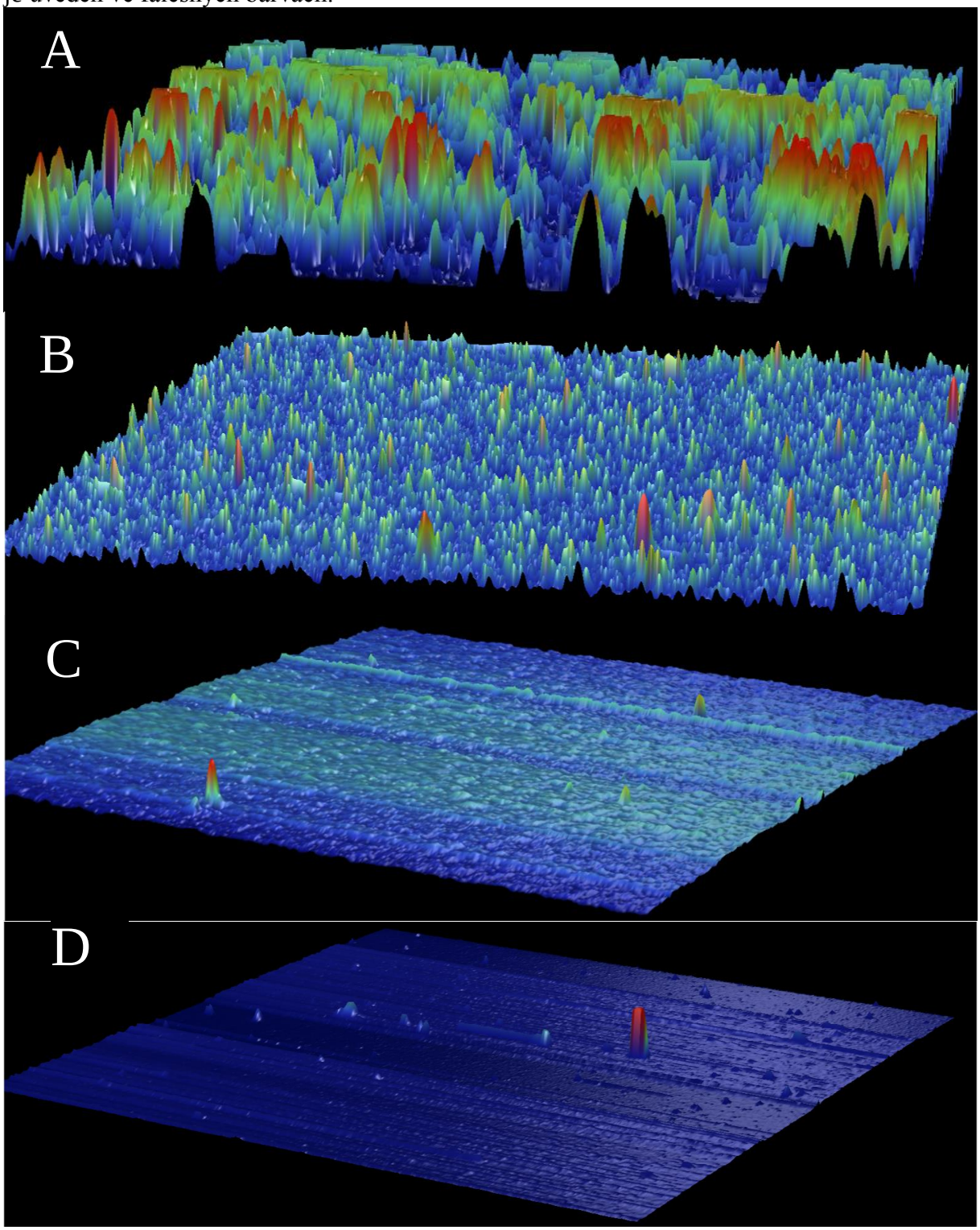


Obrázek 21: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzemi mletými 5 a 5,5 hodiny



Obrázek 22: Profilometrický záznam vrstev tvořených disperzemi mletými 24; 48; 72 a 96 hodin

Na vytvořených 3D mapách vidíme, jak nám drsnost vrstev klesá s dobou mletí. Výškový profil je uveden ve falešných barvách.

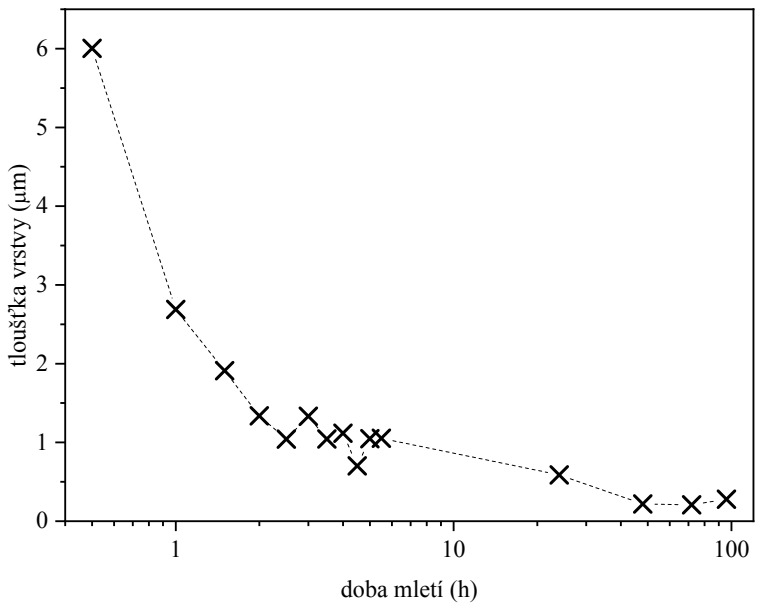


Obrázek 23: 3D mapy povrchu WO_3 vrstev tvořených z disperzí mletých A) 1 hodinu B) 5,5 hodin C) 24 hodin D) 96 hodin

Tabulka 5 a Tabulka 6 uvádějí výsledné hodnoty z profilometrických záznamů. Tloušťku jsme vypočítali jako aritmetický průměr záznamu vrstvy a ze stejných dat poté vypočítali také drsnost povrchu vrstvy. Obrázek 24 a Obrázek 25 nám ukazuje, že závislost těchto veličin s dobou mletí exponenciálně klesá.

Tabulka 5: Vypočtené tloušťky vrstev

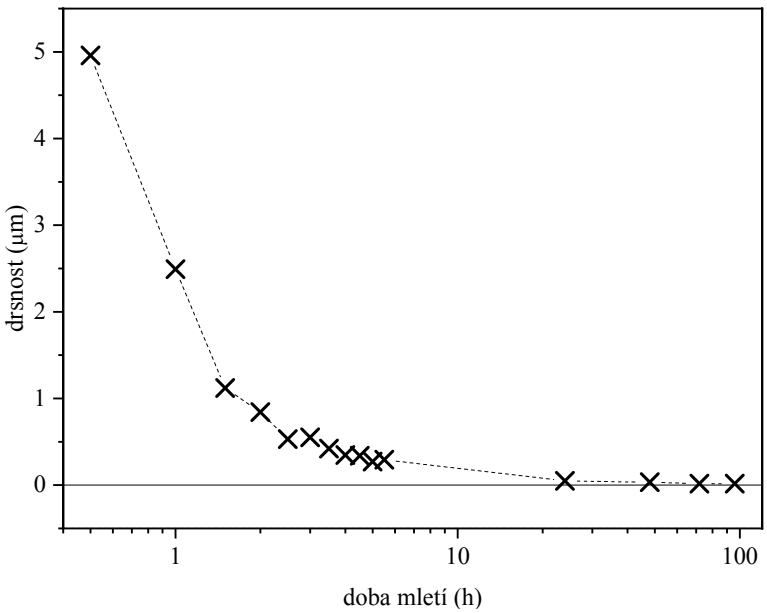
doba mletí (h)	tloušťka (μm)
0,5	6,004
1,0	2,687
1,5	1,910
2,0	1,336
2,5	1,040
3,0	1,330
3,5	1,042
4,0	1,115
4,5	0,702
5,0	1,046
5,5	1,051
24,0	0,587
48,0	0,217
72,0	0,206
96,0	0,277



Obrázek 24: Závislost tloušťky na době mletí

Tabulka 6: Vypočtená drsnost vrstev

doba mletí (h)	drsnost
0,5	4,9587
1,0	2,4912
1,5	1,1194
2,0	0,8411
2,5	0,5304
3,0	0,5496
3,5	0,4203
4,0	0,3464
4,5	0,3369
5,0	0,2697
5,5	0,2924
24,0	0,0472
48,0	0,0332
72,0	0,0162
96,0	0,0159



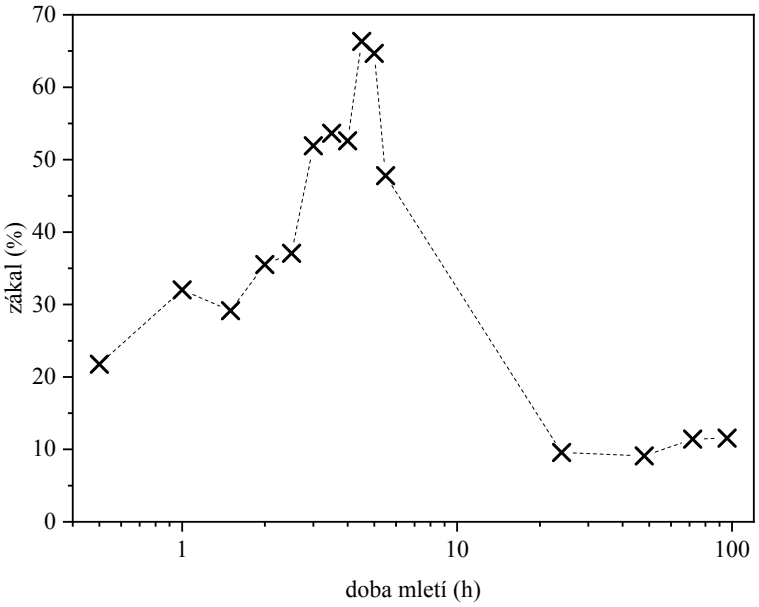
Obrázek 25: Závislost RMS drsnosti na době mletí

4.2 Výsledky z měření zákalu

Z měření zákalu vrstev lze vidět, že vrstvy mleté do 2,5 hodin ještě plně kompaktní a můžeme pozorovat, že zákal od 0,5 hodin roste s dobou semletí až do doby mletí 5 hodin. Vrstvy mleté 4,5 a 5 hodin se jeví jako nejvíce rozptylující viditelné záření. Poté s dobou mletí dochází k snižování tloušťky vrstev a vrstvy se stávají více transparentními, viz Obrázek 26. Tento jev potvrzuje i Obrázek 13, kde jej můžeme pozorovat i okem. Zákal se jeví jako rychlá a jednoduchá analýza k zjištění kvality vrstev.

Tabulka 7: Výsledné hodnoty zákalu vrstev

doba mletí (h)	zákal (%)
0,5	21,8
1,0	32,0
1,5	29,1
2,0	35,5
2,5	37,1
3,0	51,9
3,5	53,6
4,0	52,6
4,5	66,3
5,0	64,7
5,5	47,8
24,0	9,6
48,0	9,1
72,0	11,4
96,0	11,5



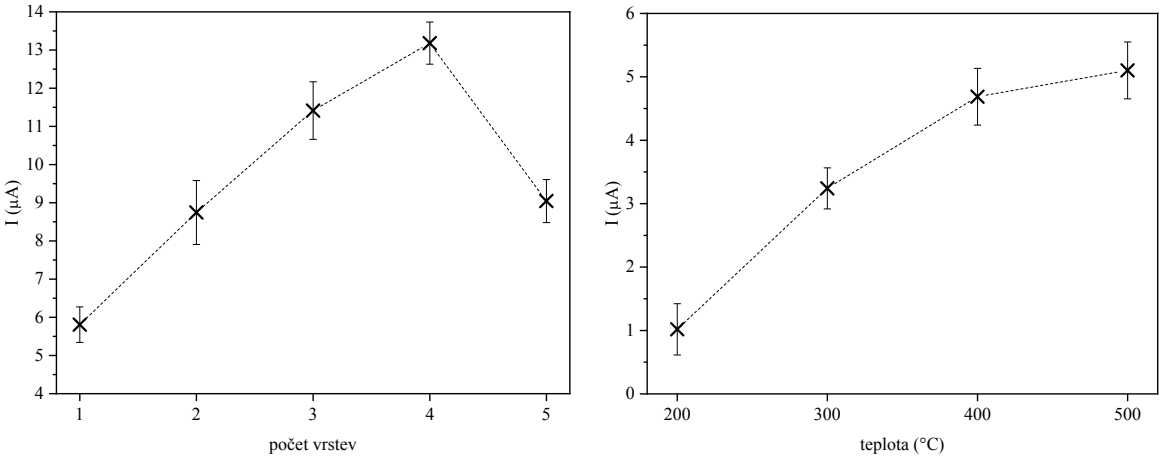
Obrázek 26: Závislost zákalu vrstev na době mletí

4.3 Výsledky elektrofotokatalytické aktivity vrstev

U zkoumání elektrofotokatalytické aktivity jsme sledovali její závislost na době mletí, teplotě opracování (při jedné nanesené vrstvě) a počtu nanesených vrstev. Pro sledování fotoproudu vrstev v závislosti na teplotě a počtu vrstev jsme použili disperzi mletou 96 hodin, abychom předešli případným problémům při nanášení těchto vrstev při inkjetovém tisku. Výsledné hodnoty nám ukazuje Tabulka 8. Co se týká počtu nanesený vrstev, jako nejefektivnější pro převod energie záření na energii elektrickou, se jeví systém tvořený čtyřmi vrstvami. S teplotou úpravy fotoproud roste, nicméně zde jsme omezeni teplotní odolností substrátu. Oba tyto trendy nám ukazuje Obrázek 27.

Tabulka 8: Hodnoty fotoproudů pro nanesený počet vrstev a teploty úpravy jedné vrstvy

počet vrstev	I (μA)	ΔI (μA)		teplota (°C)	I (μA)	ΔI (μA)
1	5,8	0,5				
2	8,7	0,8		200	1,0	0,4
3	11,4	0,8		300	3,2	0,3
4	13,2	0,6		400	4,7	0,4
5	9,0	0,6		500	5,1	0,4

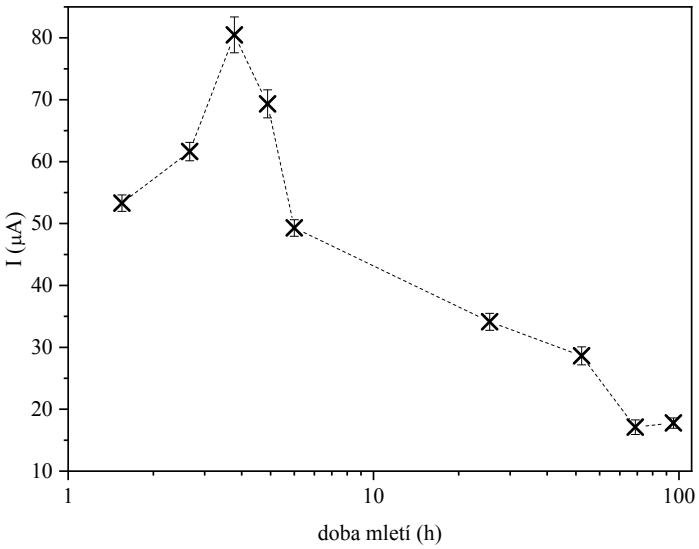


Obrázek 27: Graf závislost fotoproudu na počtu vrstev a graf závislosti fotoproudu na teplotě úpravy vrstvy

Pro sledování závislosti fotoproudu na době mletí jsme vybrali vzorky vrstev připravené z disperzí s dobou mletí 1,5 až 5,5 hodiny s krokem 1 hodina a 24 až 96 hodin s krokem 24 hodin. Nejvyšší hodnotu fotoproudu jsme naměřili u vzorku mletého 3,5 hodin, viz Tabulka 9. Trend závislosti nám ukazuje Obrázek 28, kde můžeme pozorovat charakter chování vrstev, tedy od počátku mletí hodnoty fotoproudu rostou a poté dosáhnou svého maxima a postupně klesají dolů.

Tabulka 9: Hodnoty fotoproudů pro různou dobu mletí

doba mletí (h)	I (μA)	ΔI (μA)
1,5	53,3	1,3
2,5	61,6	1,5
3,5	80,5	2,9
4,5	69,3	2,3
5,5	49,3	1,3
24,0	34,1	1,4
48,0	28,6	1,5
72,0	17,1	1,2
96,0	17,8	0,8



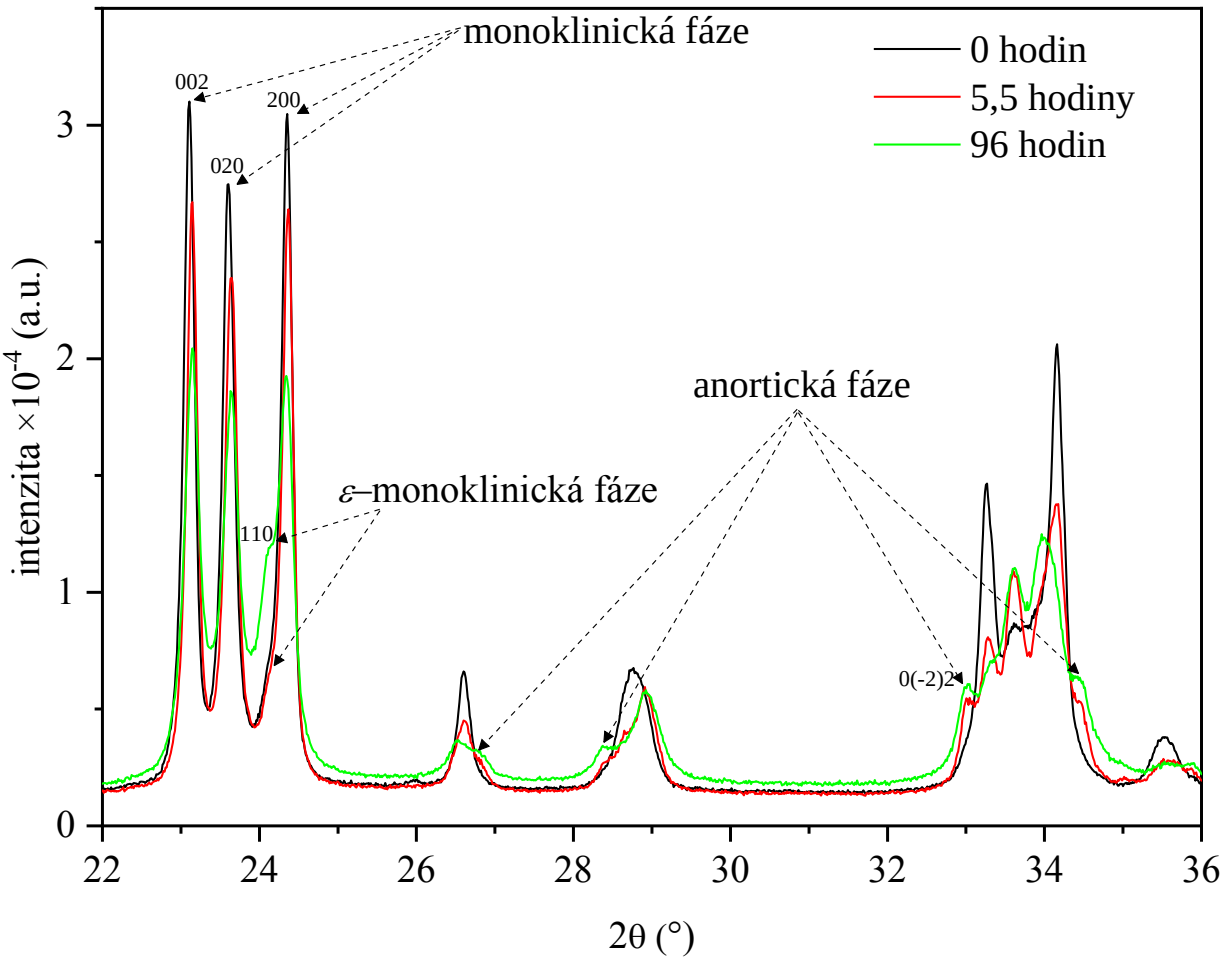
Obrázek 28: Graf závislosti fotoproudu na době mletí

4.4 Výsledky z XRD

Tyto výsledky nám potvrdili, že opravdu dochází k mletí WO_3. To nám ukazuje jak Tabulka 10, kde můžeme sledovat měnící se velikost krystalitů pro zvolené charakteristické roviny a také změnu v hmotnostním zastoupení krystalických fází WO_3, tak Obrázek 29 kde vidíme klesající intenzitu difrakčních maxim, růst jejich položířky a objevující se nová difrakční maxima. Jelikož jsme do našich spekter fitovali spektra z knihoven a poté je ručně upravovali, chyba stanovení se u velikosti krystalitů pohybuje kolem 10 Å a u hmotnostního zastoupení kolem 10 hm.%. U ručního fitování tvoří největší chybu fakt, že se difrakční maxima krystalických fází WO_3 překrývají. Pro difrakční maximum roviny 002 se nám velikost krystalitů mění až po 96 hodinách mletí. Pro vzorky mleté 0 a 5,5 hodiny je hmotnostní zastoupení tvořeno převážně monoklinickou resp. monoklinickou a anortickou a difrakční maxima se tedy mohou překrývat, proto změnu velikosti můžeme pozorovat až u vzorku mletého 96 hodin. Pro rovinu 020 velikost krystalitů klesá s dobou semletí, jelikož difrakční maximum je pro všechny uvažované fáze charakteristické. U roviny 110 můžeme pozorovat, že velikost krystalitů v čase mletí 96 hodin je pro tento vzorek nejvyšší, jelikož toto difrakční maximum je charakteristické pro ε—monoklinickou fázi, což značí i hmotnostní přírůstek zastoupení této fáze. Nejlépe tento jev ukazuje Obrázek 29, kde můžeme vidět zvýšenou intenzitu tohoto difrakčního maxima. U roviny 200 se jedná o stejnou situaci jako pro rovinu 002. Na základě těchto dat můžeme konstatovat, že během mletí opravdu dochází ke zmenšování velikosti krystalitů, ale také se mění fázové složení WO_3, což může být způsobeno vznikem např. tepelné energie při mletí a tento jev bychom mohli částečně eliminovat např. chlazením nádoby pro mletí (kádinky).

Tabulka 10: Naměřené velikosti krystalitů pro dané difrakční linie a procentuální zastoupení fitovaných XRD spekter

doba mletí (h)	Millerovy indexy rovin				Semikvantitativní zastoupení jednotlivých krystalických fází (hm. %)		
	002	020	110	200			
	velikost krystalitů (Å)				monok.	anort.	ε—mono.
0	740,5	635,8	244,5	944,1	91	0	9
5,5	750,5	583,5	221,3	961,4	48	42	10
96,0	413,1	329,2	251,9	526,4	28	50	22

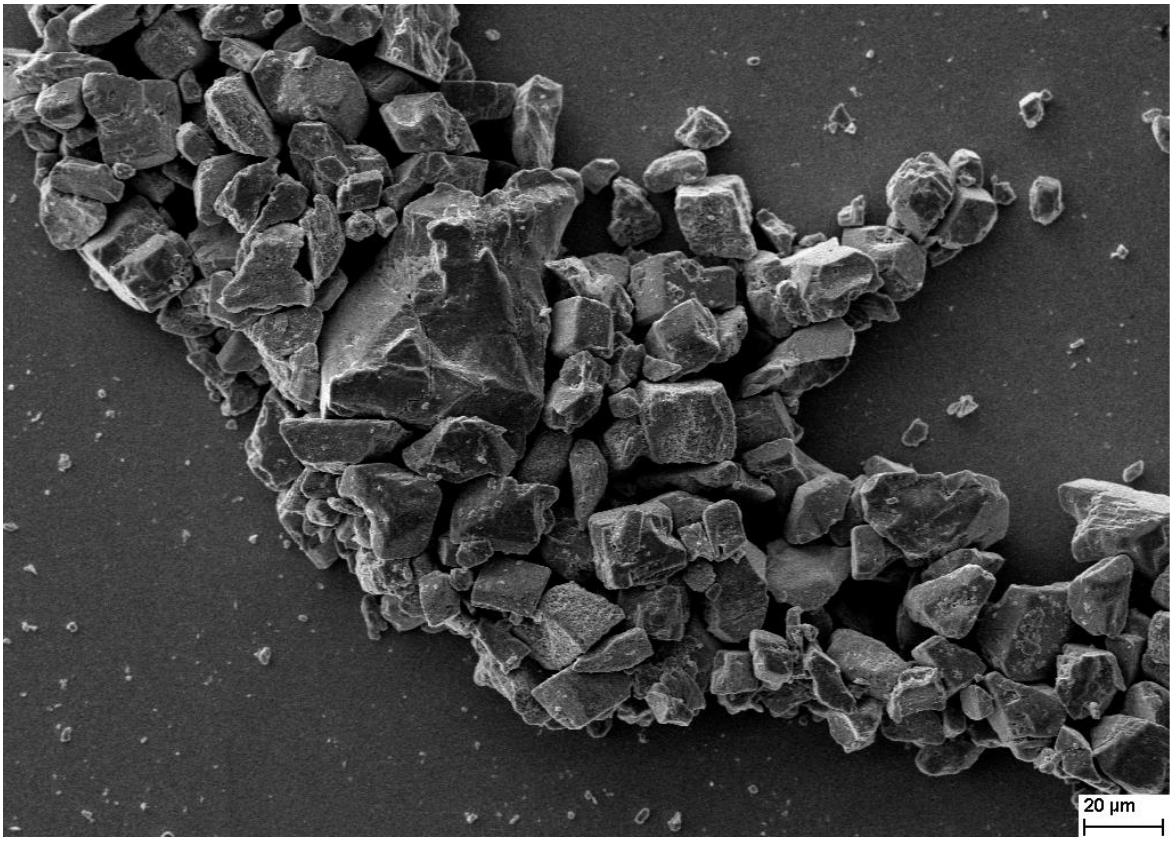


Obrázek 29: XRD spektra sušin WO_3 mletých 0; 5,5 a 96 hodin

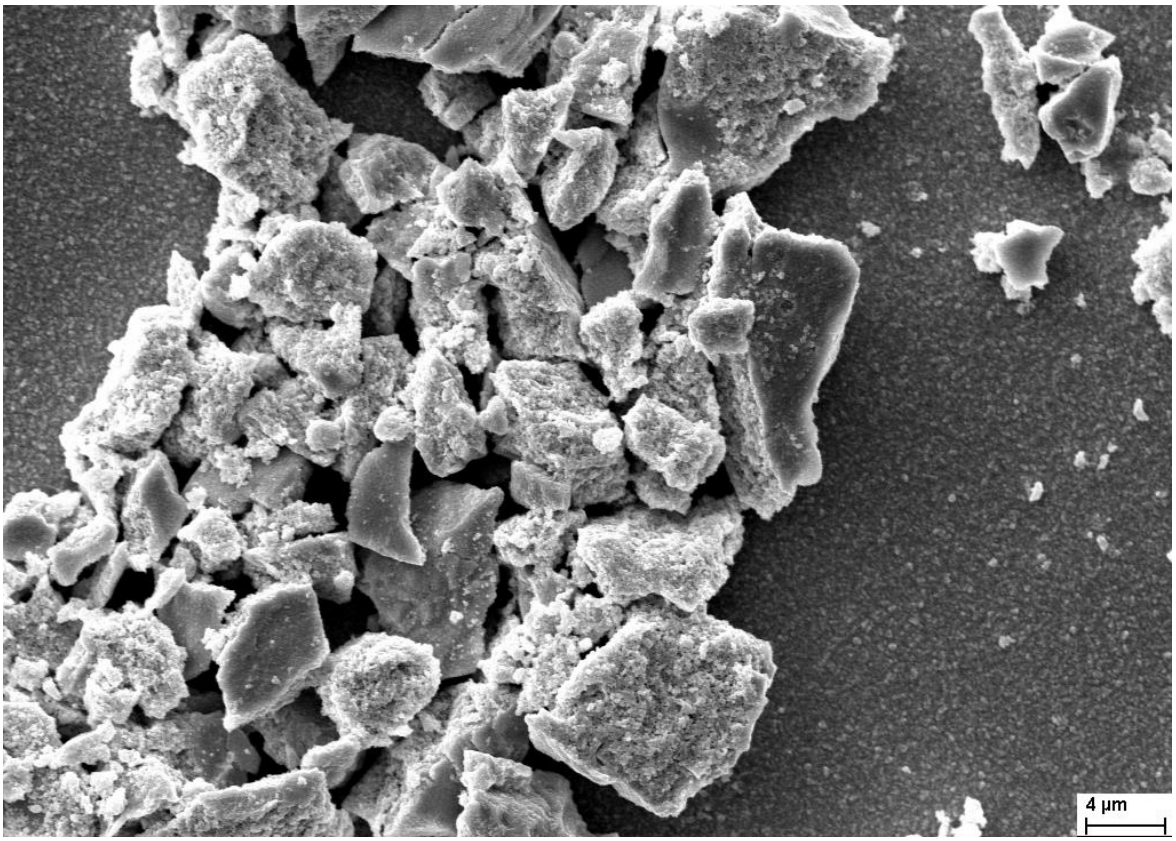
4.5 Výsledky ze SEM

Snímky ze SEM nám potvrdily, že jsme opravdu mleli částice WO_3 a potvrzuje také výsledky z profilometie. Obrázek 30 nám ukazuje, že výchozí prášek obsahoval hlavně částice o velikosti 20 µm. Vyskytují se zde ale menší i větší části a lze tedy konstatovat, že výchozí prášek byl značně polydisperzní. Po půl hodině mletí se nám podařilo prášek rozemlít na velikost částic kolem 4–7 µm, viz Obrázek 31. S rostoucí dobou mletí jsou vrstvy tvořeny stále menšími částicemi, až se dostaneme na částice, jejichž velikost je v řádu nm, viz Obrázek 35. Podařilo se nám tedy připravit nanočástice WO_3. Při zkoumání systémů s různým počtem nanesených vrstev můžeme vidět, že celý substrát není pokrytý částicemi a můžeme zde vidět i ITO vrstvu substrátu ve formě válečků, viz Obrázek 36.

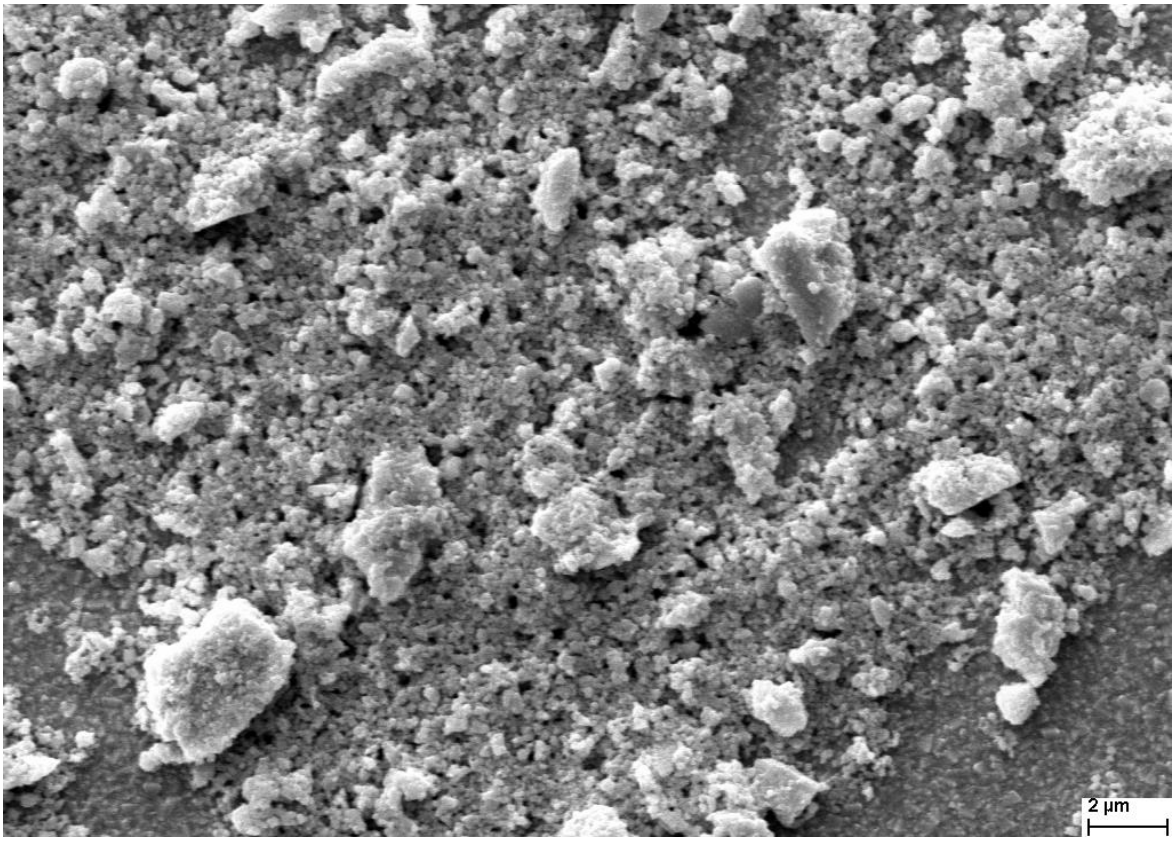
S rostoucím počtem nanesených vrstev se tyto částice na snímcích neobjevují a substrát je tedy celý pokrytý vrstvou WO_3.



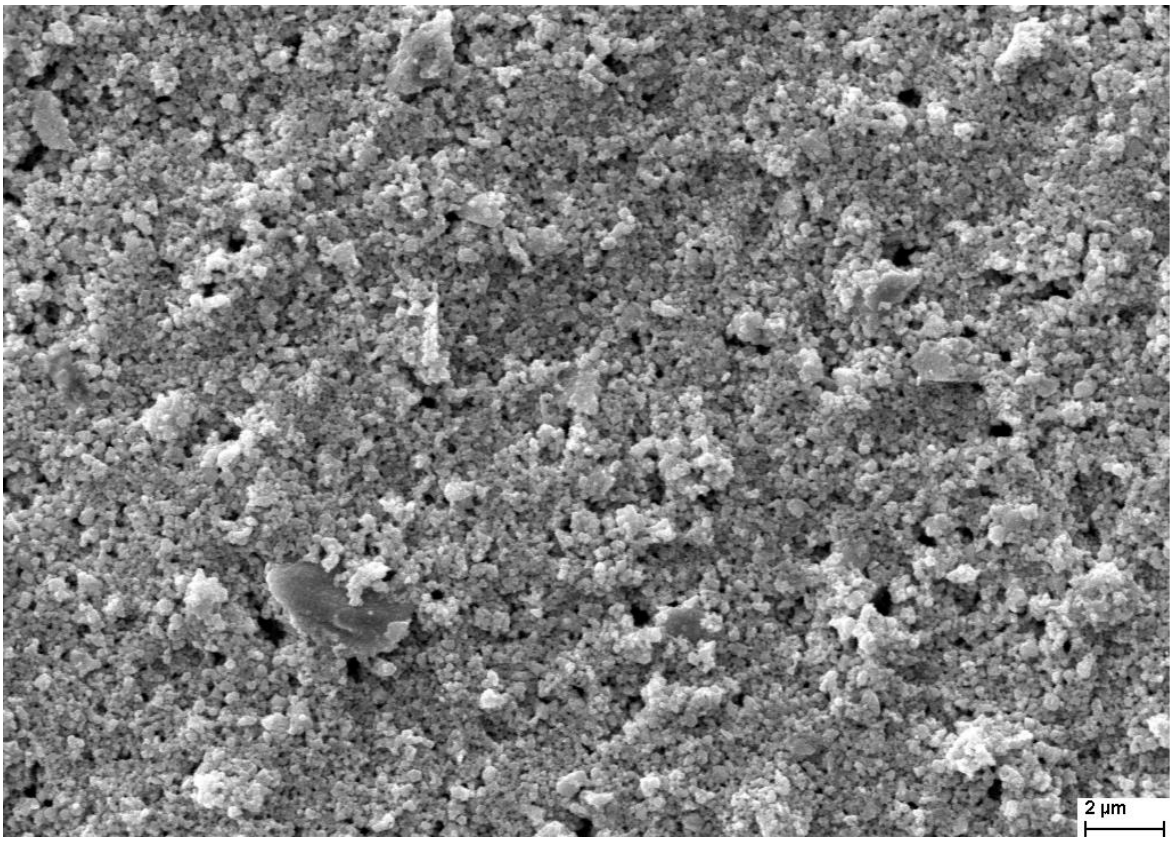
Obrázek 30: SEM snímek pro nemletý vzorek; přiblíženo 1000×



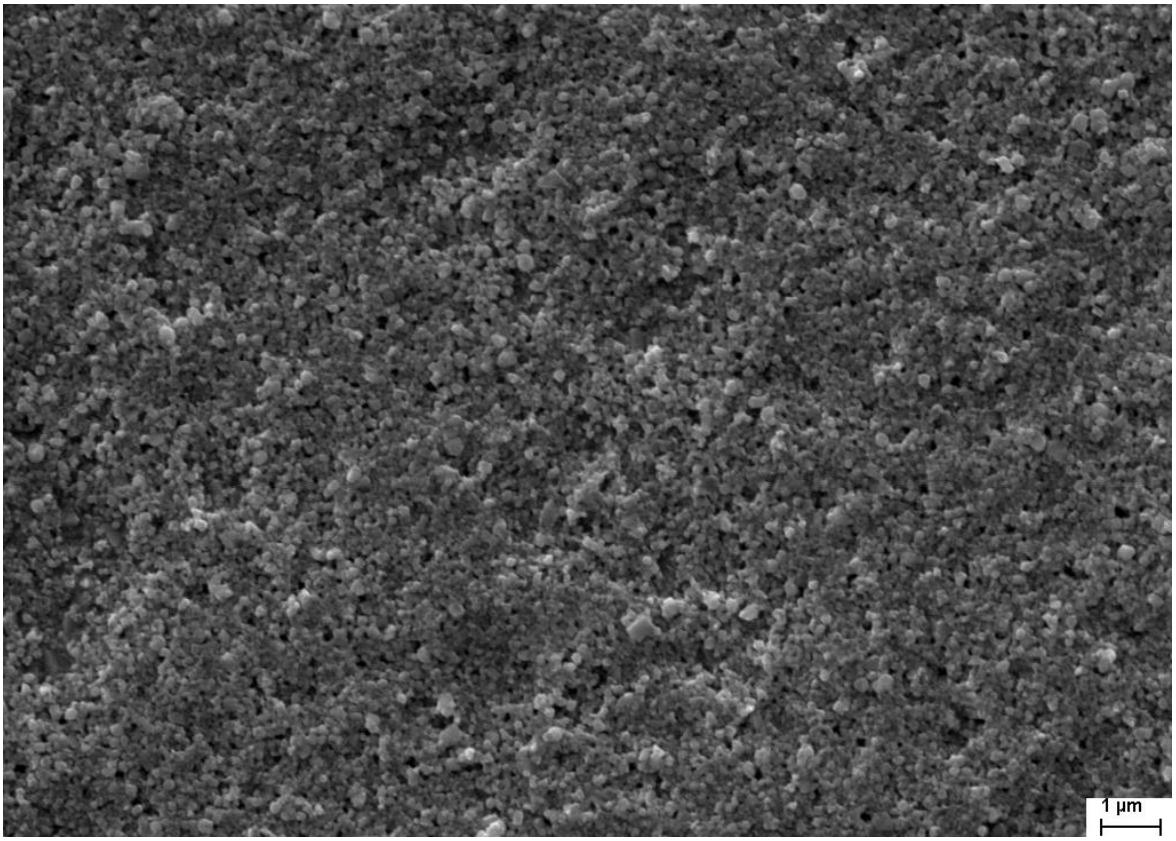
Obrázek 31: SEM snímek pro vzorek mletý 0,5 hodiny; přiblíženo 5000×



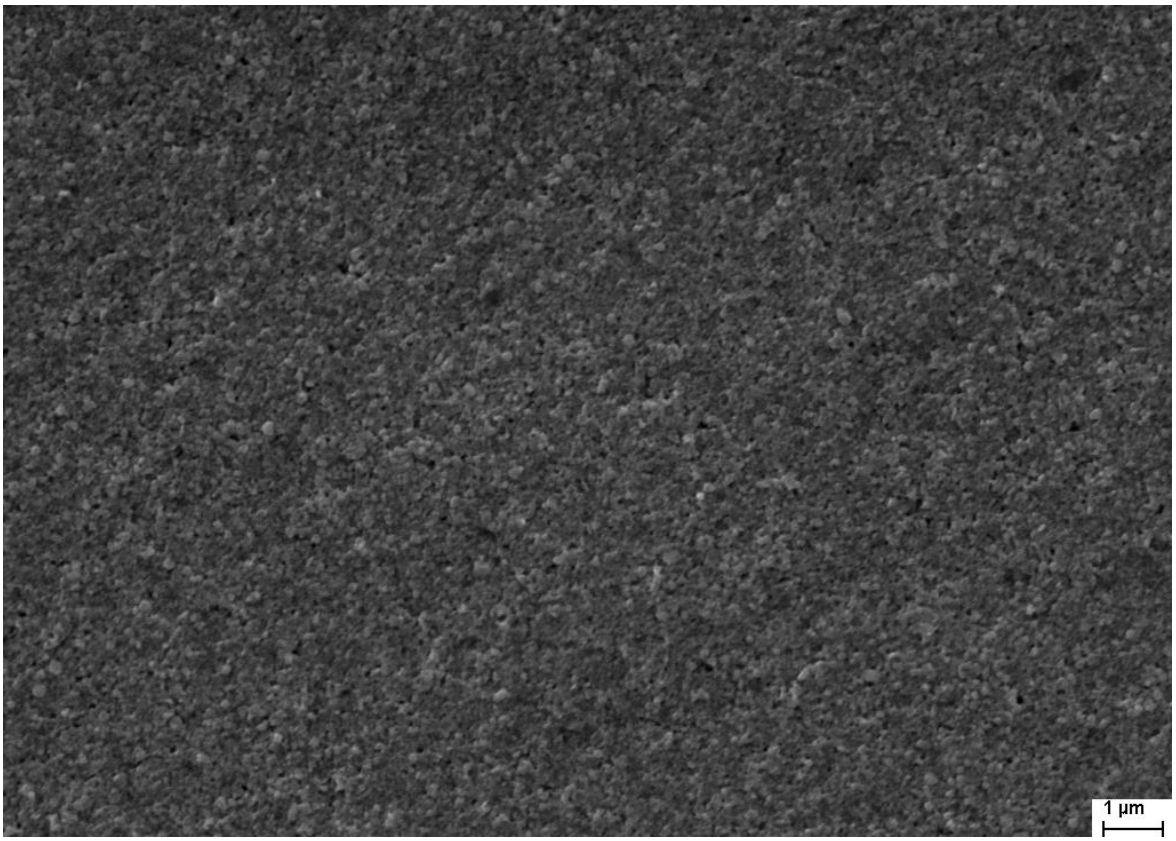
Obrázek 32: SEM snímek pro vzorek mletý 3,5 hodiny; přiblíženo 10 000×



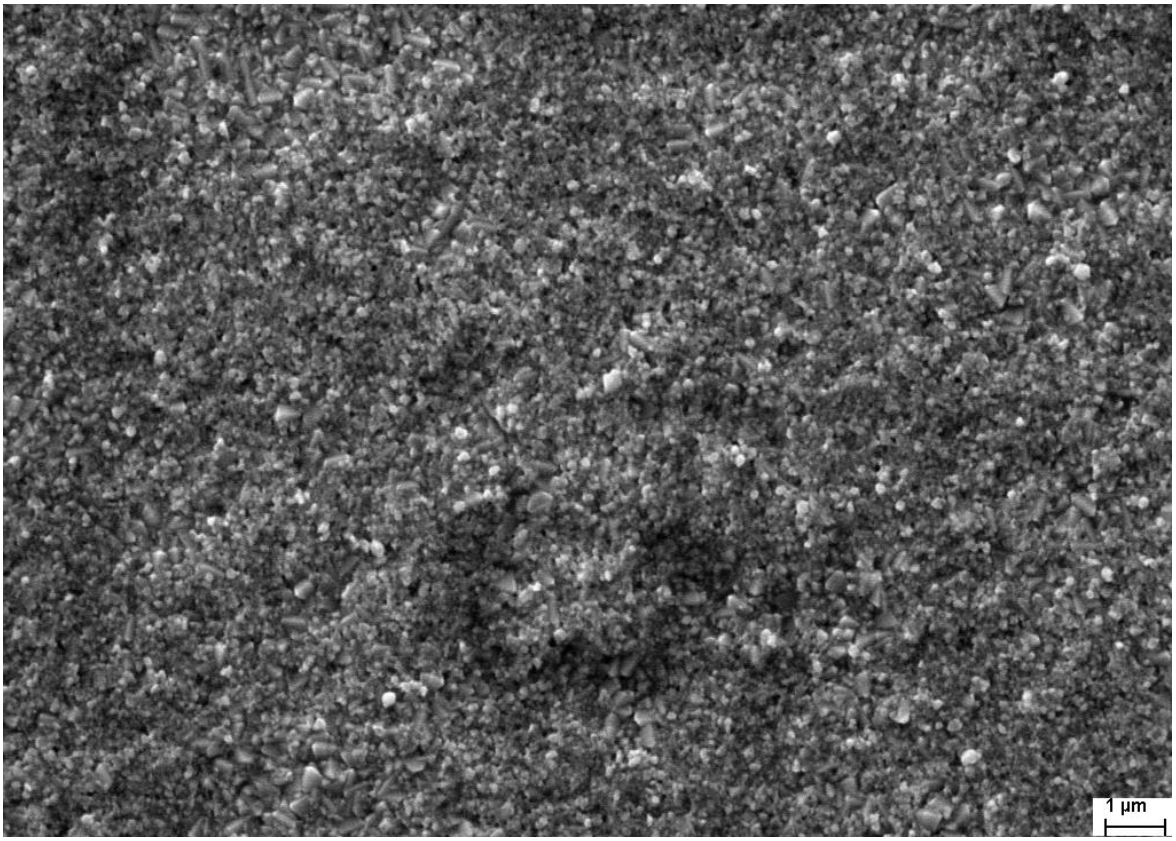
Obrázek 33: SEM snímek pro vzorek mletý 5,5 hodiny; přiblíženo 15 000×



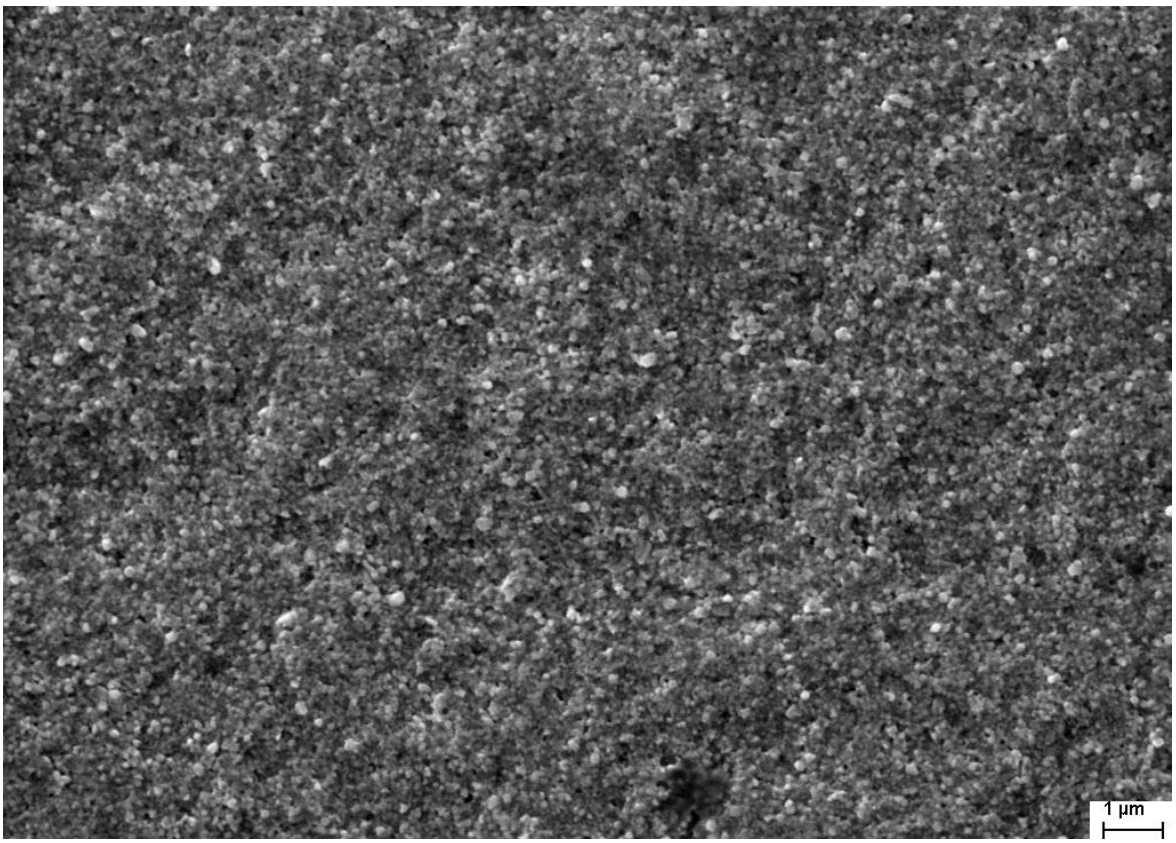
Obrázek 34: SEM snímek pro vzorek mletý 48 hodin; přiblíženo 15 000×



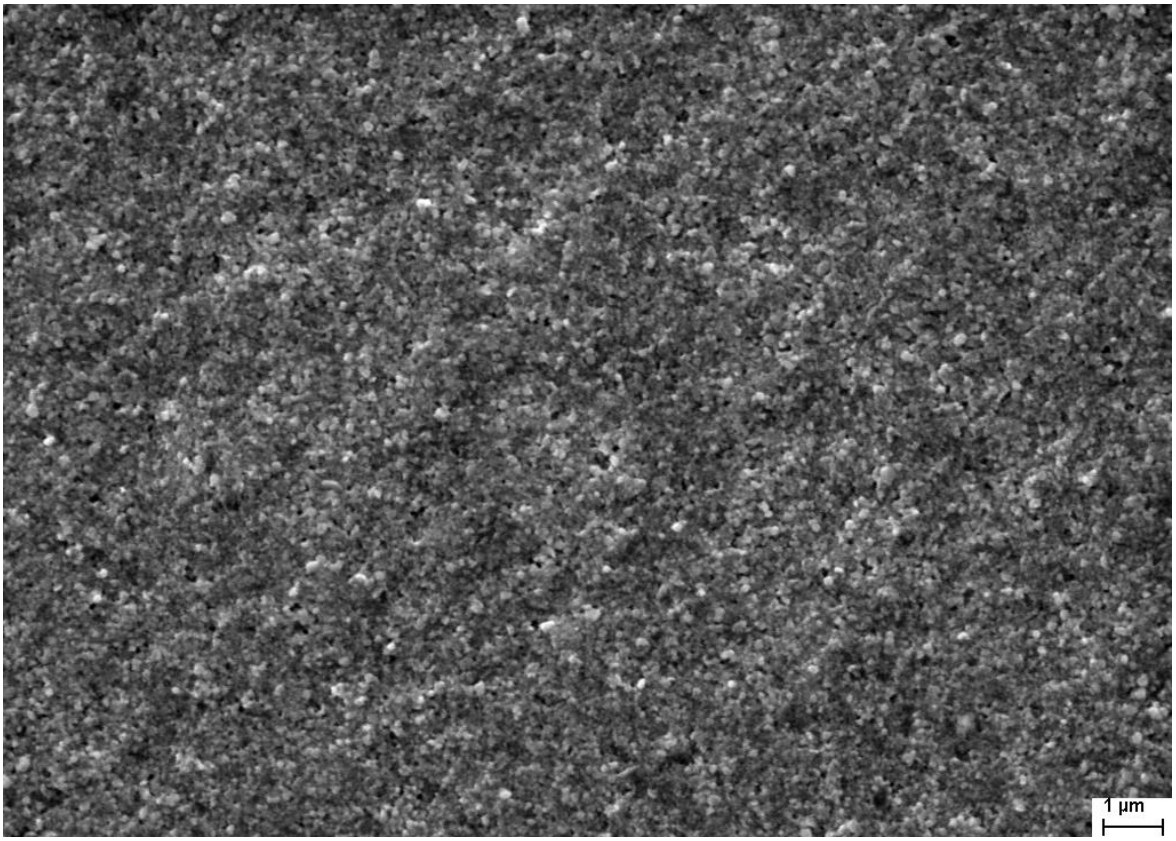
Obrázek 35: SEM snímek pro vzorek mletý 96 hodin; přiblíženo 15 000×



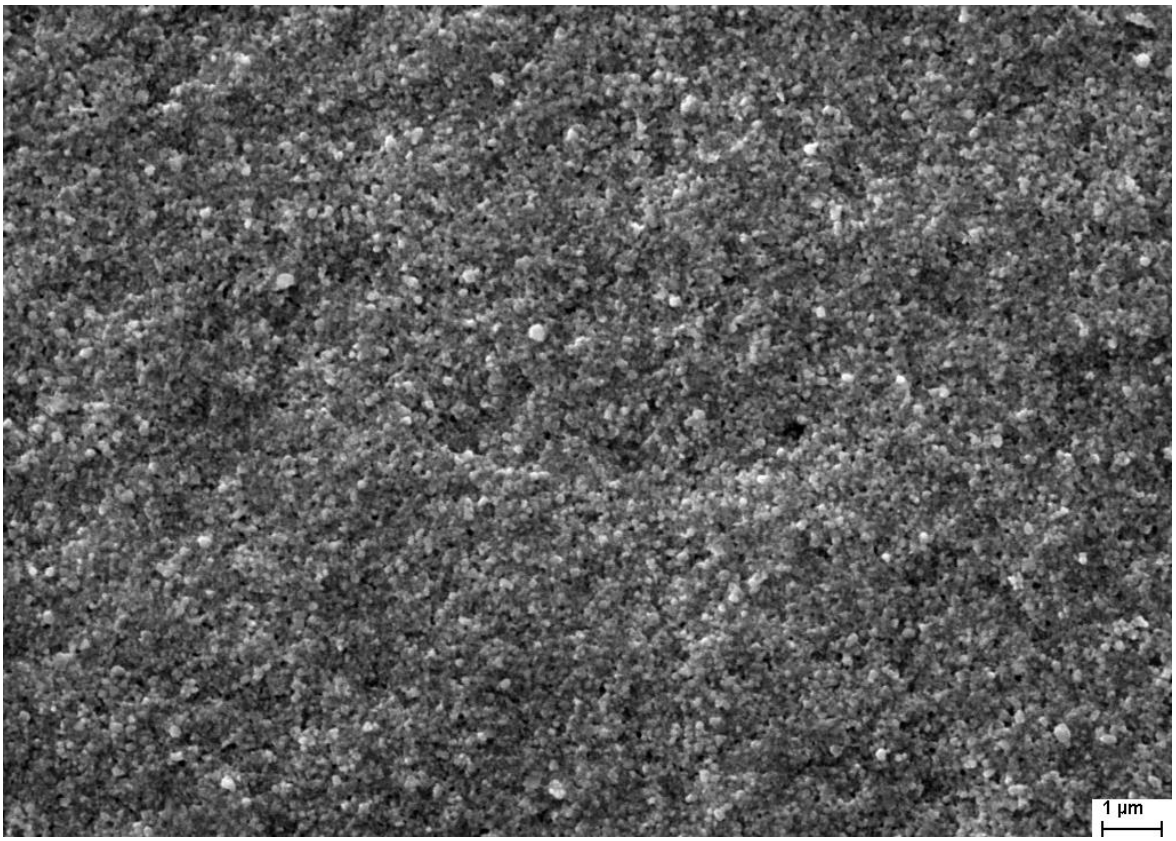
Obrázek 36: SEM snímek pro jednu nanesenou vrstvu; přiblíženo 15 000×



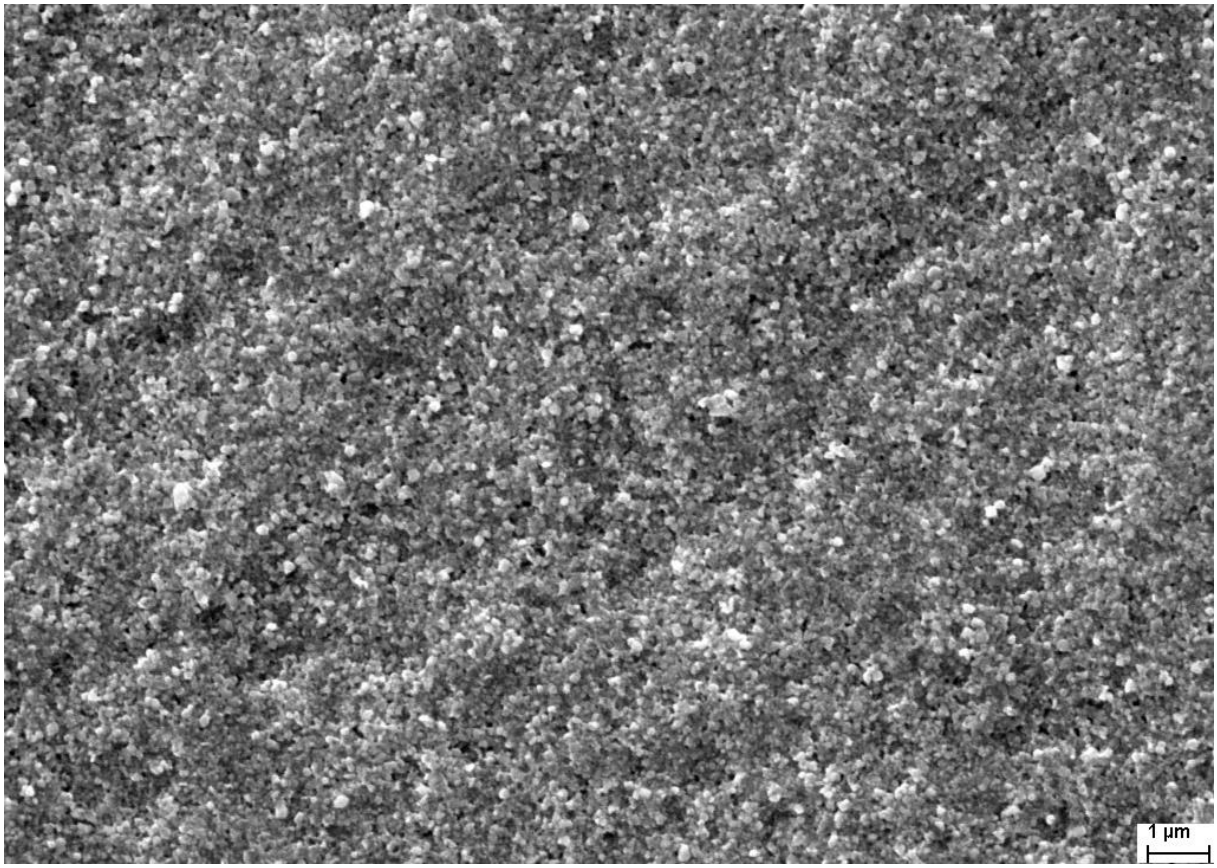
Obrázek 37: SEM snímek pro dvě nanesené vrstvy; přiblíženo 15 000×



Obrázek 38: SEM snímek pro tři nanesené vrstvy



Obrázek 39: SEM snímek pro čtyři nanesené vrstvy; přiblíženo 15 000×



Obrázek 40: SEM snímek pro pět nanesených vrstev; přiblíženo 15 000×

5 ZÁVĚR

V této práci se nám podařilo připravit disperze, ze kterých je možné tvořit tenké vrstvy WO_3 pomocí metody rotačního lití a inkjetového tisku. Morfologické vlastnosti vrstev jsme zkoumali pomocí profilometrie. Výsledky z profilometrie nám ukázaly, že už po 0,5 hodině mletí se dá hovořit o tvorbě vrstev z výchozího prášku. Do doby 2 hodin mletí dochází k prudkému poklesu tloušťky vrstev. Poté se tloušťka začíná ustalovat a mění se hlavně kompaktnost vrstev. Po 24 hodinách mletí klesne tloušťka vrstev na polovinu a po dalších 24 hodinách znovu na polovinu. Od tohoto času 48 hodin mletí se už tloušťka vrstev nemění, ale s dalšími 24 hodinami mletí se mění její drsnost. Tím se dostáváme k času 72 hodin mletí, po kterém už nelze další výrazné změny v morfologii vrstev pozorovat. Chtěli bychom tímto způsobem mletí tvořit vrstvy v řádech 100 nm, dobu mletí bychom měli směřovat do rozmezí 24–72 hodin.

Naměřené hodnoty zákalu vykazují určitý trend a dle něj by bylo možno rychle identifikovat kvalitu vrstev například v průmyslovém měřítku. Elektrofotokatalytickou aktivitu jsme sledovali pomocí chronoamperometrie. Tyto výsledky nám ukázaly, že systémy tvořené čtyřmi vrstvami z disperzí mletých 96 hodin generují nejvyšší fotoproudy. Na disperzích mletých 96 hodin jsme měřili závislost generovaného fotoproudu na teplotě úpravy vrstvy. Ukázalo se, že s rostoucí teplotou roste i generovaný fotoproud. Při zkoumání generovaného fotoproudu se ukázalo, že generovaný proud nejprve stoupá, pak dosáhne svého maxima a poté začne s dobou semletí klesat. Maximum tohoto fotoproudu jsme naměřili v čase mletí 3,5 hodiny. Na základě toho se můžeme domnívat, že největší specifický povrch mají vrstvy tvořené z disperzí okolo doby 3 hodin mletí. Nicméně toto tvrzení by bylo potřeba ještě podložit dalšími měřeními. Tato diskuze nás přivádí k výsledkům z XRD. Zde jsme zjistili, že během mletí se mění krystalická fáze WO_3. I tento faktor může mít vliv na diskutované naměřené hodnoty generovaného fotoproudu v závislosti na době mletí. Hlavním poznatkem pro nás u této metody ovšem bylo, že opravdu rozbíjíme částice nikoliv jejich shluky. Snímky ze SEM nám i vizuálně potvrzují, že opravdu docházelo k mletí a také potvrzují naměřené morfologické vlastnosti.

Hlavní přínos této práce lze nalézt v ekonomicky nenáročné metodě přípravy tenkých vrstev WO_3. Toto *know-how* by mohlo výrazně snížit vstupní náklady při realizaci těchto vrstev. Získané výsledky nám také otevírají nové výzkumné otázky v oblasti kulového mletí WO_3.

6 ZDROJE

[1] *Mineral website* [online]. USA: David Barthelmy, 1997 [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: webmineral.com

[2] *Chromic Phenomena: technological application of colour chemistry*. Holcombe: Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN 978-1-78262-815-6.

[3] ZHENG, Haidong, Jian OU, Michael STRANO, Richard KANER, Arnan MITCHELL a Kourosh KALANTAR-ZADEH. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*. 2011, **21**(12), 2175-2196. DOI: 10.1002/adfm.201002477. ISSN 1616301X. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201002477

[4] HASSAN, Muhammad, Yaping ZHAO a Bing XIE. Employing TiO 2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **285**, 264-275. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.093. ISSN 13858947. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715013649

[5] GAYA, Umar a Abdul ABDULLAH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008, **9**(1), 1-12. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003. ISSN 13895567. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556708000300

[6] KOPECKÝ, Dušan. Spin Coating. In: *Https://ufmt.vscht.cz* [online]. [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected

[7] DZIK, Petr a Michal VESELÝ. Materiálový tisk nebo 3D tisk?. *Wood, Pulp & Paper Polygrafia Academica 2014*. 1. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, 2014, s. 46-50. ISBN 978-80-89597-16-1.

[8] *Three-dimensional surface topography*. 2nd ed. London: Penton Press, 2000. ISBN 978-1-85718-026-8.

[9] BENNETT, Jean a Lars MATTSSON. *Introduction to surface roughness and scattering*. 2d ed. Washington, D.C.: Optical Society of America, 1999. ISBN 978-1557526090.

[10] PALMER, James a Barbara GRANT. *The art of radiometry*. Bellingham, Wash.: SPIE Press, 2010. ISBN 978-0-8194-7245-8.

[11] PADERA, Frank. *Haze Measurements Using An Integrating Sphere* [online]. [cit. 2018-05-11]. Dostupné z: http://pe.taylorjl.net/PE_Blog/?p=183

[12] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.

[13] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.

[14] BADGER, Walter a Julius BANCHERO. *Introduction to Chemical Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1955, 753 s.

[15] LUDVÍK, Miloslav, Oldřich HOLEČEK, Milan JAHODA a Lenka SCHREIBEROVÁ. *Laboratorní cvičení z chemického inženýrství*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 80-708-0404-1.

[16] SEDLÁČKOVÁ, Věra a Pavel SEDLÁČEK. *Přípravné procesy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0582-0.

[17] KLIKA, Zdeněk, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ. *Strukturní a texturní analýza*. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3341-5.

[18] VŠIANSKÝ, Dalibor. *Stanovení velikosti krystalitů - metodika a aplikace v praxi*. , 9.

[19] JENKINS, R. a R. SNYDER. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. *Willey InterScience*. N.Y.: Jonh Willey&Sons Ltd., 1996, (403).

[20] REICHELT, Rudolf, Peter HAWKES a John H. SPENCE. Scanning Electron Microscopy. *Science of Microscopy* [online]. New York: NY: Springer New York, 2007, , 133-272 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1007/978-0-387-49762-4_3. ISSN 978-0-387-25296-4.

[21] Microscopy. *Canadian centre for welding + joining* [online]. Kanada: CCWJ, 2012 [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/

[22] ZHAO, Qi, Yasi FANG, Ke QIAO, Wei WEI, Yongji YAO a Yanfeng GAO. Printing of WO3/ITO nanocomposite electrochromic smart windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2019, **194**, 95-102 [cit. 2019-12-08]. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.02.002. ISSN 09270248. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024819300637

[23] JIA, Jinzhi, Xu Dong LIU, Xiaojia LI, Linhong CAO, Meng ZHANG, Botao WU a Xiuwen ZHOU. Effect of residual ions of hydrothermal precursors on the thickness and capacitive properties of WO3 nanoplates. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, **823** [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153715. ISSN 09258388. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820300785

[24] 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. 2020-05-1]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228175. ISSN 03787753. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877532030478X

[25] ZHANG, Tao, Maggie PAULOSE, Ram NEUPANE, Lilly A. SCHAFFER, Dhan B. RANA, Jinzhan SU, Liejin GUO a Oomman K. VARGHESE. Nanoporous WO3 films synthesized by tuning anodization conditions for photoelectrochemical water oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2020, **1**(209), 1-10 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110472. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024820300787?via%3Dihub

[26] DRMOSH, Q.A., Yousif Ahmed Al WAJIH, Reema AL-RAMMAH, Mohammad QAMAR a Z.H. YAMANI. Surface-engineered WO3 thin films for efficient NO2 sensing. *Applied Surface Science* [online]. 2020, **517** [cit. 2020-05-17]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146235. ISSN 01694332. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433220309910

[27] SAŇÁK, Tomáš. *Vliv morfologických vlastností oxidu titaničitého na fyzikálněchemické vlastnosti fotokatalytických povlaků*. Brno, 2018.. Bakálářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Petr Dzik.

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Ag/AgCl	Argento-chloridová
DMSO	Dimethyl sulfoxid
FTO	Oxid ciničitý dopovaný fluorem
H_2	Vodík
H2O	Voda
HCl	Kyselina chlorovodíková
$HClO_4$	Kyselina chloristá
I	Proud
ITO	Oxid ciničitý dopovaný indiem
N_2	Dusík
$Na_2WO_4•H_2O$	Wolframan sodný dihydrát
NaCl	Chlorid sodný
$NaWO_3$	*Sodium tungsten bronze*
NO_2	Oxid dusičitý
O_2	Kyslík
ot./min	Otáčky za minutu
ppb	*Parts per bilion;* částic na 1 miliardu
Pt	Platina
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
TiO_2	Oxid titaničitý
UV–A	Ultrafialové záření
VIS	Viditelné spektrum
W	Wolfram
WO_3	Oxid wolframový
XRD	Rentgenová strukturní analýza
ZnO	Oxid zinečnatý